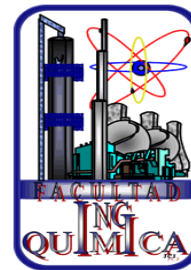




BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA

TEMA:

**EFFECTO DE LA RETICULACIÓN QUÍMICA DE MEMBRANAS
DE 6FDA-6FPA SOBRE LA PERMEABILIDAD A GASES DE
ALTO VALOR INDUSTRIAL**

PRESENTA:

Maribel López Badillo

PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA

ASESOR DE TESIS:

Dr. José Alberto Galicia Aguilar

CO-ASESOR DE TESIS:

M.C. Juana Deisy Santamaría Juárez

H. PUEBLA DE ZARAGOZA A 26 DE NOVIEMBRE DE 2015.

Expreso mi sincero agradecimiento a las instituciones y personas que fueron importantes en el logro de este trabajo:

A la Facultad de Ingeniería Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, por permitirme ampliar mi preparación profesional

Al CONACYT por el financiamiento otorgado mediante la beca 21109 del proyecto CB2012-179709 “Modificación de membranas a base de poliimidas para la separación de gases”.

Al Dr. José Alberto Galicia Aguilar, por la oportunidad de unirme a su grupo de investigación y la posibilidad de realizar esta tesis de grado bajo su dirección. Por su apoyo y por su confianza en mis competencias y aptitudes para lograr el desarrollo y conclusión de este trabajo. Por guiar mi trabajo con aportes invaluable y a mi formación como investigadora.

Al Dr. Salvador López Morales del Instituto de Materiales de la UNAM por su apoyo en la caracterización de las muestras mediante GPC.

A los revisores de este trabajo, la Dra. Mayra Ruiz Reyes, el Dr. Jenaro Varela Caselis y a la M.C. Juana Deisy Santamaría Juárez por sus aportaciones al revisar este trabajo.

DEDICATORIAS

La dedicatoria y los agradecimientos más especiales son para mis hijos, Jorge Luis y Jaime Iván, por su cariño, la comprensión, la paciencia y el apoyo que recibo de su parte día a día.

A mis padres y hermanos, por no olvidar que soy parte de la familia, por su protección y su cariño.

A José Alberto Galicia Aguilar por ser el amigo incondicional de toda la vida, por su protección personal y profesional, su motivación y confianza.

A Deisy Santamaría Juárez, por todo su auxilio profesional y compañía durante los últimos tres años.

A TODOS mis compañeros de laboratorio, a los que están y a los que pasaron dejando huella, hicieron muy agradable mi estancia en el laboratorio. En especial a Gabriel Hernández Rodríguez por sus aportaciones y su ayuda incondicional.

A Anahí Gonzales López, Carolina Osnaya Gamboa, Fernando del Valle, Mariana López Ortega y Montserrat González Limón por su amistad, su apoyo y su compañerismo. (Están en orden alfabético por que no pude encontrar orden de importancia).

ÍNDICE

RESUMEN	I
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	II
JUSTIFICACIÓN.....	IV
OBJETIVOS.....	V
CAPÍTULO I MARCO TEÓRICO	7
1.1 FUNDAMENTO TEÓRICO.....	7
Introducción.....	7
1.1.1 Membranas como medios de separación	9
Temperatura de transición vítrea (Tg).....	11
Fracción de volumen libre	11
1.1.2 Fenómenos de transporte y variables de permeación en membranas densas.....	13
1.1.3 Selectividad de una membrana	16
1.1.4 Envejecimiento físico y plastificación.....	19
1.1.5 Reticulación química.....	20
1.1.6 Cuantificación de la permeabilidad de gas a través de una membrana	21
1.1.7 Caracterización de polímeros y membranas	23
Determinación estructural de poliimidas	23
Temperatura de transición vítrea (Tg).....	24
Determinación del peso molecular	24
1.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	26
1.2.1 Clasificación y selección de los diseños experimentales.....	28
Diseños factoriales.....	29
Diseños de superficie de respuesta	30
1.2.2 Análisis estadístico	31
1.3 ANTECEDENTES	32

CAPÍTULO II METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
2.1 SÍNTESIS DE LA POLIIMIDA 6FDA-6FPA.....	35
2.1.1 Caracterización de la poliimida	36
Determinación estructural de las poliimidias	36
Medición experimental de densidad.....	37
Determinación del peso molecular	37
Determinación de la temperatura de transición vítrea (Tg)	37
2.2 FORMACIÓN Y MODIFICACIÓN DE LAS MEMBRANAS.....	38
2.2.1 Formación de las membranas densas.....	38
2.2.2 Modificación química de las membranas.....	38
2.3 CÁLCULO DE LA FRACCIÓN DE VOLUMEN LIBRE	39
2.4 EVALUACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE LAS MEMBRANAS	40
2.5 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	41
2.5.1 Diseño de experimentos 2^3	43
2.5.2 Diseño de experimentos Box-Behnken para tres factores (BB3).....	44
CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA POLIIMIDA 6FDA-6FPA.....	47
3.2 MODIFICACIÓN DE LAS MEMBRANAS	50
3.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	55
3.3.1 Diseño de experimentos 2^3	55
Evaluación inicial de los datos	55
Análisis estadístico del DOE 2^3	57
Análisis estadístico del DOE 2^3 sin interacción triple de los factores.	57
Gráficos factoriales	60
3.3.2 Diseño de superficie de respuesta BB3.....	62
3.4 EVALUACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LAS MEMBRANAS.....	66
3.4.1 Fracción de volumen libre.....	66
3.4.2 Temperatura de transición vítrea (Tg)	70
3.4.3 Permeabilidad.....	71
3.4.4 Selectividad	74

3.4.5 Permselectividad	75
CONCLUSIONES	79
ANEXO 1	81
BIBIOGRAFÍA.....	84

RESUMEN

En este trabajo se formaron membranas densas a base de poliimidas sintetizadas a partir de 6FDA y 6FPA. El mecanismo de polimerización y las condiciones de síntesis fueron determinadas previamente en el “Laboratorio de Membranas y Materiales Poliméricos” de la Facultad de Ingeniería Química de la BUAP. Las membranas, fueron modificadas mediante reticulación química por inmersión en una solución reticulante. La membrana original y las modificadas, se caracterizaron mediante FTIR-ATR para identificar los grupos funcionales, temperatura de transición vítrea por DSC para determinar la estabilidad térmica.

Se aplicó la metodología de los DOE como un medio simple para correlacionar las condiciones de modificación de las membranas sobre los resultados de la fracción de masa insoluble, propuesta como el grado de reticulación de la poliimida. Se utilizó un DOE 2^3 en la fase exploratoria y un DOE BB3 para determinar la curvatura del modelo al cual se ajustaron los datos. El DOE permitió determinar que los factores que tienen una influencia significativa en el grado de reticulación son el espesor de la membrana y el tiempo de inmersión en solución reticulante.

Las membranas, con diferentes grados de reticulación, en un intervalo de 0.55 a 1 de fracción de masa insoluble, se evaluaron en la permeación a gases. Se usaron gases con diferentes diámetros cinéticos, H_2 (2.89 Å), CO_2 (3.30 Å), N_2 (3.64 Å) y CH_4 (3.80 Å). De esta manera, los gases fueron usados como sondas que permitieron correlacionar la fracción de masa insoluble determinada experimentalmente, con la permeabilidad y la temperatura de transición vítrea de las membranas reticuladas. Adicionalmente, se calcularon las selectividades a los diferentes pares de gases de interés. La membrana 55-03-120 permite separar moléculas de un diámetro cinético pequeño en tanto que la membrana 30-03-10 permite separar gases de un tamaño cinético similar. Finalmente los valores de permselectividad se ubicaron en gráfico del límite superior de Robeson, y se identificaron las membranas que más se acercan a dicho límite.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente en los grandes ciclos de producción de la industria química, se consume hasta el 50% de la energía utilizada sólo para llevar a cabo procesos de separación. Estos procesos generan un alto impacto ambiental. Se piensa que este panorama podría revertirse con el desarrollo científico y tecnológico de nuevos procesos de separación. La tecnología basada en membranas es una opción viable a los procesos tradicionales de separación. Una de sus aplicaciones es la recuperación y purificación de gases de valor industrial. Así, los procesos de separación con membranas se espera puedan competir con las unidades de separación convencionales como por ejemplo: la destilación criogénica, el lavado de gases y los procesos de adsorción. Lo anterior se debe a las ventajas que la tecnología de membranas ofrece, tales como su compacidad, la reducción del impacto al medio ambiente, la reducción de los costos en los procesos de separación y el alto grado de pureza de los productos.

Sin embargo, esta tecnología debe vencer limitantes identificadas con las condiciones de operación, como son los bajos flujos que se pueden tratar, la temperatura que pueden soportar las membranas poliméricas, el tiempo de operación de las membranas antes de sufrir deterioro estructural, principalmente. La reticulación química de las membranas ofrece una opción viable para reducir los efectos de baja resistencia mecánica y térmica de las membranas. Asimismo, la reticulación permite reducir la plastificación de las membranas dado que reduce la absorción de los gases en la estructura de la membrana y permite que éstas puedan operar durante periodos más largos. No obstante que la reticulación es un método de modificación a la estructura de la membrana que es usado desde hace algunos años, las variables involucradas en la reacción son muchas, y para evaluar los efectos de la reticulación es necesario realizar mediciones de permeabilidad. Ante ello, conocer la correlación entre las diferentes variables involucradas en torno a la reticulación química de las membranas es de gran importancia y dado que los experimentos de permeación requeridos para demostrar las mejoras en las membranas son extremadamente costosos en

tiempo y en recursos, tanto materiales como humanos, se propone para su estudio, un diseño de experimentos. La implementación de un de un diseño de experimentos aplicado a las condiciones de formación y reticulación de las membranas es por demás novedosa, debido a que son pocos los trabajos reportados en la literatura de este tipo de estudios. Esta metodología estadística permitió el estudio simultáneo del efecto de diferentes variables sobre la fracción de masa insoluble. El análisis se validó mediante la comparación de la FVL, calculado teóricamente con la permeabilidad de la membrana medida experimentalmente y su temperatura de transición vítrea.

JUSTIFICACIÓN

El estudio de las variables implicadas en la formación de membranas es un tema tratado por muchos autores, quienes reportan el efecto del espesor, de la reticulación química, del tratamiento térmico, entre otros, sobre la permeabilidad de las membranas poliméricas densas para separación de gases. Por ello, es necesario realizar un estudio sistemático, sobre la formación y reticulación de membranas y su efecto en la fracción de masa insoluble. Este estudio, sería demasiado largo y costoso para desarrollar, por lo que es necesario hacer un planteamiento correcto del problema. Con la identificación de las variables más importantes para la formación y modificación de membranas poliméricas densas, es posible proponer un diseño de experimentos que permita correlacionar las variables de estudio para realizar la elección de las condiciones más propicias para la formación de las membranas. Es importante destacar, que los diseños experimentales son aplicados frecuentemente al área de procesos, pero difícilmente a la elección de las variables de síntesis. El uso de herramientas estadísticas con la identificación de las variables permitió reducir el número de experimentos para poner en evidencia el efecto de las condiciones de formación y reticulación de las membranas densas.

OBJETIVOS

Objetivo general

Determinar el efecto de la reticulación química de la estructura de membranas a base de 6FDA-6FPA sobre la permeación a gases de alto valor energético.

Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar las poliimidas.
- Crear un diseño de experimentos para determinar las condiciones de formación y modificación para las membranas densas como prototipos poliméricos experimentales a base de 6FDA-6FPA, sintetizado en el laboratorio de “Membranas y materiales poliméricos”.
- Realizar el análisis estadístico para los datos experimentales medidos para la variable de respuesta.
- Caracterizar la poliimida conformada como membranas mediante técnicas de estructura, los grupos funcionales y estabilidad térmica.
- Evaluación de las membranas mediante experimentos de permeabilidad a gases puros como N₂, CO₂, H₂, O₂ y CH₄.
- Determinar el coeficiente de separación ideal para mezclas binarias de gases con las membranas formadas
- Analizar los valores de los parámetros obtenidos y correlacionarlos con las estructuras de las membranas.
- Ubicar los logros en la modificación de las membranas, comparando los valores de permselectividad con datos reportados en la literatura.

CAPITULO I

MARCO TEÓRICO

CAPÍTULO I MARCO TEÓRICO

1.1 FUNDAMENTO TEÓRICO

Introducción

Las reacciones químicas son el núcleo de los procesos industriales, donde la materia prima puede requerir un pretratamiento y teóricamente el producto deseado debe obtenerse con cierto grado de pureza. No obstante, deben recuperarse los reactantes no convertidos para su recirculación y los subproductos para su aprovechamiento o disposición última. Así, el acondicionamiento de materias primas y productos requiere algún tipo de separación y con frecuencia esta llega a ser la etapa más importante de un proceso completo. En efecto, los procesos de separación conllevan un alto consumo energético y pueden significar hasta el 90% de los costos de producción.

Los procesos de separación se fundamentan en las diferencias de las propiedades fisicoquímicas de las sustancias implicadas y estas pueden ser, entre otras, la solubilidad, la volatilidad, la densidad, la geometría molecular, la relación carga/masa o la reactividad química. Como ejemplos de técnicas de separación se pueden citar la destilación diferencial, la extracción con disolvente, la destilación, la permeación, los procesos de intercambio iónico, la electrodeposición, las técnicas de adsorción-desorción, etc. Las aplicaciones de los procesos de separación son muy extensas, como ejemplo pueden mencionarse la eliminación de contaminantes en efluentes acuosos residuales, el lavado de gases, la purificación de disolventes, la recuperación de biogases, entre otras ^[1].

Los gases industriales se comercializan para su uso en diversas aplicaciones, como reactivos en procesos o como materia prima para obtener otros productos. Los gases industriales de mayor uso son el O₂, N₂, CO₂, H₂, Ar, CH₄. El O₂ es primordial en la fabricación y refinación de aceros, además de sus diversas aplicaciones en medicina. Las atmósferas inertes de Ar se usan en procesos

siderúrgicos y en la producción de polímeros, las atmósferas controladas de H_2 y N_2 en el tratamiento de aceros y aleaciones no ferrosas son intensamente utilizadas. Además, el N_2 tiene un uso extendido en la producción de amoníaco, que posteriormente se emplea en la fabricación de fertilizantes y ácido nítrico. El CO_2 se utiliza como reactivo en procesos químicos y biológicos, y directamente en la refrigeración, el envasado de alimentos y bebidas, la soldadura y los extintores de incendios ^[2]. El He se emplea en refrigeración criogénica y en otros usos menos frecuentes, en mezclas de gases para buceo a bajas profundidades. El CH_4 se emplea como combustible y es materia prima en la producción de H_2 , metanol y ácido acético ^[1].

La separación y purificación de gases industriales está dominada por tecnologías convencionales como la destilación criogénica, adsorción por oscilación de presión, y los procesos de absorción química ^[3,4]. La destilación criogénica del aire se utiliza para la obtención O_2 , N_2 , H_2 y Ar, los cuales son sometidos a destilación de varias etapas para su recuperación con alta pureza. Otros gases nobles (Neón, Xenón, Kriptón) son también colectados en este proceso y adicionalmente purificados ^[4]. La adsorción por oscilación de presión es otro proceso de separación de gases extensamente utilizado comercialmente. Este proceso primario es utilizado en la remoción de CO_2 y de H_2 de las corrientes reformadas de hidrocarburos. También es utilizado en la separación de CO_2 de CH_4 para la purificación de gas natural. En la actualidad, la absorción química es utilizada para la obtención de CO_2 del gas natural y de gases de combustión de plantas de energía, lo que implica el uso de monoetanolamina como base de este proceso.

Lo anterior presenta el panorama de las tecnologías usadas en la separación de gases, y las aplicaciones de los gases de mayor uso. Estas tecnologías presentan varios inconvenientes, entre ellos, un elevado consumo energético y efectos secundarios sobre el medioambiente. Actualmente se realizan esfuerzos para aumentar la productividad, basándose en un mejor control y en la optimización de los procesos ^[1,2]. Estos esfuerzos, también están direccionados en cumplir con las normas ambientales, establecidas para controlar y prevenir la contaminación

atmosférica. Así como poner en práctica nuevas formas de reducirla, con el propósito de proteger el medio ambiente y la salud humana ^[2].

Las investigaciones científicas actuales se han dado a la tarea de desarrollar tecnologías más efectivas para la separación de gases e implementarlas en sustitución de los procesos usados convencionalmente. En las últimas cuatro décadas, se ha desarrollado la tecnología de separación utilizando membranas, como una alternativa viable para la obtención de sólidos, líquidos, gases y vapores ^[1].

Los procesos de separación con membranas ofrecen simplicidad de operación debido a que, entre otras cosas, no es preciso añadir aditivos ^[2,5,6]. Son favorables para operaciones en pequeña escala ^[4]. Se recuperan productos denominados valiosos, dado que no altera su composición durante el proceso de separación. Adicionalmente, son fácilmente combinables con otros procesos de separación proporcionando un aumento en la optimización de la separación ^[4].

En principio, todos los materiales que formen películas suficientemente finas se pueden usar en la preparación de membranas, estos incluye metales, cristales, cerámicas y polímeros. Sin embargo, la elección apropiada de los materiales para la formación de membranas está determinada por su aplicación ^[6].

1.1.1 Membranas como medios de separación

Una membrana es una barrera semipermeable interpuesta entre las líneas de alimentación y de producto, controlando la transferencia de masa entre ellas. Este tipo de separación es selectivo porque permite preferencialmente el paso de uno de los componentes en función del diámetro cinético de las moléculas penetrantes, es decir, que la separación con membranas no es un fenómeno de equilibrio.

En los procesos de membrana actúa una fuerza impulsora para llevar a cabo la transferencia de masa, esta puede ser un gradiente de presión, de concentración, de potencial químico, o incluso de temperatura. Aunado a esto también se pueden verificar una gran variedad de fenómenos acoplados; por ejemplo, una pequeña

diferencia de temperatura entre las dos caras de una membrana provoca una diferencia de concentración (Efecto Soret) o una diferencia de concentración da lugar a una diferencia de temperatura (Efecto Dufour) ^[10].

El diseño de una membrana debe basarse en ciertos criterios, como la maximización del área superficial en contacto con el gas, el espesor efectivo, la facilidad de mantenimiento y reemplazo. A la vez, la elección del material para la formación de la membrana determina su estabilidad química, térmica y mecánica. Todo esto posibilita la aparición de determinados fenómenos de transporte, que influyen en el mecanismo de separación.

Las membranas orgánicas o poliméricas, constituyen el campo más amplio en el desarrollo de membranas, por el volumen de fabricación, como por las posibles aplicaciones en muchas áreas ^[6]. El principal interés en las membranas orgánicas está relacionado con la variedad de polímeros existentes que pueden seleccionarse en función de una aplicación determinada ^[2,4,6,7]. A lo largo de los últimos 30 años, se han desarrollado membranas poliméricas en forma de láminas planas y fibras huecas. Estas membranas pueden ser aplicables a procesos como separación de gases, pervaporación, diálisis, electrodiálisis, filtración y osmosis inversa.

En el diseño de una membrana polimérica para la separación de gases es necesario satisfacer requerimientos relacionados con los flujos a tratar, la temperatura del proceso de separación, la resistencia química a los penetrantes. Estas acotaciones tienen altas posibilidades de subsanarse gracias a la versatilidad de los polímeros, los cuales pueden diseñarse a nivel molecular.

La elección de los monómeros, el mecanismo de polimerización y las condiciones de síntesis, gobiernan el grado de polimerización, el peso molecular y la distribución de este, el grado de ramificación, orientación de las cadenas, y los grupos voluminosos secundarios ^[8]. Sin embargo, las propiedades físicas de los polímeros dependen de la temperatura. Un incremento de la temperatura repercute en el aumento de la movilidad molecular dando como resultado

transiciones de fases, asociadas a fuertes modificaciones en la estructura de los polímeros e induce a cambios tales como densidad, capacidad calorífica, propiedades eléctricas y mecánicas ^[3].

Temperatura de transición vítrea (Tg)

Los polímeros sólidos son mosaicos estructurales, debido a que tienden a formar regiones ordenadas, estos son llamados polímeros cristalinos o semicristalinos, debido a que un polímero nunca es completamente cristalino. Las irregularidades ocasionadas por las ramificaciones de cadena o la copolimerización limitan el alcance de la cristalización, sin evitar que ocurra.

Las regiones que no forman cristales, están ordenadas al azar y se nombran amorfas. Las regiones amorfas exhiben varios estados de comportamiento, dependiendo del peso molecular y de la temperatura de operación como: a bajas temperaturas son materiales vítreos duros, cuando se calientan hasta fundirse son líquidos viscosos. Antes de fundirse, pasan por un estado elastomérico, la temperatura necesaria para llegar a este estado es llamada temperatura de transición vítrea (Tg). Esta es una de las propiedades que mejor contribuyen a caracterizar un polímero, debido a su precisión y su estrecha relación con la estructura del polímero ^[8]. Por su parte, los polímeros de bajo peso molecular tienen una gran cantidad de terminaciones de cadena en un volumen dado, comparado con los de alto peso molecular. Estas terminaciones tienen alta movilidad a temperatura dada, lo que se refleja en valores bajos de la Tg ^[8]

También existe una temperatura de fusión (Tf), a la cual las cadenas poliméricas de las regiones cristalinas abandonan su ordenamiento, transformándose en un líquido desordenado. Debido a que el polímero tendrá al unísono dominios cristalinos como amorfos, el sistema exhibirá un tanto Tf como Tg.

Fracción de volumen libre

El concepto de volumen libre ha demostrado ser extremadamente útil para explicar aspectos de la movilidad de las cadenas poliméricas y el comportamiento de la

permeabilidad en las membranas densas utilizadas para separación de gases. El volumen libre es una característica estructural en los polímeros que expresa la cuantificación de los huecos entre las cadenas poliméricas de una membrana, y se relaciona con el transporte de moléculas de gas a través del polímero.

El volumen libre es originado por dos circunstancias: el espacio generado por el movimiento molecular de los segmentos de las cadenas poliméricas y el espacio generado por las ineficiencias en el empaquetamiento de estas cadenas poliméricas ^[4]. El volumen libre es aproximadamente constante en el estado vítreo e incrementa rápidamente con la temperatura en el estado elástico ^[10]. Sin embargo, la cuantificación del volumen libre conlleva una gran dificultad, debido a que no se puede conocer el límite entre el volumen ocupado por las cadenas poliméricas y el volumen libre. Este aspecto se agrava debido a que el volumen libre efectivo (espacios verdaderamente interconectados) es diferente para distintos penetrantes, lo que tiene gran significancia en las propiedades de separación de la membrana polimérica.

El concepto de volumen libre fue en un principio netamente teórico, calculado a partir de modelos moleculares. También, ha sido posible calcularlo a partir de mediciones indirectas experimentales a partir del volumen específico, como el método de contribución de grupos de Bondi ^[9]. Para este método, la fracción de volumen libre (*FVL*) se calcula de acuerdo a la Ecuación 1 ^[10].

$$FVL = \frac{(V - V_0)}{V} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde V ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) es la medida experimental del volumen específico del polímero y V_0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) es el volumen teórico ocupado. V_0 es calculado con la Ecuación 2.

$$V_0 = 1.3 * V_W \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde V_w es el volumen de van der Waals. Este es el espacio ocupado totalmente por los átomos de la molécula, el cual es impenetrable a otras moléculas con energía térmica normal. El V_w es multiplicado por el factor 1.3, basado en la densidad de empaquetamiento de un cristal molecular a una temperatura de 0 K. Para una amplia variedad de polímeros vítreos, el orden de magnitud de la FVL se sitúa en el intervalo de 0.11 – 0.23 ^[10].

Actualmente, se cuentan con diversas técnicas experimentales para investigar el volumen libre en los polímeros, incluyendo Xe NMR, método spin, Cromatografía inversa de gas, dispersión de rayos X a pequeños ángulos y espectroscopia de aniquilación de positrones (Positrón Annihilation Life time Spectroscopy, PALS). PALS, es una de las técnicas más útiles debido a que proporciona información sobre la dimensión y distribución del volumen libre en materiales amorfos ^[29].

1.1.2 Fenómenos de transporte y variables de permeación en membranas densas

Para caracterizar una membrana, se opta por elegir criterios de clasificación. Los más habituales son la naturaleza de los materiales, la estructura química y el mecanismo de transferencia de masa.

En el orden de naturaleza, las membranas poliméricas son sintéticas o naturales. Desde el punto de vista estructural, se distinguen dos tipos de configuración: simétricas y asimétricas. Las membranas simétricas son homogéneas en todas las direcciones, mientras que las asimétricas están conformadas por una película soportada en una capa porosa y densa, que aporta estabilidad mecánica. A su vez, cada una de ellas se dividen clásicamente en dos grupos haciendo referencia a su estructura interna: membranas porosas y no porosas (densas) ^[8]. Esta clasificación permite relacionar la porosidad de la membrana con el mecanismo de transporte en el proceso de separación. Una membrana es porosa si presenta poros de diámetro superior a 10 Å, 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.

Los factores principales inherentes a la morfología de la membrana son la longitud promedio de las cadenas (polidispersidad), la magnitud de las fuerzas intermoleculares entre las cadenas del polímero, la densidad de empaquetamiento y la rigidez de las cadenas individuales, principalmente ^[11].

En general, la separación de gases con membranas poliméricas se basa en uno de los tres mecanismos generales de transporte, a saber difusión Knudsen, tamizado molecular para membranas micro-porosas, o solución – difusión para membranas densas ^[12].

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. La adsorción del gas involucra la disolución del mismo en la superficie de la membrana desde la fase gas en 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 ^[12].

El paso intermedio, es decir la difusión, es por lo general la etapa controlante de la velocidad 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), el cual describe la facilidad de un gas para migrar a través de la membrana. Este parámetro es función de las condiciones de equilibrio termodinámico del gas en contacto con la superficie externa de la membrana y el gas disuelto en la misma superficie. También se ve influenciado por el tamaño y la forma de

las moléculas del gas penetrante, cantidad del volumen libre, la movilidad y rigidez de las cadenas de la matriz polimérica. 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), que describe termodinámicamente 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 ^[13]. Sin embargo, la calificación más importante que puede realizarse a una membrana es la determinación de su permeabilidad a un penetrante de interés ^[11]. Éste parámetro se define como flujo del gas a través de la membrana, normalizada por el espesor y el gradiente de presión, como lo indica la Ecuación 3.

$$P_A = \frac{J_A * l}{p_2 - p_1} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde J_A es el flujo de gas que atraviesa la membrana por unidad de área y de tiempo, l es el espesor, p_2 , p_1 es la presión corriente arriba y corriente abajo respectivamente.

El flujo de gas es uno de los elementos claves en el rendimiento de transporte de una membrana, el cual es gobernado por la elección del polímero y por el espesor efectivo de la membrana. La permeabilidad (P) también puede expresarse como el producto del coeficiente de difusión (D , $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) por el coeficiente de solubilidad (S , cm^3 (STP). $\text{cm}^{-3}.\text{cmHg}^{-1}$), de acuerdo a la Ecuación 4:

$$P = S \times D \quad \text{Ecuación 4}$$

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 más ampliamente utilizada y aceptada es el Barrer. Barrer [=] $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$.

Cada polímero tiene diferente coeficiente de permeabilidad para cada gas y estos coeficientes varían de 10^{-4} a 10^4 Barrers. Este enorme intervalo de variación ilustra la sensibilidad de la permeabilidad del gas a la estructura del material polimérico [12].

Las principales características fisicoquímicas que rigen la permeabilidad a los gases en polímeros son:

- La movilidad de las cadenas poliméricas que se pueden correlacionar con la temperatura de transición vítrea (T_g).
- La separación entre segmentos del polímero correspondientes al volumen libre.
- La interacción entre el polímero y el gas penetrante que se correlaciona con la solubilidad del gas.

La relación de la temperatura de transición vítrea (T_g) con la movilidad de las cadenas poliméricas determina el intervalo de temperaturas a las cuales puede operar una membrana. En la separación de gases se usan frecuentemente los polímeros con altas T_g , como las poliimidas [11], dado que se ha reportado que existe una correlación directa entre esta y la difusividad del gas en el polímero y su volumen libre [10,14].

1.1.3 Selectividad de una membrana

Al utilizar una membrana para separar una mezcla de gases, la selectividad es otro parámetro importante [4,7,15], debido a que define la capacidad o eficiencia de una membrana para llevar a cabo la separación. Una membrana separa una mezcla de gases en función del diámetro cinético del gas. Así, la selectividad

puede definirse como la relación entre los parámetros de permeabilidad (factor de separación, α) de ambos gases o también como la relación de los productos de solubilidad y difusividad de éstos. Si una mezcla se compone de A y B, el factor de selectividad $\alpha_{A/B}$ se representa mediante la Ecuación 5 ^[12]:

$$\alpha_{A/B} = P_A / P_B \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde P_A y P_B son las permeabilidades de los componentes A y B respectivamente. Si la velocidad de permeación de A es mayor que la de B, el factor de separación se denota como $\alpha_{A/B}$, y el valor de α es mayor a 1.

La permeabilidad y la selectividad de un gas, son propiedades de la estructura del polímero usado en la formación de una membrana y son los criterios más importantes para selección de los materiales de formación para membranas ^[15]. Estos parámetros proporcionan medidas de la productividad intrínseca y de la capacidad de separación de una membrana, respectivamente para un par de gases seleccionados ^[7].

Cada membrana polimérica tiene un coeficiente de permeabilidad y selectividad específicos para cada gas, las diferencias relativas de unos gases a otros proporcionan la base para la separación de mezclas de gases con el uso de un polímero en particular ^[4,12].

En general, las membranas poliméricas se caracterizan por tener baja permeabilidad o baja selectividad, existiendo una relación inversa entre ambas ^[16,17,18]. El análisis de datos reportados en la literatura, para las mezclas binarias formadas a partir, de los gases He, H₂, O₂, N₂, CH₄ y CO₂, revela la existencia de dicha relación inversa, y establece un límite para esta relación, llamado límite superior de permselectividad, representado mediante el gráfico log de $\alpha(i, j) = P_i / P_j$ frente al log de P_i que es la permeabilidad del gas más permeable.

Robeson en 1991 propuso la relación empírica del límite superior para la separación de gases con membranas ^[17], y la modificó en 2008 con la gran

cantidad de datos disponibles en la literatura ^[18]. Freeman produjo un análisis teórico con un buen ajuste de los resultados empíricos observados ^[18]. 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 O₂/N₂, H₂/N₂, H₂/CH₄, CO₂/CH₄ y He/N₂. Solo se observan cambios significativos para pares de gases que implican He con CH₄, CO₂ o H₂, 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 ^[18].

La línea de límite superior tiene la forma:

$$P = k * \alpha_{i,j}^n \quad \text{Ecuación 6}$$

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 ^[18].

Tanto Robeson como Freeman predijeron que el parámetro exponencial (n), está relacionado con la diferencia de tamaño 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.

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 estudios de separación con membranas poliméricas suelen utilizar la correlación de permselectividad para ubicar cualitativamente los datos de permeabilidad.

1.1.4 Envejecimiento físico y plastificación

Mientras que la compensación de la permeabilidad/selectividad es un desafío ampliamente reconocido en las membranas utilizadas en la separación de gases, existen otros desafíos significativos como el envejecimiento físico y la plastificación, que conllevan al declive en el rendimiento de la membrana.

El envejecimiento físico de una membrana es un cambio gradual en el tiempo de la estructura molecular del polímero hacia un estado de equilibrio y se asocia fuertemente al tipo de polímero. Una de las consecuencias del envejecimiento físico es la densificación del polímero con la reducción del volumen libre, hacia un estado de equilibrio termodinámico. El envejecimiento físico aumenta con el tiempo por dos razones: 1) disminución del exceso de volumen libre y 2) disminución de la movilidad de las cadenas ^[4].

El volumen libre va disminuyendo con el avance del envejecimiento ^[7], reduciendo la permeabilidad del gas y alterando otras propiedades físicas y termodinámicas de los polímeros, por ejemplo la entalpía y la entropía, etc. ^[4].

La forma más común de describir el envejecimiento físico es mediante la relación entre la diferencia de volúmenes y el tiempo, de acuerdo a la Ecuación 7 ^[4]:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{-(V - V_{\infty})}{\tau} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde la velocidad de cambio en el volumen específico (V) es función del tiempo (t) que depende del volumen específico del polímero evaluado en el equilibrio (v_{∞}) y el tiempo característico de relajación del volumen específico hacia el equilibrio τ .

Otro de los factores que afectan el envejecimiento de una membrana es el espesor. Lo anterior se debe a que la movilidad de las cadenas del polímero cerca de las interfaces debe ser mayor que las de las cadenas en el seno de la membrana ^[4]. El envejecimiento de la membrana afecta la permeabilidad y la selectividad de la misma, la razón por la que se presenta es compleja y debe tenerse en cuenta desde las etapas de formación de la membrana.

Otro de los desafíos a vencer en las membranas densas utilizadas en la separación de gases es la plastificación. Cuando los gases penetran la estructura de la membrana, ésta se hincha y se incrementa el volumen libre con el consecuente incremento en la difusión del gas a través de la membrana ^[4]. La plastificación de la membrana se debe al aumento de la solubilidad del gas, asociado a los altos flujos de gases y altas presiones. En la literatura se reporta ampliamente la plastificación de polímeros por absorción de CO₂¹⁹. En efecto, el CO₂ 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 CO₂ es no-polar pero sus enlaces son polares por lo que puede fácilmente interaccionar con otras moléculas ^[15]. Por lo que es esencial para comprender cómo la exposición al CO₂ 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

La plastificación es el incremento en la permeabilidad de la membrana, en tanto que el añejamiento o envejecimiento, es la pérdida de la movilidad de las cadenas por densificación de la membrana.

1.1.5 Reticulación química

La reticulación es una reacción química por medio de la cual Los resultados experimentales sugieren a la reticulación química como un método para reducir los efectos de plastificación ^[14], 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 reticulación de un polímero puede ser o no reversible en función de la naturaleza de los enlaces entre el agente reticulante y las cadenas del polímero [8].

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.

La reticulación química puede efectuarse mediante la exposición del polímero a un agente externo, como la aplicación de calor, esfuerzos mecánicos, radiación (gamma, luz UV), agentes químicos activos, o métodos acoplados [8].

Los agentes reticulantes químicos son moléculas que contienen dos o más sitios activos extremos que pueden unirse químicamente a grupos funcionales específicos.

1.1.6 Cuantificación de la permeabilidad de gas a través de una membrana

El rendimiento de una membrana está definida por su permeabilidad, y se puede cuantificar por dos métodos [11], isócoro (volumen constante–presión variable) o isobárico (presión constante–volumen variable). La técnica isocora para la caracterización de membranas densas es la más utilizada, fue descrita por Schumacher y Ferguson para medir los coeficientes de difusión, y usada por Barrer y Meares para determinar permeabilidades [20]. Para este método, se usa una unidad de separación con membrana. El equipo consta de una celda de permeación que contiene la membrana, y que actúa como barrera entre la zona de alta y baja presión. En el experimento, se monitorea el incremento de la presión a la salida del módulo de membrana, usando un transductor de presión. El coeficiente de permeabilidad (P), el coeficiente de difusión (D), y el coeficiente de solubilidad (S), pueden ser cuantificados mediante el método de tiempo de retardo

(time – lag, θ) [21]. El tiempo de retardo (θ), es el tiempo que tarda en llegar al estado estacionario la permeabilidad de un gas a través de la membrana y representa la dinámica del proceso difusivo.

En la técnica del tiempo de retardo, al tiempo $t = 0$ la membrana se expone a la presión de entrada del gas, en el lado de alta presión. A partir de este momento, se mide el incremento de presión en el lado de baja presión, hasta alcanzar el estado estacionario. Una vez alcanzado el estado estacionario, el valor de la pendiente es constante. El punto de corte de la recta con la coordenada tiempo para presión igual a cero, es el tiempo de retardo.

El tiempo de retardo se calcula a partir de la Ecuación 7:

$$\theta = \frac{-m}{B} [=]seg \quad \text{Ecuación 7}$$

Siendo B la ordenada al origen de la recta tangente a la curva de permeación, m es la pendiente de la recta (dp/dt). La Figura 1 muestra un ejemplo de la forma de la curva del tiempo de retardo, e indica la localización de las variables antes definidas.

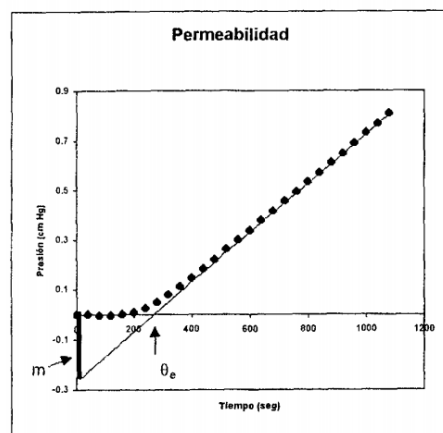


Figura 1.- Variación de la presión del lado de baja con el tiempo. Sistema CO₂-ABS (T = 293 K, P = 8 atm) [21]

La permeabilidad del gas se obtiene con la Ecuación 8.

Ecuación 8

$$P = \frac{273}{76} \frac{V l}{A T p_1} \frac{dp}{dt} [=] Ba$$

Donde V es el volumen de la zona de baja presión, l es el espesor de la membrana (cm), A el área de permeado ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2}$), T es la temperatura de trabajo (K), p_1 es la presión de la zona de alta presión (cm Hg) y (dp/dt) es la tasa del incremento de la presión en el estado estacionario, en la zona de baja presión.

El coeficiente de difusividad se obtiene a partir de la Ecuación 9:

$$D = \frac{l^2}{6\theta} [=] \text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1} \quad \text{Ecuación 9}$$

Dónde l es el espesor de la membrana (cm) y θ es el tiempo de retardo (seg^{-1}).

El coeficiente de solubilidad (S) se determina con la Ecuación 10:

$$S = \frac{P}{D} [=] \text{cm Hg}^{-1} \quad \text{Ecuación 10}$$

1.1.7 Caracterización de polímeros y membranas

La caracterización de las poliimidas y de las membranas formadas, es importante para el entendimiento de sus propiedades físicas, químicas y estructurales.

Determinación estructural de poliimidas

La técnica de espectroscopia de infrarrojo permite la identificación de los grupos funcionales de un compuesto. Cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración intramolecular con frecuencia es igual a la radiación, aumenta en intensidad, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico. El ATR (Attenuated Total Reflection) es una técnica de muestreo utilizada en IR, la cual se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción. El cristal está diseñado

para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito.

Temperatura de transición vítrea (Tg)

Las propiedades físicas de los materiales dependen en gran medida de la temperatura, el incremento de ésta permite el aumento de la movilidad molecular e induce a cambios en la densidad, la capacidad calorífica, las propiedades ópticas o mecánicas (comportamiento reológico) [22]. Por lo tanto, el análisis térmico es una forma de caracterizar los materiales poliméricos, 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, e incluye la determinación de la temperatura de fusión, la temperatura de transición vítrea, los grados de cristalinidad, la cinética de reacción o la estabilidad de oxidación. El equipo de calorimetría incluye dos hornos independientes que están incrustados en un baño frío. Uno contiene la muestra y el otro la sustancia de referencia (usualmente vacío). La temperatura de ambas muestras puede monitorearse por medio de dos pares termoeléctricos controlados independientemente. Las adiciones de calor son controlados para mantener una igualdad en las dos temperaturas. Los cambios de calor (ΔQ) con temperaturas (picos), pueden ser debidos a las transiciones de fase o a transformaciones físicas o químicas que ocurren en la muestra.

Determinación del peso molecular

Las propiedades físicas y químicas de un polímero son altamente dependientes del peso molecular del mismo. El conocimiento de este valor y su distribución, es de utilidad para optimizar las propiedades deseadas del polímero, tales como resistencia al impacto, propiedades de flujo como viscosidad, propiedades térmicas como la Tg y ópticas como la claridad. Una caracterización completa del

polímero requiere conocer el peso molecular promedio en peso (M_w), el peso molecular promedio en número (M_n) y la polidispersidad (M_w/M_n). Este último valor es una relación que se utiliza como una medida de la heterogeneidad de la distribución de los pesos moleculares. Los valores del índice de polidispersidad próximos a la unidad representan una gran homogeneidad de pesos moleculares y estos polímeros presentan mejores propiedades que aquéllos que poseen un índice mucho mayor que la unidad.

Existen métodos experimentales que dan una media ponderada de las fracciones en peso de las moléculas de un determinado tamaño, M_w , que corresponde a los valores obtenidos por viscosimetría de disoluciones diluidas y medidas de dispersión de la luz. El M_n que corresponde a los valores obtenidos por ebulloscopia, crioscopia y osmometría. Todas estas técnicas se realizan con disoluciones diluidas y los resultados corresponden al número de moléculas disueltas en la unidad de volumen de disolución.

También la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC) permite la separación de las moléculas en función de su tamaño con la finalidad de determinar el peso molecular y la distribución de tamaños de las cadenas poliméricas. Los pesos moleculares relativos pueden calcularse a partir de los datos de concentración del polímero como función del tiempo ^[23].

Las técnicas cromatográficas están basadas en la separación de los componentes de una mezcla, aprovechando la distribución de dichos componentes entre dos fases: la fase móvil y la fase estacionaria. Generalmente, mediante el empleo de una columna que contiene la fase estacionaria, los compuestos a separar son arrastrados por la fase móvil y son analizados a su paso por el detector. La cromatografía en gel es una técnica cromatográfica en fase líquida, debido a que utiliza una fase móvil líquida.

1.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

En la investigación experimental es deseada la planeación para alcanzar una meta. El éxito en la planeación depende del grado de conocimiento, análisis e intuición del ejecutante. En la investigación experimental, la planeación implica diseñar el experimento, posibilitando el alcance de los objetivos con el mínimo de recursos, materiales y tiempo. El diseño de experimentos (Design of experiments, DOE) se toma como estrategia para seleccionar, controlar, analizar e interpretar diferentes condiciones de un fenómeno de manera objetiva y sistemática, incidiendo en una variable de respuesta ^[24].

En los últimos años, la aplicación del DOE ha florecido notablemente debido al reconocimiento a los resultados que los experimentos diseñados han reportado. Históricamente, el diseño de experimentos ha evolucionado en las áreas agrícolas, la medicina, los procesos industriales principalmente han sido testigos de los beneficios de esta metodología.

Un DOE es una prueba en la cual se inducen cambios deliberados en las variables de entrada al sistema, de manera que sea posible observar e identificar las causas de los cambios en la respuesta de salida, y obtener conclusiones válidas y objetivas acerca del proceso. De esta forma se aplica el método científico para generar o aumentar el conocimiento acerca de un sistema, haciendo interactuar dos extremos; por un lado los modelos, las hipótesis o los supuestos y por el otro los fenómenos, la evidencia y los datos. De esta manera se puede determinar que los DOE son una técnica de inferencia estadística, siendo una forma de conceptualizar afirmaciones válidas sobre una población o proceso basándose en la información obtenida de una muestra.

Los valores absolutos (sin importar el signo) de los efectos principales y del efecto de interacción son una medida de importancia de su efecto sobre la variable de respuesta. Sin embargo, como un DOE solo es un estudio muestral, se requiere realizar un análisis estadístico y la interpretación de la representación gráfica de los efectos significativos ^[25].

Dentro de los principales propósitos de un diseño de experimentos se encuentran [25].

- Determinar las principales causas de variación en la respuesta
- Comparar las respuestas en diferentes niveles de observación de las variables controladas
- Encontrar las condiciones experimentales con las que se consigue optimizar las variables en la respuesta.
- Obtener un modelo estadístico-matemático que permita realizar una correlación entre las variables controladas y las variables de respuesta.

A continuación se describen algunos de los principales conceptos que deben manejarse en el diseño de experimentos [25, 26].

Factor. Variable de interés controlada en cierto grado, cuyos efectos se desean estudiar en una o varias respuestas.

Nivel. Grado específico dentro de un factor.

Tratamiento. Combinaciones de los niveles de varios factores aplicados conjuntamente a una unidad experimental.

Efecto principal. Indica la contribución que cada factor tiene sobre las variables de respuesta. Se mide evaluando el cambio producido en la respuesta al modificar los niveles del factor.

Interacción. Considerando los efectos sobre la variable de respuesta, la interacción implica una relación o dependencia entre los efectos de dos o más factores.

Error. Es una variable aleatoria que desvía la puntuación observada de la puntuación pronosticada. Este error puede tener dos orígenes:

Error aleatorio. En un estudio experimental siempre habrá una variabilidad que no pueda explicarse, la cual puede denotarse por factores despreciables no tomados en cuenta o la variabilidad de las mediciones hechas en las mismas condiciones.

Error experimental. Es el error generado por el humano.

Un enfoque sistemático para planear y realizar un experimento consta de los siguientes pasos ^[25,26]:

- Planteamiento del problema. En un diseño de experimentos es necesario tener un buen conocimiento, teórico y práctico, del fenómeno en estudio. Y de esta manera, poder plantear conjeturas precisas, así como determinar las relaciones entre la variable de respuesta y los factores modificables.
- Selección de los factores de estudio y determinación de los niveles. Utilizar toda la información posible para poder determinar los factores a investigar, de acuerdo a la supuesta influencia sobre la variable de respuesta.
- Selección de la variable de respuesta. Es el objetivo del experimento, y debe ser la variable que mejor representará la interacción de los factores modificables.
- Elección del diseño experimental. Esta elección debe estar basada en las expectativas sobre el tiempo, los costos y la precisión deseada para el fenómeno de estudio.
- Planear el trabajo experimental. Eso implicará diferentes elementos como el material humano, la organización y la forma operativa en se llevará a cabo la experimentación.
- Análisis de datos. Se debe hacer en base a la técnica estadística que mejor describa el comportamiento de los datos.
- Interpretación. Es el análisis estadístico formal que contrasta las conjeturas iniciales con los resultados del experimento.

1.2.1 Clasificación y selección de los diseños experimentales

Existen una gran cantidad de diseños experimentales para poder estudiar una gran diversidad de problemas. Para la elección del diseño adecuado es necesario conocer los objetivos de cada uno y su alcance. Dentro de los aspectos que influyen en la elección de un diseño experimental se tienen ^[29]:

- El objetivo del experimento

- El número de factores a controlar
- El número de niveles que se requieren para cada factor
- La relación factor-respuesta
- El costo del experimento, tiempo y precisión deseada

Diseños factoriales

Gutiérrez Pulido y de la Vara Salazar ^[26], proponen una clasificación general de los diseños de experimentos dentro de la cual se encuentran los diseños para estudiar el efecto de varios factores sobre una o más variables de respuesta, llamados diseños factoriales. En esta clase DOE varios factores, con la misma importancia, se investigan de manera simultánea sobre la variable de respuesta ^[25, 26]. Si se tiene conocimiento sobre la conducta de un factor en relación con los cambios de otro, el tratamiento experimental estará conformado por una matriz, como un conjunto de tratamientos que puede formarse considerando todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores ^[26].

Los efectos diferenciales de un factor sobre otro recibe el nombre de interacción. El descubrimiento de las interacciones amplía las conclusiones de un experimento, permitiendo aumentar el intervalo de validez del experimento, lo cual es una característica deseable de un experimento bien planeado. Los diseños factoriales más comunes son 2^k , 3^k y el mixto.

En el diseño factorial 2^k , se investigan todas las posibles combinaciones dos niveles de los factores (variables de influencia) en el experimento. Donde k define el número de variables. Para conocer el efecto de un factor sobre la variable de respuesta, es suficiente con hacerlo variar entre dos valores. Los valores más adecuados son los extremos de su dominio experimental, con niveles bajo y alto. Esto permitirá descubrir si el efecto depende de qué valor tomen los otros factores. Este diseño se utiliza cuando las variables controlables son menores a 5, y el nivel de influencia se limita a 2; cuyo rango de tratamientos se encuentra entre 4 y 32.

Este diseño experimental es aplicable para factores donde su relación, basada en supuestos, se supone lineal.

La precisión requerida del experimento determina el número de réplicas requeridas. Sin embargo, el número de réplicas está limitado por las consideraciones económicas y de tiempo.

La aplicación de los diseños factoriales 2^k tiene ventajas como ^[25]:

- Permitir el estudio del efecto individual y de interacción de los distintos factores.
- Son útiles en las primeras etapas de investigación, donde interesa estudiar de manera económica los factores que son importantes de los que no lo son.
- Son diseños que pueden robustecerse en caso de requerirse una exploración más completa.
- La interpretación y cálculo de los efectos en los experimentos factoriales se pueden realizar con aritmética elemental.

Diseños de superficie de respuesta

A parte de los diseños factoriales, se encuentran otro conjunto de técnicas avanzadas de DOE que ayudan a entender mejor y a optimizar la respuesta, estos son las metodologías de diseños de superficies de respuesta ^[27]. Estos diseños se utilizan para refinar un modelo después de aplicar los diseños factoriales, especialmente si se sospecha de curvatura en la respuesta. La ecuación de superficie de respuesta modela la curvatura con términos elevados al cuadrado, lo que los hace útiles para:

- De qué manera los cambios en las variables afectan una respuesta de interés.
- Hallar los niveles de las variables que optimizan una respuesta.
- Seleccionar las condiciones operativas para cumplir determinadas especificaciones.

Existen dos tipos principales de diseños de superficie de respuesta ^[27], el diseño central compuesto (CC) y diseño Box Benhken (BB).

El diseño CC es un diseño factorial o factorial fraccionado con puntos centrales, ampliado con un grupo de puntos axiales (también denominados puntos de estrella) que permiten estimar la curvatura. Estos puntos podrían no estar en la región de interés o podrían ser imposibles de realizar, porque están más allá de los límites seguros de operación, lo que limita su uso.

Los diseños de BB tienen combinaciones de tratamiento que están en los puntos medios de los bordes del espacio experimental y requieren al menos tres factores continuos; tienen menos puntos de diseño que los diseños centrales compuestos y, por consiguiente, resulta menos costoso ejecutarlos. Los diseños de BB no incluyen corridas de un experimento factorial, debido a que no utiliza los factores en sus niveles extremos al mismo tiempo. Estos diseños permiten una estimación eficiente de los coeficientes de primer y segundo orden, además son de gran utilidad cuando el diseño se limita a una zona de operación segura del proceso.

1.2.2 Análisis estadístico

Posterior al desarrollo del DOE, es necesario realizar el análisis estadístico. Este análisis se basa en el conjunto de principios y métodos para recolectar, resumir e interpretar los resultados. Los valores estadísticos se utilizan para describir los datos y hacer inferencias. Permitiendo concluir objetivamente sobre los resultados, sustentándolos sobre confiabilidad y validez, determinando el nivel de confianza de las inferencias. Estas inferencias sirven de guía para tomar decisiones y ayudan a mejorar los procesos y productos ^[27].

Para este trabajos de tesis el análisis estadístico del DOE se llevó a cabo con Minitab17. Este, es un software estadístico especializado que permite ejecutar las principales técnicas estadísticas (análisis descriptivo, contrastes de hipótesis, regresión lineal y no lineal, series temporales, análisis de tiempos de fallo, control de calidad, análisis factorial, ANOVA, análisis cluster, etc.), además de

proporcionar un potente entorno gráfico y de ofrecer total compatibilidad con los editores de texto, hojas de cálculo y bases de datos más usuales ^[28].

1.3 ANTECEDENTES

Las poliimidas son los materiales más estudiados por sus características de alta estabilidad química, térmica y mecánica. Las pruebas de permeabilidad con este tipo de membranas reportan alta selectividad, lo que las hace deseables para la separación de gases ^[4].

Las poliimidas son productos de la policondensación entre monómeros anhídridos y aminas. La polimerización para la síntesis de una poliimida se lleva a cabo por un método de síntesis de reacción en dos pasos. De manera general, se añade un compuesto anhídrido de ácido tetracarboxílico a una solución de amina en un disolvente aprótico polar a temperaturas relativamente bajas (15–75°C). El ácido poliámico resultante se ciclodeshidrata para formar la poliimida correspondiente por calentamiento prolongado a temperaturas elevadas (imidación en solución) o por tratamiento con agentes químicos deshidratantes (imidación química).

Entre los polímeros comerciales relevantes, Matrimid ® ^[4] es un ejemplo de estas poliimidas. La membrana Matrimid tiene la mejor combinación de valores de permeabilidad al CO₂ y selectividad de la mezcla CO₂/CH₄. Presenta alta resistencia mecánica y alta Tg que le permite entornos de trabajo más rigurosos, especialmente a altas temperaturas. Además, exhibe alta solubilidad en disolventes orgánicos comunes, lo que permite que sea procesado en solución, la cual es una exigencia para la fabricación de una membrana. Otra poliimida relevante en la separación de gases es Upilex ® ^[4], debido a sus características de baja Tg y bajo volumen libre. Además se encuentra reportado que no presenta plastificación por CO₂ a presión de 30.4 bar.

Las poliimidas aromáticas que contienen flúor, especialmente trifluorocarbonos (-CF₃) contenidos en monómeros como el diandrido 4,4'-hexafluoroisopropilideno ftálico (6FDA) son de mucho interés en la preparación de membranas ^[3]. Wulin Qiu y colaboradores ^[7] reportan la síntesis de poliimidas a partir de 6FDA. En sus

investigaciones, indican que el ambiente electrónico generado por la presencia de los grupos fluorocarbonados incrementa la selectividad de la membrana. Los estudios experimentales de Askari ^[29], reportan mejora en la selectividad de membranas formadas con 6FDA; debido a la presencia de grupos voluminosos $C(CF_3)_2$, en relación a sus pares sin estos grupos. Determinan que la presencia de estos grupos voluminosos disminuye la movilidad intrasegmental e interrumpe el embalaje entre cadenas, como consecuencia se obtiene el endurecimiento de las cadenas principales, mejorando la selectividad. Sato y colaboradores ^[3] explican que el 6FDA proporciona a las membranas formadas alta estabilidad térmica. Sus estudios experimentales con poliimidas basadas en 6FDA aumentaron el volumen libre de las películas cuando se introduce un sustituyente de alto volumen, como el flúor, aumentando su permeabilidad. Adicionalmente, correlacionan el aumento de volumen libre con la disminución de las constantes dieléctricas y el índice de refracción.

Los métodos de fabricación de las membranas influyen en la determinación de los valores de permeabilidad, debido a que el flujo a través de la membrana depende del espesor y del área superficial. Recio y colaboradores ^[30], estudiaron un conjunto de membranas de 6FDA – 6FpDA, formadas a partir de diferentes disolventes. Los resultados muestran la importancia de retirar por completo los residuos de disolvente y de la velocidad de evacuación del mismo. Durante las etapas de formación de la membrana, el disolvente permite el espaciamiento entre las cadenas poliméricas incrementando el volumen libre en la membrana. La temperatura de ebullición del disolvente, así como su tamaño molecular son parámetros que juegan un papel importante en la formación de las membranas y en el acondicionamiento térmico posterior dado que la textura ultra microporosa es sensible a estas variables.

Por otra parte, luego de la reticulación química las membranas muestran alta resistencia a la plastificación ocasionada por absorción de CO_2 ^[7]. Lu Shao y colaboradores ^[31], determinan que el método de reticulación mediante un compuesto diamino puede usarse de forma generalizada para reticular polímeros

aromáticos, dado que la reticulación procede entre el diamino y el anillo imida. La reticulación se lleva a cabo una vez formada la membrana, mediante la inmersión de la misma en una solución con el agente reticulante, donde el tiempo de inmersión determina el grado de reticulación de la membrana.

Los resultados experimentales sobre reticulación química muestran que la modificación química del polímero incrementa la fuerza física, la estabilidad dimensional y la resistencia a disolventes de las membranas, con lo que se espera una mejora en su rendimiento ^[8, 12, 20]. La reticulación química es debida a la restricción de la movilidad de las cadenas poliméricas, lo que limita la flexibilidad del material, la cual decrece en función inversa al grado de reticulación.

Una forma para determinar el grado de reticulación de un polímero es mediante el hinchamiento de la estructura. El polímero reticulado se coloca en un disolvente adecuado a temperatura constante, y se mide el cambio en la masa o el cambio en el volumen ^[8].

Por su parte, debe considerarse el porcentaje en peso de polímero usado en la formación de las membranas. Este determina la importancia de retirar por completo los residuos de disolvente que está en función de la velocidad de evacuación del mismo, para maximizar el aumento del volumen libre ^[7].

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

EXPERIMENTAL

CAPÍTULO II METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

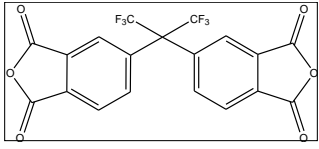
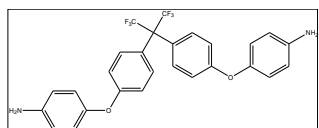
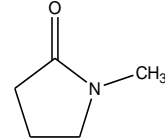
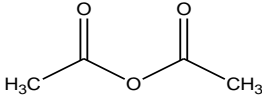
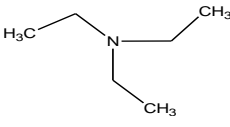
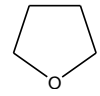
2.1 SÍNTESIS DE LA POLIIMIDA 6FDA-6FPA

La metodología de síntesis de la poliimida usada en este trabajo, fue desarrollada en el Laboratorio de membranas y materiales poliméricos de la FIQ ^[33]. Los monómeros utilizados para la reacción de polimerización fueron dianhídrido 4,4'-hexafluoroisopropiliden ftálico (6FDA) y 4,4'-hexafluoropropiliden bis(p-fenilenoxi) dianilina (6FPA). Previo a su uso, los monómeros fueron secados en una estufa a 125 pulgadas de Hg y 100 °C por doce horas.

La síntesis de la poliimida se llevó a cabo mediante la metodología de polimerización en dos pasos. En la primera etapa de la reacción, se adicionó el monómero diamino (6FPA) en un matraz de bola de tres vías y se agregó N-metil-2-pyrrolidona (NMP) como disolvente. Para permitir la disolución del monómero, el sistema se mantuvo en agitación magnética constante por una hora. Posteriormente, el monómero 6FDA se adicionó en pequeñas cantidades, en intervalos de 10 minutos. Entre cada porción agregada, se hizo vacío al reactor y se inyectó argón a la solución, para mantener una atmósfera inerte. Para finalizar esta etapa, el sistema se mantuvo a temperatura de 7°C y agitación magnética constantes por 24 horas. Para llevar a cabo 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. Luego de este periodo, se detuvo la reacción, el producto se precipitó con metanol y se lavó. Posteriormente, se evaporó el metanol residual a temperatura ambiente por 24 horas y se secó a temperatura controlada de 50°C durante 24 horas. Las principales especificaciones y estructuras de los monómeros y disolventes utilizados se muestran en el la Tabla 1.

La poliimida, antes de su uso para la formación de las membranas, se lavó en metanol en ebullición, posteriormente se secó por 12 horas a 50°C y finalmente secada a vacío de 125 pulgadas de Hg y 120°C por 12 horas.

Tabla 1. Especificaciones y estructuras de los monómeros y disolventes utilizados en la reacción de policondensación.

Reactivo	Método de purificación	Pureza (%)	Estructura molecular
dianhídrido 4,4'-hexafluoroisopropiliden ftálico (6FDA)	Secado	99	
4,4'-hexafluoropropiliden bis(p-fenilenoxi) dianilina (6FPA)	Secado	97	
N-metil, 2-pirrolidona (NMP)	Bidestilación a vacío a -50 cmHg	99.5	 C ₅ H ₉ NO
Anhídrido acético	Bidestilación a vacío a -50 cmHg	98.5	 (CH ₃ CO) ₂ O
Trietilamina (TEA)	Usado directamente del envase	>99	 C ₆ H ₁₅ N
Tetrahidrofurano (THF)	Usado directamente del envase	>99	 C ₄ H ₈ O

2.1.1 Caracterización de la poliimida

Determinación estructural de las poliimididas

La estructura química de la poliimida fue confirmada mediante la identificación de los grupos funcionales, esta se llevó a cabo mediante espectroscopia infrarrojo (FTIR-ATR), en un Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier

marca Perkin Elmer modelo Spectrum One, se utilizó un accesorio de reflexión atenuada ATR. La región medida fue el infrarrojo medio (4000-650 cm^{-1}).

Medición experimental de densidad

Una vez seco el polímero se determinó su densidad mediante el principio de Arquímedes, usando la Ecuación 11. Se utilizó un picnómetro con una capacidad de 10 ml y hexanos como disolvente de referencia (densidad=0.6548 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Las mediciones se realizan por triplicado para garantizar la reproducibilidad de los datos, y el valor final de densidad se tomó como el promedio de los datos experimentales obtenidos para cada polímero.

$$\rho = \frac{m_{\text{muestra}} (\rho_{\text{ref}})}{m_{\text{muestra}} - (m_1 - m_2)} \quad \text{Ecuación 11}$$

Determinación del peso molecular

Se determinó el peso molecular y la polidispersidad por cromatografía de permeación en gel (GPC) en un cromatógrafo Waters 2695 Alliance separation module en el Laboratorio de Polímeros del Instituto en Investigación en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México. El equipo cuenta con un detector de índice de refracción integrado modelo Waters 2414, desgasificador en línea y un banco de dos columnas Waters HPLC: STYRAGEL HR 4E con un intervalo de M_w de 50 a 1×10^5 y STYRAGEL HR 5E con un intervalo de M_w de 2×10^3 a 4×10^6 . Se usó tetrahidrofurano (THF) como eluyente a $0.3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ y temperatura de 35 $^{\circ}\text{C}$. Se realizaron dos curvas de calibración utilizando estándares de poliestireno y polimetilmetacrilato.

Determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g)

La T_g se determinó mediante calorimetría diferencial de barrido en un equipo DSC marca Mettler Toledo, modelo DSC1. El equipo se operó con corriente de nitrógeno de $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, horno de plata, calibrado con In. Los crisoles que se

utilizaron fueron de aluminio electrolítico. La tasa de calentamiento utilizada fue de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, en un intervalo de 25-400°C.

2.2 FORMACIÓN Y MODIFICACIÓN DE LAS MEMBRANAS

2.2.1 Formación de las membranas densas

Las películas fueron formadas a diferentes espesores, a partir de la técnica de evaporación del disolvente. El espesor de las membranas se controló ajustando la concentración del polímero en solución. El disolvente utilizado fue tetrahidrofurano (THF). La solución se filtró y vertió en arillos de cristal sobre vidrio, el disolvente se removió por evaporación controlada a temperatura ambiente por 12 horas. Las películas se retiraron de la base de vidrio con agua, luego se secaron a temperatura ambiente por 3 horas y posteriormente por 6 horas a vacío y 120°C.

El espesor de las membranas se midió con un micrómetro digital marca CMS, modelo EM-9001N. El valor usado como espesor de cada membrana se determinó como el promedio de 10 mediciones, realizadas en diferentes puntos de su superficie. La tolerancia para el espesor requerido se marcó con una variabilidad de $\pm 1\mu\text{m}$.

La determinación de la densidad de la membrana se realizó con una balanza analítica Mettler Toledo XS105, la cual cuenta con sistema de determinación de densidad. El instrumento permite una legibilidad de 0.1 mg y un tiempo de estabilización de 1.5 segundos. 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.

2.2.2 Modificación química de las membranas

La modificación de las membranas se llevó a cabo por inmersión en agente reticulante a diferentes tiempos, requeridos para el diseño de experimentos. Para

ello, se usó una solución de agente reticulante y metanol a diferentes concentraciones (% V/V). El agente reticulante usado fue pentadiamino. Cumplido el tiempo de inmersión, estas se lavaron en metanol fresco para detener la reacción de reticulación, y posteriormente se lavaron en metanol a ebullición para remover los residuos de la solución reticulante. Las membranas fueron secadas a temperatura ambiente por 3 horas y posteriormente en una estufa de vacío por 6 horas y 120°C, para remover por completo el disolvente.

La confirmación de la reticulación se determinó con pruebas de solubilidad de la membrana en THF. La membrana se sumergió en el disolvente, luego la masa insoluble de la membrana se extrajo del disolvente y se secó a 80°C, hasta peso constante. El peso de la membrana se determinó al inicio y al final de la prueba. La fracción de masa insoluble (f_{MI}) se asoció con la masa de la poliimida reticulada y se calculó con la Ecuación 12.

$$f_{MI} = m_1/m_0 \quad \text{Ecuación 12}$$

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

Las membranas reticuladas se caracterizaron mediante FTIR-ATR para identificar la modificación a los grupos funcionales.

2.3 CÁLCULO DE LA FRACCIÓN DE VOLUMEN LIBRE

Para las poliimidias reticuladas formadas como membranas se calculó la *FVL* de acuerdo a la Ecuación 1. Se utilizaron los datos experimentales de densidad para determinar el volumen molar específico (V^*), establecido como el volumen total del polímero. El volumen teórico ocupado por las moléculas (V_0) se determinó con la Ecuación 2, donde V_w es la suma de los volúmenes de van der Waals estimado por el método de contribución de grupos de Bondi.

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 13.

$$V^* = f_{MI} \cdot V_R \cdot PM_R + (1 - f_{MI}) \cdot V_{NR} \cdot PM_{NR} \quad \text{Ecuación 13}$$

Para la obtención de V^* , se multiplicó el V_R y V_{NR} por los valores de pesos moleculares de la unidad repetida del polímero totalmente no reticulado (PM_{NR}) y el peso molecular de unidad repetida del polímero totalmente reticulado (PM_R), respectivamente. Teniendo en cuenta que $V = 1/\rho$, donde ρ puede referirse a la densidad del polímero no reticulado (ρ_{NR}) o al polímero reticulado (ρ_R). Los valores de ρ_{NR} y ρ_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 ^[32]. Para este cálculo se utiliza el volumen específico de la muestra semicristalina y la determinación de la fracción de masa cristalina se obtiene de la relación con los volúmenes específicos de la fracción totalmente cristalina y totalmente amorfa. La validez de esta propuesta se basa en la que tanto los polímeros amorfos como los reticulados son materiales ordenados.

2.4 EVALUACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE LAS MEMBRANAS

Las membranas se evaluaron al medir su permeabilidad a gases puros, probados en la siguiente secuencia y de diferentes radios cinéticos: H_2 (2.89 Å), N_2 (3.64 Å), CH_4 (3.80 Å) y CO_2 (3.30 Å), en un módulo de permeación isocórico construido en el Laboratorio de membranas y materiales poliméricos de la FIQ. Las pruebas de permeación se llevaron a cabo con una presión de alimentación de 20 psi y 35 °C

de temperatura. Las membranas a permear se enmascararon con aluminio para delimitar el área efectiva de permeación y posteriormente fueron montadas en el reactor. El sistema se desgasificó por 12 horas, para garantizar que la membrana esté libre de gases en el inicio del experimento. Los valores de permeabilidad se calcularon por el método de tiempo de retardo a partir de la Ecuación 8 y la selectividad con la Ecuación 5.

Se construyeron los gráficos de límite superior de Robeson para los pares de gases de interés, donde la relación de selectividad y permeabilidad se calcula con la Ecuación 6. Se usaron los datos de factor frontal (k) y pendiente del límite superior (n) reportados por Robeson ^[18] para su primera propuesta (1991) y para el actual límite superior (2008). Finalmente los datos de permselectividad de este trabajo fueron ubicados en el gráfico de Robeson.

2.5 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

El diseño de experimentos no es más que la planificación ordenada y coherente de los ensayos a realizar. El objetivo es realizar el mínimo número de ensayos posible para obtener la máxima información posible. Para la realización de este trabajo se utilizó la metodología de los DOE, para entender la relación entre la estructura de las poliimidas y la permeabilidad a gases.

Para este estudio se eligieron tres parámetros experimentales modificables, a partir de este momento llamados factores: espesor de la membrana (μm), concentración de pentadiamino (%V/V, solución de reticulante) y tiempo de inmersión de la membrana en la solución de reticulante (min). Estos factores son de índole cuantitativa, debido a que se pueden expresar en forma numérica, y continuos debido a que pueden tener un valor numérico intermedio en un rango. Se eligieron estos factores por ser considerados de mayor influencia sobre el grado de reticulación de una membrana. Esta modificación química tiene como resultado que el polímero se vuelve insoluble en un disolvente debido a la generación de enlaces covalentes. Dependiendo del grado de reticulación, la

membrana puede o no disolverse en su totalidad. La parte de masa insoluble de cada membrana, como fracción (f_{MI}), se estableció como variable de respuesta.

Para el ajuste de los niveles de los factores modificables se tomó como referencia los datos de un estudio previo de estas membranas ^[33], el cual reporta espesor de 55 μm , concentración de pentadiamino en solución de metanol del 10 % V/V y tiempos de reticulación de 10 y 120 minutos. Estos valores sirvieron para determinar los niveles admisibles (bajo, medio y alto) de los factores para la formación y modificación de las membranas. Para facilitar el manejo de los factores modificables y sus respectivos niveles fue necesaria su codificación. Los niveles se referenciaron por -1 para el nivel bajo, +1 para el nivel alto y 0 para nivel medio. En la

Tabla 2 quedaron resumidos los factores utilizados, sus niveles y su codificación.

Las metodologías de DOE utilizadas fueron, inicialmente un diseño factorial 2^3 y posteriormente un diseño de respuesta de superficie Box Benhken para tres factores (BB3). El diseño BB3 incluyó nuevos experimentos y un nuevo nivel para obtener información sobre una posible curvatura del modelo.

Una vez obtenidos todos los datos del experimento, estos se analizaron con el software estadístico Minitab 17.

Los experimentos se realizaron en la forma aleatoria, esta opción está predeterminada por Minitab 17, al crear un experimento. Esto ayuda a garantizar que el modelo cumpla con ciertos supuestos estadísticos y contribuye a reducir los efectos de factores no incluidos en el estudio.

Tabla 2. Niveles y codificaciones de los factores independientes.

Factores independientes	Unidades	Valores naturales	Valores codificados
Espesor de membrana (A)	Micrómetro (µm)	30	-1
		55	0
		80	1
Concentración de pentadiamino (B)	%V/V	3	-1
		10	0
		17	1
Tiempo de inmersión (C)	Minutos (m)	10	-1
		55	0
		120	1

2.5.1 Diseño de experimentos 2^3

El DOE factorial completo 2^3 , representa el estudio de los tres factores en dos niveles, cuyas combinaciones representan un total 8 experimentos. La Ilustración 1 muestra la representación geométrica del DOE 2^3 . Esta se visualiza como un cubo donde el espesor figura en el eje “x”, la concentración de pentadiamino el eje “y” y el tiempo de inmersión de la membrana en el eje “z”. Los vértices de este cubo corresponden a cada una de las corridas del dominio experimental.

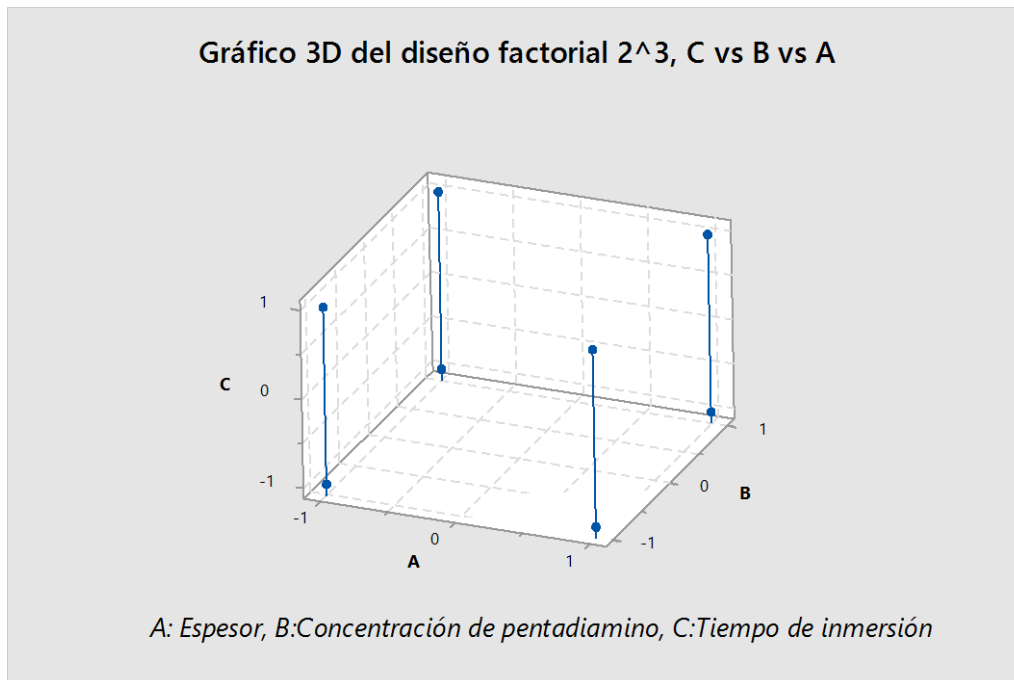


Ilustración 1. Representación geométrica del DOE 2^3 (Minitab 17).

2.5.2 Diseño de experimentos Box-Behnken para tres factores (BB3)

La utilización del diseño de superficies de respuesta BB3 permitió introducir puntos al centro en los factores dentro de la zona segura de operación, tres niveles para cada una de ellos, los cuales se combinaron para determinar un total 13 experimentos y 2 réplicas del punto central (con todas los factores en el nivel medio), lo que permite agregar grados de libertad al error. La Ilustración 2 muestra la representación geométrica de este DOE BB3, donde puede visualizarse como un cubo donde se encuentran graficados en el eje “x” los niveles para el espesor, en el eje “y” los niveles para la concentración de pentadiamino y en el eje “z” el tiempo de inmersión. Los puntos marcados en el gráfico corresponden a cada uno de los experimentos.

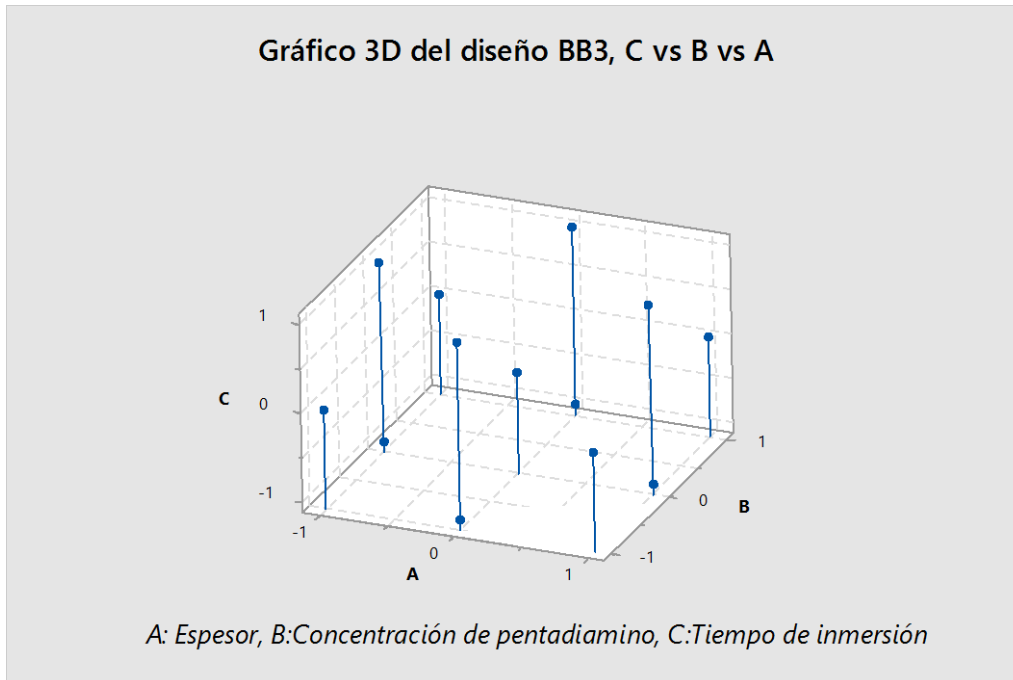


Ilustración 2. Representación geométrica del diseño de superficie de respuesta BB3 (Minitab17).

Los principales conceptos estadísticos utilizados en la descripción de los datos, interpretación de gráficos y la realización de inferencias para el DOE puede consultarse el Anexo 1, al final de este documento.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA POLIIMIDA 6FDA-6FPA

La poliimida 6FDA-6FPA, resultado de la policondensación, fue un líquido viscoso que se precipitó en metanol, la estructura de la unidad de repetición se muestra en la Figura 2. En la ilustración se presenta apariencia física de la muestra antes y después de la precipitación.

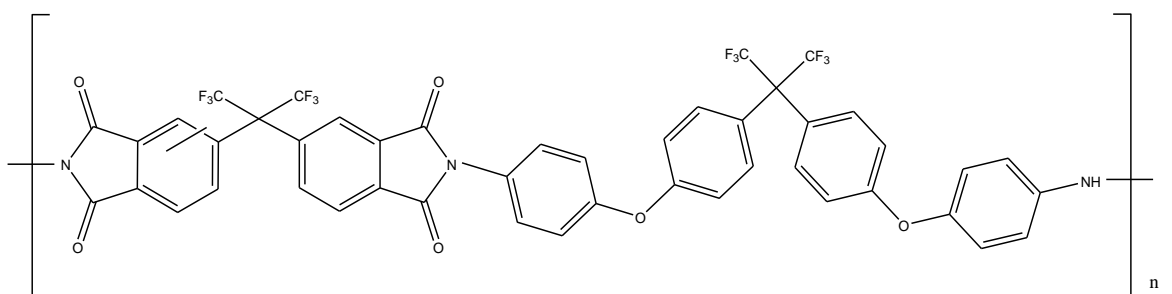


Figura 2. Unidad de repetición de la poliimida 6FDA-6FPA.

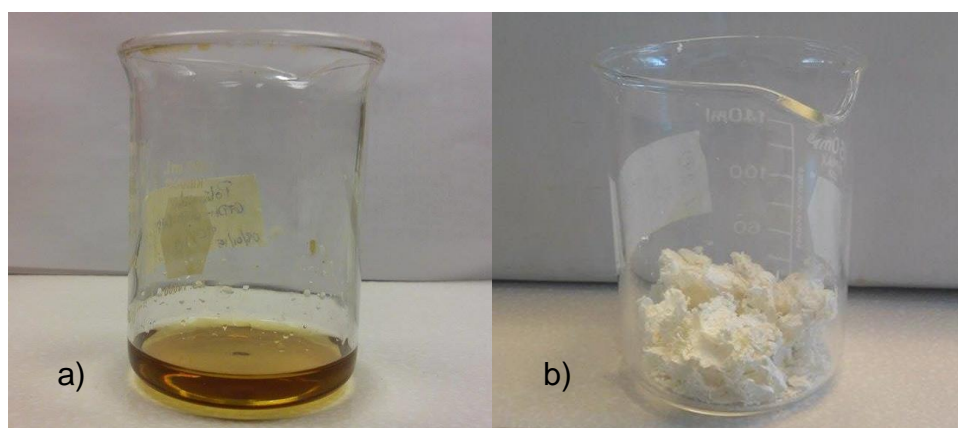


Ilustración 3. a) Poliimida antes de su precipitación, b) Poliimida después de su precipitación en metanol.

La estructura química de la poliimida fue confirmada por FTIR-ATR. La Figura 3 presenta el espectro FTIR de la poliimida 6FDA-6FPA donde se puede identificar

para la imida en 1780 cm^{-1} $\nu^d_{\text{C=O}}$, 1726 cm^{-1} $\nu^s_{\text{C=O}}$, 1380 cm^{-1} $\nu_{\text{OC-N-CO}}$ y en 722 cm^{-1} ν_{CNC} . Adicionalmente, se identificaron picos de vibraciones fuertes para $\nu_{\text{C-F}}$ en 1245 cm^{-1} , 1207 cm^{-1} , 1174 cm^{-1} del grupo hexafluoroisopropilideno. Todas estas señales indican claramente la presencia del grupo imida y confirman la estructura de la poliimida deseada.

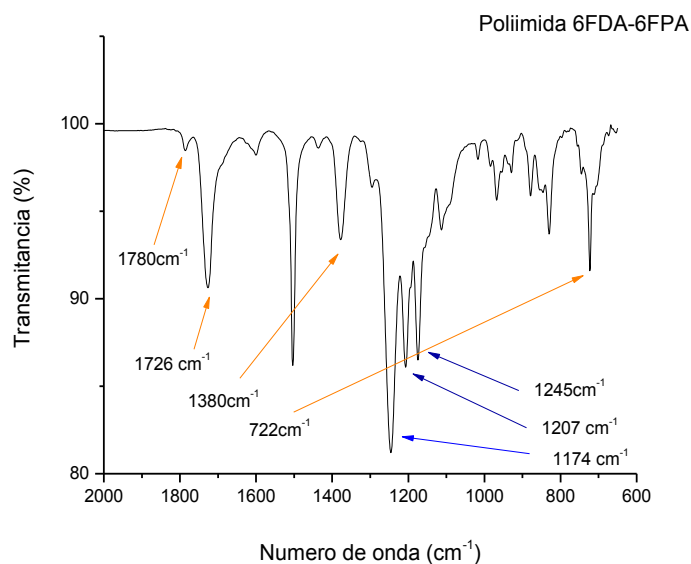


Figura 3. Espectro de FTIR de la poliimida 6FDA-6FPA.

En la Tabla 3 se encuentran resumidas las propiedades físicas de la poliimida: peso molecular, polidispersidad y Tg. La polidispersidad se reporta con un valor de 1.734, la magnitud de este valor se asocia a polímeros de baja polidispersidad. Para todos los polímeros esta relación es siempre mayor que uno y se incrementa con el aumento de la polidispersidad. En diferentes polímeros puede tomar valores entre 1.5 y 3, dependiendo de tipo de polimerización. Ocasionalmente este valor puede alcanzar valores de 25 [34]. El peso molecular bajo de esta poliimida (Mw=18,024) facilita el proceso de conformado. Esto debido a que los altos pesos moleculares contribuyen a la alta resistencia mecánica del polímero.

Tabla 3 Propiedades físicas de la poliiimida 6FDA-6FPA.

Peso molecular (Mn)	Polidispersidad	Tg (°C)
18, 024	1.734	256.14

En la Figura 4 se presenta el termograma, que muestra dos barridos en calentamiento realizados a la poliiimida 6FDA-6FPA para la determinación de la Tg. En el primer calentamiento, se observan picos en la zona endotérmica, que corresponden a eventos térmicos relacionados a la evaporación de los disolventes. Durante este primer calentamiento, se borra el historial térmico de la muestra. La Tg se determina mediante el cambio observado en la línea base durante el segundo calentamiento y se identifica como un escalón. El valor de Tg fue determinado con STARe Software de análisis térmico.

El valor de la Tg (256.14 °C) de la poliiimida 6FDA-6FPA se sitúa dentro de valores conocidos para polímeros de la misma naturaleza. La Tg para polímeros amorfos vítreos está reportada en el intervalo 231 a 325 °C y para poliiimidas a base de 6FDA en el intervalo de 294 a 306 °C ^[35]. La Tg es una transición extremadamente sensible a la estructura del polímero, y se asocia a los efectos estéricos y a las interacciones intra e inter moleculares ^[36].

El valor de Tg de la poliiimida 6FDA-6FPA se relaciona con un material de alta estabilidad térmica, esto debido a que el complejo de transferencia de carga funciona no solamente entre unidades adyacentes de la cadena polimérica, sino también entre las cadenas, manteniéndolas fuertemente unidas. Adicionalmente, los enlaces éter permiten gran movilidad a una parte de la cadena, lo que se ve reflejado en otras características de la poliiimida, como el volumen libre.

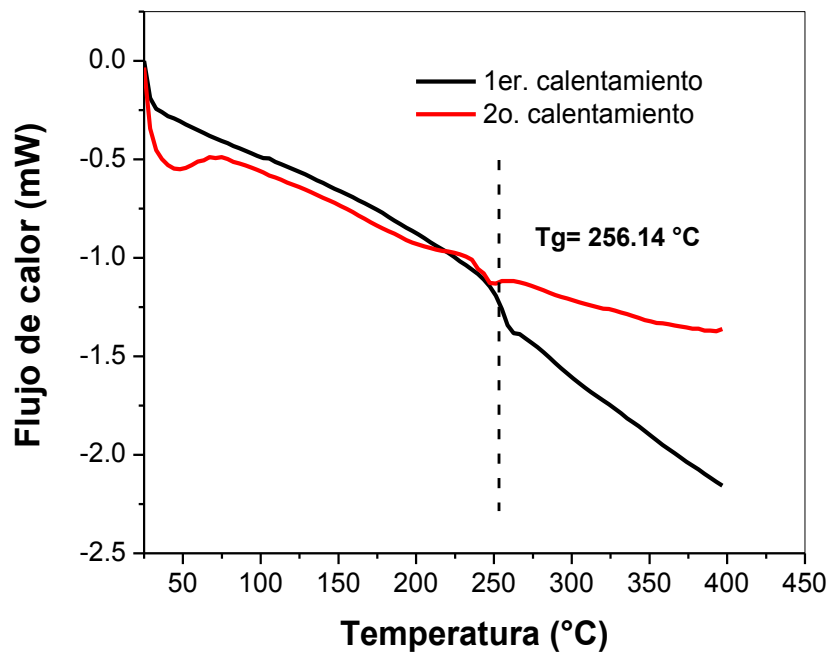


Figura 4. Termograma de la poliimida 6FDA-6FPA.

3.2 MODIFICACIÓN DE LAS MEMBRANAS

En general se considera que la movilidad de las cadenas y el empaquetamiento entre cadenas están fuertemente relacionados con la permeabilidad a los gases. Dentro de la matriz polimérica pueden ocurrir saltos difusivos cuando los movimientos de segmentos de cadena generan huecos transitorios que son más grandes que el penetrante.

Cuando la temperatura aumenta, la movilidad de las cadenas poliméricas aumenta y se pueden generar huecos interconectados que incrementan el número de sitios disponibles para el paso del gas. Consecuentemente, pueden atravesar la membrana moléculas de mayor tamaño cinético, disminuyendo la selectividad. Estudios recientes han sido dedicados a la modificación de la densidad de empaquetamiento, mediante reticulación de las estructuras, con el fin de mejorar la permeabilidad o la selectividad ^[37]. En efecto, la reticulación química de un polímero tiene como objetivo la modificación del volumen libre, la densidad del

empaquetamiento de las cadenas y por lo tanto, la movilidad del segmentos como resultado de la generación de enlaces covalentes entre las cadenas poliméricas y el agente reticulante.

Para la aplicación del DOE, se formaron una serie de membranas planas y estas fueron modificadas por reticulación química por inmersión en solución de pentadiamino, a partir de la combinación de los tres factores en sus diferentes niveles. En base a las características de la poliimida y del agente reticulante se propuso el mecanismo de reticulación que muestra la Figura 5. Este mecanismo propone que los grupos amino en el pentadiamino (agente reticulante) reaccionan con grupos imida para formar grupos amida, uniendo las cadenas poliméricas. El mecanismo de reticulación es una adición nucleófila, que se realiza en dos etapas. Este mecanismo se puede llevar a cabo por la diferencia de electronegatividad entre el átomo de carbono y el oxígeno, lo que determina la reactividad el grupo carbonilo. El átomo de carbono, es el elemento electrofílico del grupo carbonilo, presenta hibridación sp^2 y se sitúa en el plano, y por tanto está relativamente libre de impedimento estérico y abierto al ataque desde ambos lados del doble enlace $C=O$. La reacción más común para este grupo consiste en la unión de un nucleófilo y un protón. En la primera etapa de la reacción, el pentadiamino, una amina primaria básicamente nucleófila, se desprotona debido a la influencia del electrófilo unido al grupo acilo, y se une al grupo carbonilo como una amida secundaria. El protón se debería coordinar con el oxígeno, sin embargo, el nitrógeno unido al grupo acilo es más electrófilo que el oxígeno y la deslocalización electrónica migra hacia el nitrógeno. Esto es posible debido a la facilidad del nitrógeno a adquirir electrones o su capacidad para soportar una carga negativa. En la segunda etapa de la reacción el nitrógeno se asocia al protón saliente de la amina.

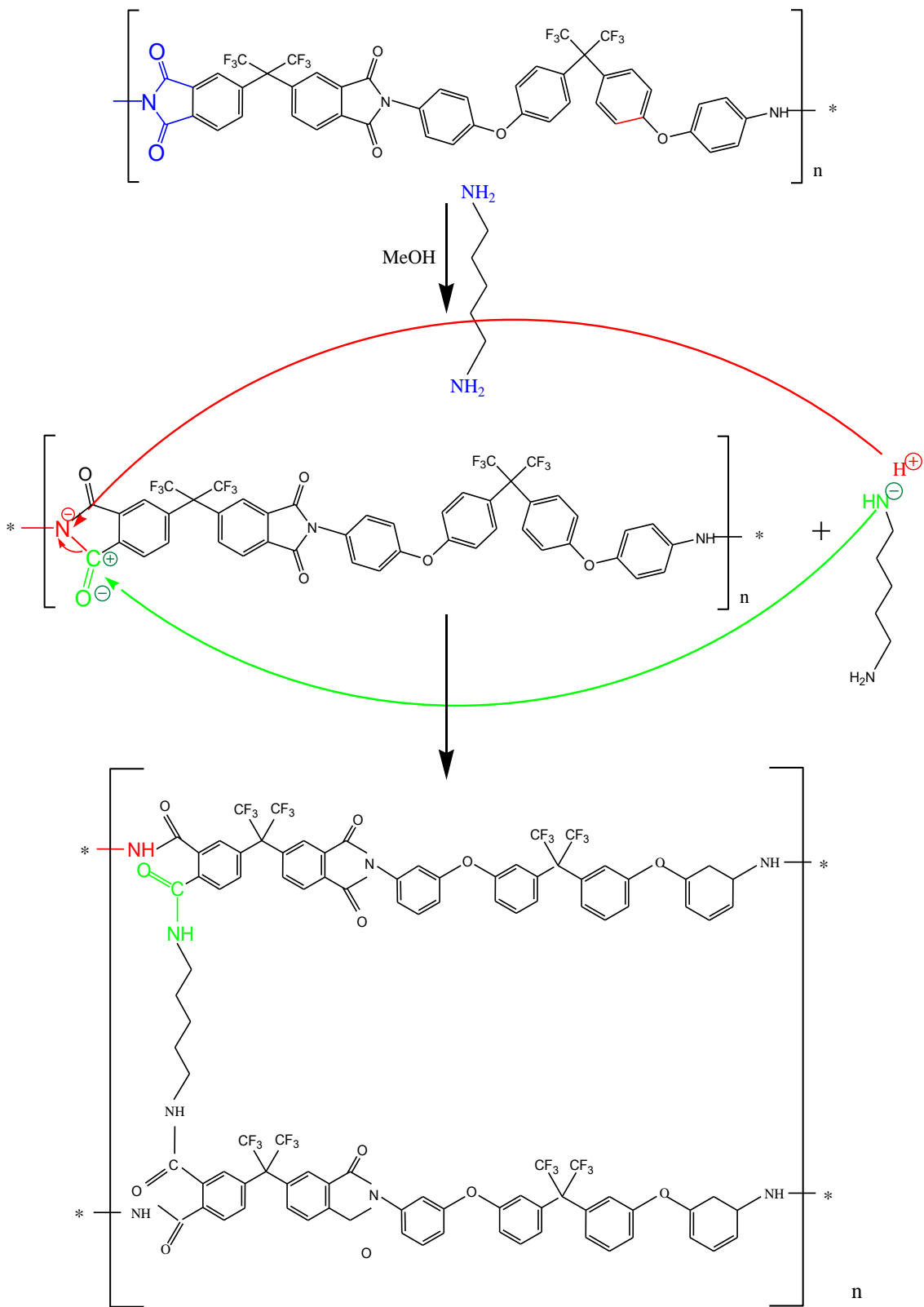


Figura 5. Mecanismo de reacción de reticulación química.

El cambio en la estructura de la poliimida, como resultado de la reticulación, fue identificado con FTIR-ATR. La Figura 6 muestra una comparación de los espectros de la poliimida antes y después de la modificación a diferentes condiciones de reticulación. En el gráfico se pueden observar las intensidades de los picos característicos de los grupos imida en 1380 cm^{-1} $\nu_{\text{OC-N-CO}}$, 1726 cm^{-1} $\nu_{\text{C=O}}^{\text{s}}$ y 1780 cm^{-1} $\gamma_{\text{C=O}}^{\text{d}}$, los cuales decrecieron a mayor grado de reticulación. En paralelo, aparecieron los picos característicos de los grupos amida. Una banda ancha en 3300 cm^{-1} $\nu_{\text{NH}}^{\text{s}}$ y 1501 cm^{-1} $\delta_{\text{NH}}^{\text{d}}$ característica de las amidas secundarias en especies asociadas, y la presencia en 1660 cm^{-1} $\nu_{\text{C=O}}$. Las intensidades de estas bandas aumentaron con el aumento de la reticulación.

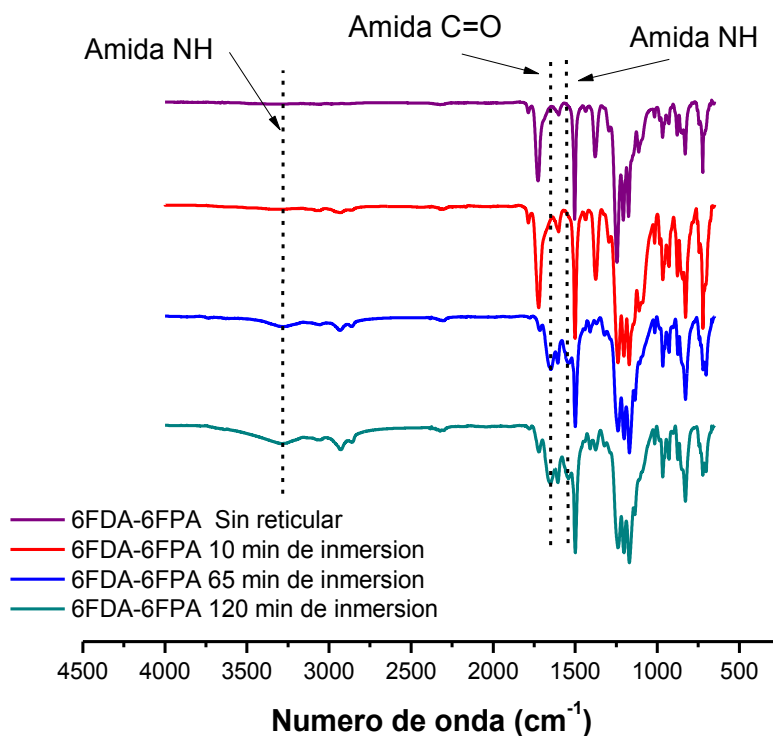


Figura 6. Resultados de FTIR-ATR de 6FDA-6FPA sin reticular y reticulado.

Para corroborar la reticulación de la poliimida, las membranas fueron sumergidas en THF para determinar la fracción de la masa insoluble. La Tabla 4 presenta los valores de f_M y densidad para todas las membranas modificadas utilizadas en los

DOE. En la primera columna se muestra la clave de la membrana con los factores no codificados, donde los primeros dos dígitos representan el espesor, los siguientes dos representan la concentración del pentadiamino y los últimos representan el tiempo de inmersión. En la siguiente columna se encuentra especificado DOE del que formó parte la membrana. En la tercera columna se encuentran los factores codificados. Finalmente, la columna f_{MI} indica la fracción de masa insoluble de la membrana.

Los resultados de esta prueba mostraron que todas las membranas se reticularon, en diferentes grados. La membrana 55-03-120 presenta el valor más alto ($f_{MI} = 1$), que se asocia al mayor grado de reticulación, en tanto que la membrana 30-03-65 presenta un valor de 0.5154 asociado al menor grado de reticulación. Es importante resaltar que en todos los casos, el grado de reticulación es mayor al 50%.

Tabla 4. Valores de densidad y f_{MI} para las membranas modificadas.

Membrana	Diseño	Factor			f_{MI}
		A	B	C	
30-03-10	2^3	-1	-1	-1	0.5519
30-03-65	BB3	-1	-1	0	0.5154
30-03-120	2^3	-1	-1	1	0.7886
30-10-10	BB3	-1	0	-1	0.6132
30-10-120	BB3	-1	0	1	0.8647
30-17-10	2^3	-1	1	-1	0.6798
30-17-65	BB3	-1	1	0	0.5360
30-17-120	2^3	-1	1	1	0.9367
55-03-10	BB3	0	-1	-1	0.8530
55-03-120	BB3	0	-1	1	1.0000
55-10-65	BB3	0	0	0	0.6892

Tabla 4. Valores de densidad y f_M para las membranas modificas. Continuación.

Membrana	Diseño	Factor			f_M
		A	B	C	
55-17-10	BB3	0	1	-1	0.6489
55-17-120	BB3	0	1	1	0.7507
80-03-10	2 ³	1	-1	-1	0.8793
80-03-65	BB3	1	-1	0	0.9484
80-03-120	2 ³	1	-1	1	0.7677
80-10-10	BB3	1	0	-1	0.7889
80-10-120	BB3	1	0	1	0.8234
80-17-10	2 ³	1	1	-1	0.8567
80-17-65	BB3	1	1	0	0.8739
80-17-120	2 ³	1	1	1	0.8633

3.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

3.3.1 Diseño de experimentos 2³

Evaluación inicial de los datos

La Tabla 5 muestra la matriz del DOE factorial 2³ y los resultados obtenidos para la f_M al realizar los experimentos en orden estándar.

Tabla 5. Matriz de experimentos y respuesta medida.

Experimento	Matriz de experimentos			Respuesta
	A	B	C	f_{MI}
1	-1	-1	-1	0.5519
2	-1	-1	1	0.7886
3	-1	1	-1	0.6798
4	1	-1	-1	0.8793
5	-1	1	1	0.9367
6	1	-1	1	0.7677
7	1	1	-1	0.8567
8	1	1	1	0.8633

Para este DOE se tienen ocho experimentos definidos. Para los resultados experimentales de f_{MI} se realizó un análisis de ANOVA, del cual se obtuvo un gráfico de efectos principales A, B, C (Figura 7). Donde se analiza el efecto de los factores simples sobre la variable de respuesta, debido a que se tiene graficada la media de cada nivel de cada factor. Se concluye que los niveles altos de los tres factores A, B y C, aumentan el valor de f_{MI} .

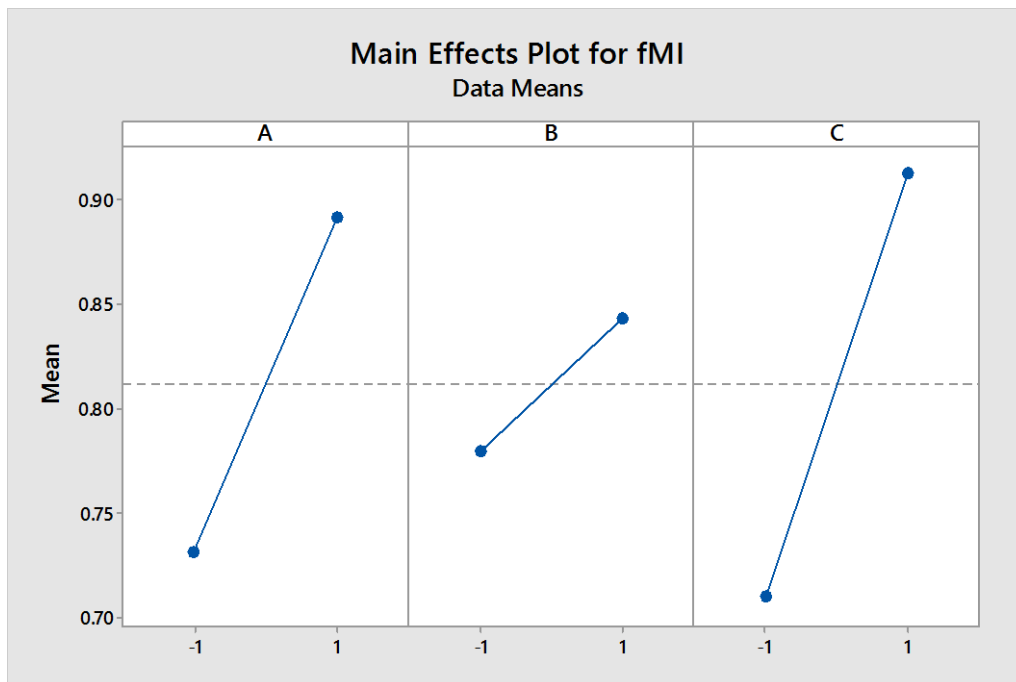


Figura 7. Gráfico de efectos principales sobre la f_{MI} .

Análisis estadístico del DOE 2³

Para realizar el análisis de varianza por medio de Minitab 17, se ejecutó la regresión factorial seleccionando el total de efectos; simples o principales A, B y C, las interacciones dobles AB, AC, BC y una interacción triple ABC.

Debido a que el DOE no tuvo replicas y que se tomaron en cuenta todos los efectos simples e interacciones posibles, no quedaron grados de libertad (GL) para el error. Esto representa un modelo saturado para el cual Minitab 17 no reporta valores estadísticos. Para resolver esta situación, se ajustó el modelo sin la interacción triple de los factores. Las interacciones triples generalmente no influyen de manera significativa y puede considerarse como un efecto ignorable.

Análisis estadístico del DOE 2³ sin interacción triple de los factores.

Al ejecutar la regresión factorial, sin la interacción triple, con un nivel de significancia (α) de 0.15, Minitab 17 reportó el análisis de varianza. La Tabla 6 proporcionó los valores de la probabilidad (valor P) asociada para cada uno de los términos incluidos y para el modelo lineal general. Con valores P para este modelo se pudo determinar que el efecto simple A y el efecto de la interacción doble AC, son estadísticamente significativos, debido a que sus magnitudes son menores al nivel de significancia (α). El valor P, es un probabilístico, que oscila entre 0 y 1; y muestra la probabilidad de haber obtenido el resultado deseado si supone que la hipótesis nula es cierta.

Tabla 6. Valores P para los términos incluidos en un modelo lineal.

Análisis de varianza	
Término	Valor P
Modelo	0.196
Lineal	0.185
A	0.149*
B	0.174
C	0.157
2-interacciones	0.190
A*B	0.286
A*C	0.103*
B*C	0.392

Los asteriscos denotan los efectos principales e interacciones más significativos, $P < 0.15$.

Para reforzar este análisis e inferir sobre los efectos que influyen en la variable de respuesta, f_{MI} , también se interpretó la gráfica de probabilidad normal y el diagrama de Pareto de los efectos estandarizados.

En el gráfico de probabilidad normal de efectos estandarizados Figura 8, se encuentra graficada una línea ajustada que indica donde se esperaría que se situaran los puntos si los efectos fueran cero. Los efectos significativos tienen una etiqueta y se sitúan hacia el lado izquierdo o derecho de la gráfica. Este gráfico permitió identificar los factores significativos, símbolos cuadrados: A y AC. Sin embargo, este tipo de gráfico dificulta la comparación de las magnitudes de los efectos positivos y negativos, por lo que es de mayor conveniencia la interpretación del gráfico de efectos estandarizados normales (absolutos). En este gráfico (Figura 9), se puede observar la misma línea ajustada y los valores absolutos de los efectos. Todos los efectos significativos están en el lado derecho del origen, esto permitió comparar sus magnitudes relativas. En el gráfico se observa que los términos AC y A son los puntos más distantes a la derecha y representan los efectos más significativos. Siendo AC más significativo que A.

Adicionalmente el gráfico de Pareto de efectos estandarizados (Figura 10), reforzó el análisis. Para la generación de este gráfico cada efecto es transformado a un estadístico-t dividiéndolo entre su error estándar. Esta estandarización de efectos son graficados en orden decreciente de la magnitud absoluta. En adición, una línea es dibujada sobre el gráfico para determinar si un efecto es estadísticamente significativo en dependencia del nivel de significancia especificado. En este gráfico los efectos que se extienden más allá de la línea de referencia son significativos: AC y A.

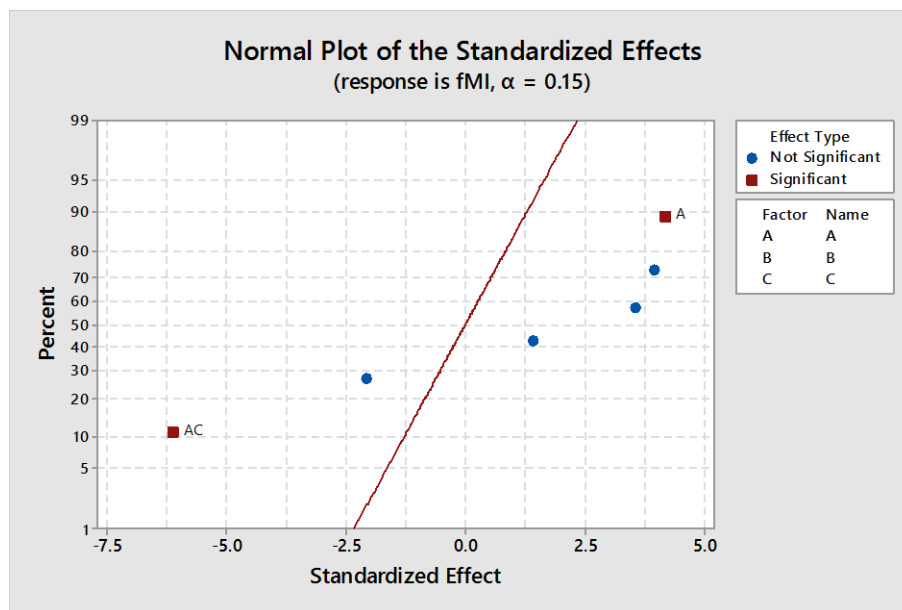


Figura 8. Gráfica de probabilidad normal de efectos estandarizados (Minitab17).

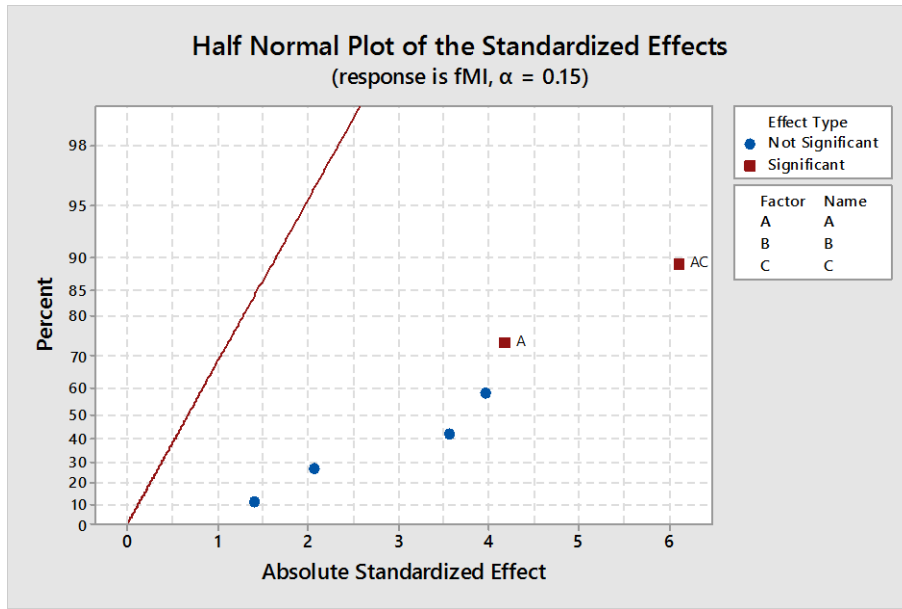


Figura 9. Gráfica de efectos estandarizados normales absolutos (Minitab17).

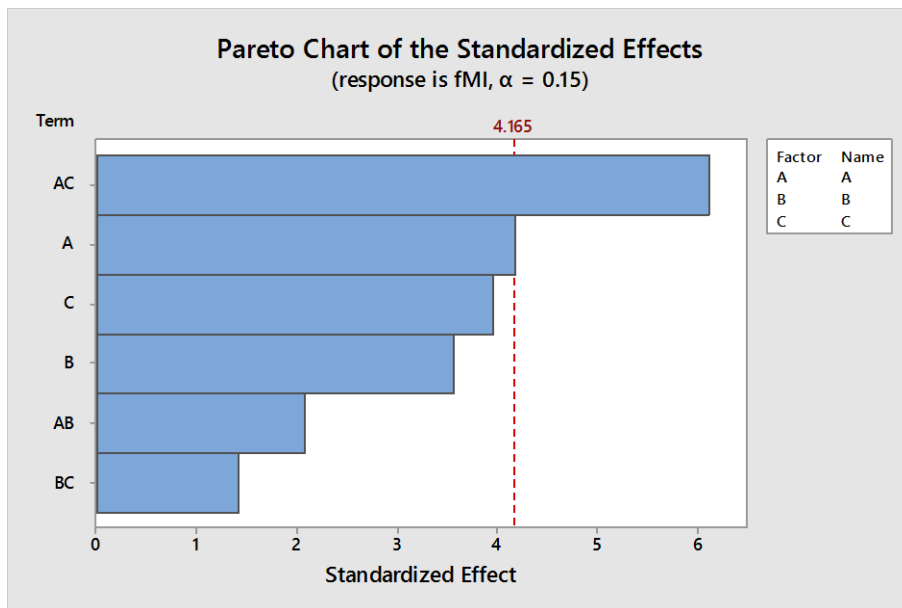


Figura 10. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados (Minitab17).

Gráficos factoriales

En estos gráficos cada punto de interacción muestra el promedio de f_{MI} con diferentes combinaciones de los niveles de los factores. En Figura 11, se muestra

el gráfico de la interacción entre los efectos principales. La interacción entre A y B se muestran líneas paralelas, lo que determina que no hay interacción entre esos dos factores. En las interacciones de A y C y B y C las líneas no son paralelas, lo que indica que existe una interacción entre dos factores. Este análisis permite determinar que la mayor f_{MI} se alcanza cuando los factores se encuentran en su nivel alto.

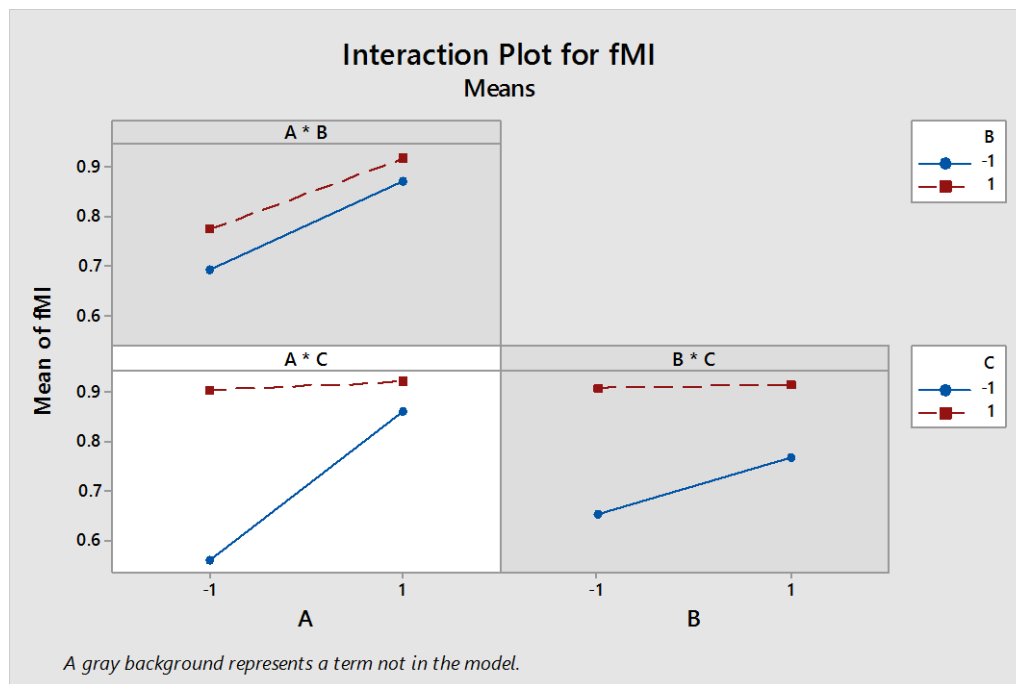


Figura 11. Gráfico de interacción de efectos principales sobre f_{MI} .

La regresión factorial generó una ecuación de modelo lineal con efectos principales e interacciones de dos factores. En la Tabla 7, se muestra la ecuación lineal que ajusta los datos y los valores de coeficiente de correlación (R^2), coeficiente de correlación ajustado (R^2_{ajs}), el coeficiente de correlación pronosticado (R^2_{pred}) y el error estándar de la regresión (S).

Tabla 7. Ecuación de regresión con unidades codificadas y coeficientes de correlación.

Modelo	S	R²	R²(ajs)	R²(pred)
$f_{MI} = 0.7905 + 0.0512 A + 0.0436 B +$ $0.0486C + 0.0486 C - 0.0254 A*B -$ $0.0748 A*C + 0.0173 B*C$	0.0346	98.90%	92.28%	9.38%

El valor de $S = 0.0346$ permite determinar un buen ajuste del modelo, las unidades corresponden a la f_{MI} , y es la distancia estándar que separa a los valores de la variable de respuesta de los datos de la línea de regresión ajustada. El modelo tiene una R^2 de 98.90%, lo que también corrobora el ajuste de los datos al modelo.

3.3.2 Diseño de superficie de respuesta BB3

Para conocer si existe un ajuste de los datos a un modelo no lineal se realizó un DOE de superficie de respuestas. El DOE BB3, permitió incluir valores al centro en cada uno de los factores. Los valores de f_{MI} obtenidos para el plan de experimentos se encuentran concentrados en la Tabla 8.

El análisis del diseño de superficies se realizó con el ajuste a diferentes modelos. Cada uno de ellos incluye diferentes términos para determinar aquellos que pueden modelarse en la superficie de respuesta. Al incluir cualquier término de segundo orden (cuadrados o interacciones), se modelan datos curvilíneos.

Fueron cuatro los modelos utilizados: lineal, lineal y cuadrados, lineal e interacción de dos factores y cuadrado completo. El nivel de significancia utilizada para estos modelos fue del 5%. Adicionalmente, se utilizó Stepwise, con $\alpha = 0.15$.

Stepwise (regresión escalonada), es un asistente de Minitab 17 que selecciona un modelo de forma automática, mediante la adición o eliminación de predictores

eliminados o agregados en los diferentes pasos, sobre la base de su significación estadística.

La Tabla 9 concentra los modelos utilizados, los términos incluidos en cada modelo, los valores de coeficiente de correlación (R^2), coeficiente de correlación ajustado (R^2_{ajis}), el coeficiente de correlación pronosticado (R^2_{pred}) y el error estándar de la regresión (S).

Tabla 8. Plan de experimentos para el diseño BB3 y los valores obtenidos para f_M .

Membrana	Factor			f_M
	A	B	C	
30 R3 T65	-1	-1	0	0.6068
30 R10 T10	-1	0	-1	0.5672
30 R10 T120	-1	0	1	0.9078
30 R17 T65	-1	1	0	0.7733
55 R3 T10	0	-1	-1	0.8921
55 R3 T120	0	-1	1	1.0000
55 R10 T65	0	0	0	0.8974
55 R17 T10	0	1	-1	0.6795
55 R17 T120	0	1	1	0.8110
80 R3T65	1	-1	0	0.9162
80 R10 T10	1	0	-1	0.8342
80 R10 T120	1	0	1	0.8977
80 R17 T65	1	1	0	0.9106

Tabla 9. Concentrado de modelos utilizados y ecuaciones de regresión generadas.

Modelo	Términos incluidos	Ecuación de regresión con factores no codificados	S	R²	R² ajs	R² pred
Lineal	A, B, C	$f_{MI} = 0.7517 + 0.1132A - 0.0634B + 0.0668C$	0.104296	58.74%	47.49%	16.12%
Lineal + cuadrados	A, B, C A*A, B*B, C*C	$f_{MI} = 0.6861 + 0.1132 A - 0.0634B + 0.0668C - 0.0041A*A + 0.0365B*B + 0.0906C*C$	0.103348	70.54%	48.44%	0.00%
Lineal + interacciones de 2 factores	A, B, C A*B, A*C, B*C	$f_{MI} = 0.7517 + 0.1132 A - 0.0634B + 0.0668 C - 0.0238A*B - 0.0543A*C - 0.0113B*C$	0.114622	63.76%	36.58%	0.00%
Cuadrático completo	A, B, C A*B, A*C, B*C A*A, B*B, C*C	$f_{MI} = 0.6861 + 0.1132A - 0.0634B + 0.0668C - 0.0041A*A + 0.0365B*B + 0.0906C*C - 0.0238A*B - 0.0543A*C - 0.0113B*C$	0.11908	75.55%	31.55%	0.00%
Stepwise ($\alpha=0.15$)	A, B, C A*B, A*C, B*C A*A, B*B, C*C	$f_{MI} = 0.7046 + 0.1132A - 0.0634B + 0.0668C + 0.0883C*C$	0.0951562	68.78%	56.29%	18.55%

Los valores en la tabla permitieron comparar estadísticamente los modelos generados. El modelo cuadrático completo tiene una R^2 de 75.55% lo que determina que tiene el mejor ajuste de los datos al modelo. Sin embargo, para la comparación entre diferentes modelos es de mayor utilidad R_{ajs}^2 y R_{pred}^2 . R_{pred}^2 determina la validez de nuevos valores pronosticados y R_{ajs}^2 toma en cuenta el número de variables incluidas. Así, los únicos modelos que incluyen un valor de R_{pred}^2 son el modelo lineal y el generado por Stepwise. El modelo generado por Stepwise tiene el valor de R_{pred}^2 más alto. El valor de R_{ajs}^2 para el modelo generado por Stepwise es más alto que el del modelo lineal, esto refleja que el ajuste mejora debido que las variables incluidas en la ecuación mejoran el modelo. Otro parámetro para realizar el comparativo de diferentes modelos, es el valor de S , error estándar de regresión. El modelo Stepwise tiene un valor menor de S (0.0951), lo que determinó un mayor ajuste del modelo. S esta en unidades de f_{MI} , y es la distancia estándar que separa a los valores de la variable de respuesta de los datos de la línea de regresión ajustada.

La inclusión de los puntos centrales con el modelo BB3 determinó que los datos se ajustaron a un modelo cuadrático. También permitió determinar la importancia de los efectos principales (A, B, C) y un efecto de segundo grado (C*C).

Estos factores tienen gran influencia sobre la f_{MI} debido a que cuando la membrana se sumerge en la solución de reticulante, esta se hincha por efecto del metanol, el cual es un no disolvente de la poliimida. El hinchamiento, es el paso determinante del grado de reticulación, debido a que permite la difusión del reticulante a la estructura del polímero ^[14]. Para lograr este hinchamiento se requiere de tiempos largos de inmersión.

El DOE mostró que el espesor es una variable importante en la reticulación. Este resultado coincide con los reportes de la literatura ^[38], y se ha puesto en evidencia en las propiedades de permeación, de envejecimiento físico y de plastificación. En este trabajo, los espesores especificados para el experimento permitieron el

hinchamiento completo de la membrana y el reticulante pudo difundirse entre las cadenas poliméricas.

3.4 EVALUACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LAS MEMBRANAS

Se determinaron los parámetros característicos de la estructura no porosa de las membranas. Las membranas se eligieron en función de su masa insoluble experimental, para cubrir el intervalo de 0.5 a 1. Las membranas seleccionadas fueron 55-03-120, 80-17-120, 55-17-65, 30-3-10 y 55-10-10. Adicionalmente, se evaluó la membrana 55-00-00, la cual no está reticulada y se usó como blanco de referencia.

3.4.1 Fracción de volumen libre

En muchas de las investigaciones actuales sobre polímeros se reportan valores de *FVL*. Sin embargo, no se encuentran reportados *FVL* para polímeros reticulados. Esta imposibilidad es debida a que es necesario determinar el porcentaje de reticulación de la poliimida y calcular, con esa base, el volumen específico de la muestra. En este trabajo se reportan valores de *FVL* para las muestras reticuladas. El algoritmo de cálculo y la justificación se encuentran detallados en el capítulo de metodología experimental. El cálculo de *FVL* se realizó para cada una de las membranas reticuladas con el método de contribución de grupos de Bondi.

La Figura 12 muestra la fragmentación de las cadenas de la poliimida reticulada, en los grupos que la conforman como unidad repetida. Para este trabajo, se utilizó el método de fragmentación de cadenas cortas. La determinación del valor de volumen específico molar de la muestra reticulada (V^*) se calculó como la suma del volumen específico molar de la fracción no reticulada y de la fracción reticulada. Los valores de para la poliimida no reticulada (V_{NR}) y totalmente reticulada (V_R) son de 0.725 y 0.631 ($\text{cm}^3 \cdot \text{gm}^{-1}$), respectivamente. Estos valores se obtuvieron a partir de la medición experimental de la densidad a 25 °C. La Tabla 10 concentra la cantidad de grupos, sus masas y sus valores de van der Waals correspondientes a la unidad repetida. Por su parte, la Tabla 11 reporta los

valores de V^* que es el volumen específico molar del polímero expresado como volumen por unidad de masa en una unidad de repetición. Adicionalmente se reportan, los valores de V_0 , que son el volumen ocupado por las cadenas del polímero calculado con valores molares reportados en la literatura [9]. Finalmente, estos valores permitieron calcular la FVL , reportado también en esta tabla para cada una de las membranas evaluadas.

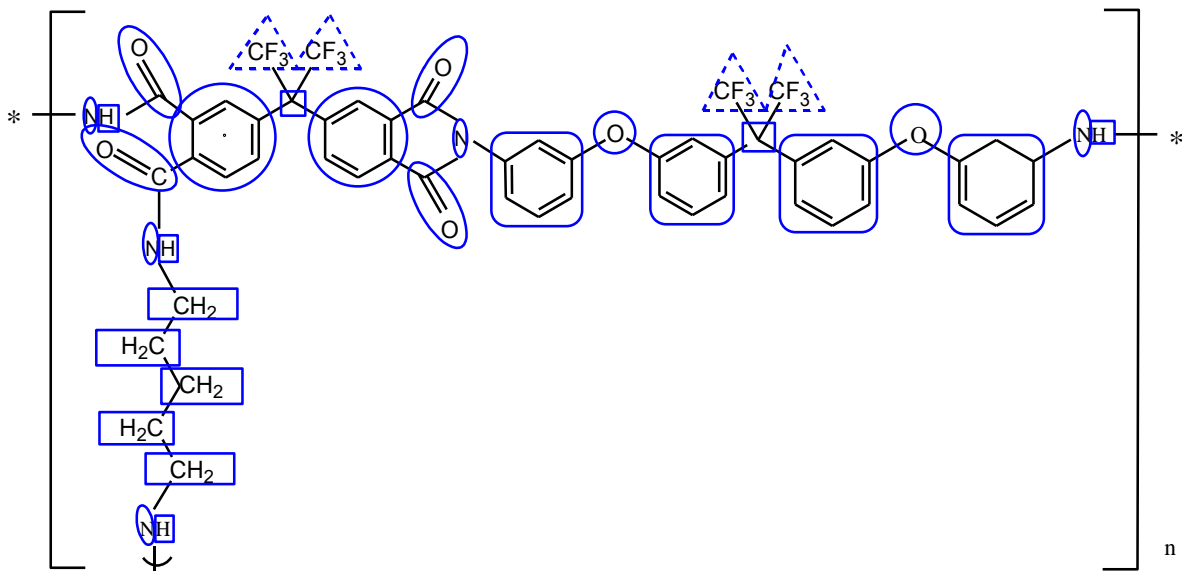


Figura 12. Fragmentación de la unidad repetida de la poliimida reticulada.

Tabla 10. Contribución de masa y volumen molar por unidad repetida para la poliimida reticulada.

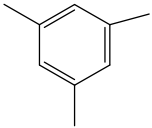
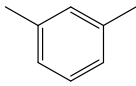
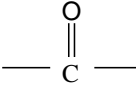
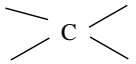
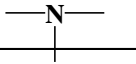
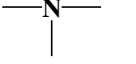
GRUPO	CANTIDAD DE GRUPOS EN LA UNIDAD REPETIDA	MASA (g/mol)	ΣM (g/mol)	Vw (cm ³ /mol)	ΣVw (cm ³ /mol)
	2	75.09	150.18	41.7	83.4
	4	76.01	304.04	43.3	173.2
	4	28.01	112.04	11.7	46.8
—CF ₃	4	69.01	276.04	21.3	85.2
	2	12.01	24.02	3.3	6.6
—O—	2	16	32	5.5	11
	3	14.02	42.06	4.3	12.9
H—	2	1.01	2.02	3.44	6.88
		ΣM (g/mol)	942.4	ΣVw (cm ³ /mol)	425.98
—CH ₂ —	5	14.04	70.2	10.22	51.1
	2	14.02	28.04	4.3	8.6
H—	2	1.01	2.02	3.44	6.88
		ΣM (g/mol)	100.26	ΣVw (cm ³ /mol)	66.58
		TOTAL	1042.66	TOTAL	492.56

Tabla 11. Volumen específico, volumen ocupado y *FVL* para las membranas en evaluadas.

Membrana	f_{MI}	V^* ($\text{cm}^3 \cdot \text{gm}^{-1}$)	V_o ($\text{cm}^3 \cdot \text{gm}^{-1}$)	<i>FVL</i> adimensional
55-00-00	0.00	682.90	553.77	0.1890
30-03-10	0.55	669.24	640.33	0.0432
55-17-65	0.61	667.69	640.33	0.0409
55-10-10	0.70	665.52	640.33	0.0378
80-17-120	0.86	661.54	640.33	0.0320
55-03-120	1.00	658.16	640.33	0.0271

Los valores de *FVL* obtenidos, para las membranas reticuladas, son pequeños en comparación con 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 ^[10]. La disminución de los valores de *FVL* indica que la distancia entre las cadenas poliméricas reticuladas está disminuyendo en todos sus casos, con respecto a la *FVL* del polímero sin reticular. La *FVL* para la membrana no reticulada, usada como blanco de referencia, es de 0.189. La magnitud de este valor puede explicarse por la presencia de los grupos fluorocarbonados y se atribuye al mayor volumen del flúor en relación al hidrógeno, el cual interfiere con la eficiencia del empaquetamiento de las cadenas poliméricas. También la repulsión mutua entre átomos flúor, en las diferentes cadenas, influye en la generación de volumen libre.

A partir del valor de *FVL* para la membrana no modificada, los valores decrecen para las demás membranas con el aumento de f_{MI} , propuesto como grado de reticulación.

En la Figura 13 se presenta la relación entre la *FVL* en función de la f_{MI} . Se observa que en todos los casos, las membranas reticuladas tienen una *FVL* menor

que la membrana no reticulada. Asimismo se observa que la tendencia es lineal, en el intervalo estudiado, pero alrededor de cuatro órdenes de magnitud inferior al caso base.

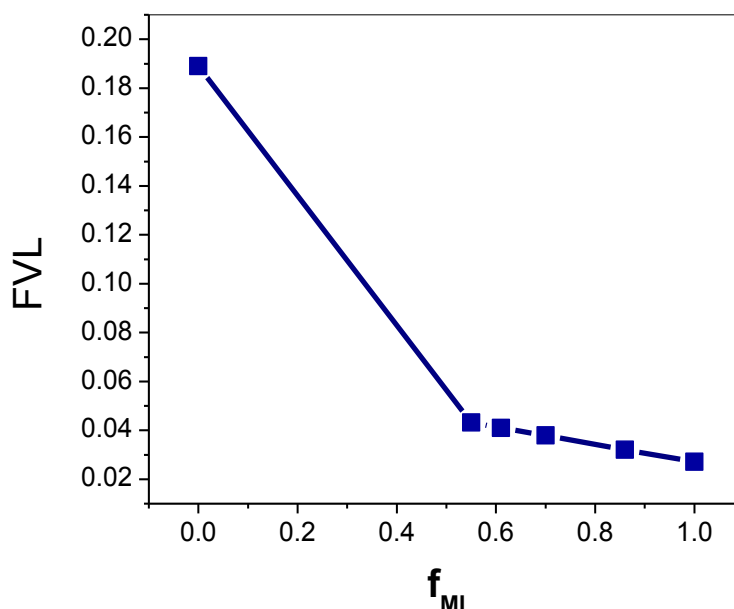


Figura 13. FVL en función de f_{MI} .

3.4.2 Temperatura de transición vítrea (T_g)

La T_g es una propiedad física de los polímeros relacionado con su estructura, en dependencia de los movimientos intercadenas. La

Tabla 12 recopila los valores de T_g determinados para las poliimididas evaluadas en este trabajo. Los valores de T_g para las poliimididas reticuladas, en diferentes grados, disminuyen con respecto a la poliimida no reticulada. Lo anterior es posible que se deba a la inclusión del pentadiamino, causante del ordenamiento de las cadenas poliméricas mediante la reticulación. El agente reticulante, enlaza las cadenas poliméricas y ocupa posiciones entre ellas, incrementando la distancia entre las mismas y reduciendo los enlaces intermoleculares secundarios. Adicionalmente, la presencia de los grupos fluorocarbonados altera la densidad de empaquetamiento de las cadenas poliméricas incrementando el volumen libre

disponible ^[39]. Así, estas dos contribuciones, para el volumen libre permiten que los valores de Tg disminuyan.

Tabla 12. Valores de Tg para las poliimidas evaluadas.

Membrana	f_{MI}	Tg (°C)
55-00-00	0.00	256.14
30-03-10	0.55	253.31
55-17-65	0.61	198.00
55-10-10	0.70	252.75
80-17-120	0.86	251.25
55-03-120	1.00	174.00

3.4.3 Permeabilidad

Se realizaron experimentos de permeación gaseosa y se correlacionaron con las estructuras químicas de las membranas modificadas caracterizadas previamente en este trabajo. En la Tabla 13 se presentan los valores de Tg, f_{MI} , FVL y valores de permeabilidad a diferentes gases para las seis membranas evaluadas.

Actualmente no existe una relación entre la permeabilidad y la Tg. Sin embargo existe una incipiente regla: los polímeros vítreos con bajas Tg tienen altas permeabilidades y viceversa. Para las poliimidas de este trabajo esta regla es aplicable. Debido a que la poliimida de la membrana 55-17-65 que presenta los valores más altos de permeabilidad, a todos los gases, tiene un valor de Tg de 198 °C. Adicionalmente, se puede observar que la Tg para la poliimida de la membrana altamente reticulada (55-03-120) tiene el valor de 174 °C, el más bajo

para toda la serie. Este comportamiento corresponde a que la gran cantidad de volumen libre disponible no está conectado para el paso del gas penetrante.

Tabla 13. Valores de permeabilidad para las membranas evaluadas.

Membrana	Tg (°C)	f_{MI}	FVL	Permeabilidad (Ba)			
				H₂	CO₂	N₂	CH₄
55-00-00	256.14	0.00	0.1890	8.264	2.873	0.580	0.422
30-03-10	253.31	0.55	0.0432	9.778	3.749	0.624	0.478
55-17-65	198.00	0.61	0.0410	29.318*	6.602*	3.302*	2.414*
55-10-10	252.75	0.70	0.0379	9.953	3.479	1.101	0.744
80-17-120	251.25	0.86	0.0321	9.050	2.874	1.307	0.780
55-03-120	174.00	1.00	0.0271	7.354	0.988	0.454	0.376

Los asteriscos marcan los valores de permeabilidad más altos para cada gas.

En la Figura 14 se muestran los valores de permeabilidad en función de la f_{MI} . Los valores de permeabilidad presentan un máximo con la membrana 55-17-65, para todos los gases. Por otra parte, la membrana 55-03-120, que tiene una f_{MI} de 1, presenta los valores de permeabilidad más bajos de la serie en estudio.

El objetivo principal de la modificación de una poliimida por reticulación química es lograr una mayor estabilidad de su estructura ante las condiciones de operación del paso del gas a través de la membrana, hacerlas menos sensibles a los efectos adversos de la plastificación y el envejecimiento físico. La reticulación química conlleva la variación del volumen libre efectivo para el paso del gas. Este volumen libre se modifica con la generación de los enlaces químicos de la reticulación. El concepto de volumen libre, es útil para explicar la permeabilidad.

Los valores de permeabilidad de las membranas reflejan que la estructura del polímero reticulado no es homogénea y que el espaciamiento entre cadenas se modifica con el grado de reticulación. Este espaciamiento crece en función del grado de reticulación hasta alcanzar un máximo, cuando la f_{MI} alcanza un valor de 0.61. Posterior a este valor las permeabilidades decrecen. En este punto se pueden asumir dos situaciones: existe una disminución del tamaño de los huecos entre las cadenas, o el camino es más tortuoso para el paso del gas a través de la membrana.

Los valores de FVL calculados por el método de contribución de grupos de Bondi no muestran una tendencia con la permeabilidad. No obstante en el cálculo, se consideraron diferentes configuraciones para incluir al agente reticulante y el grado de reticulación. Los valores reportados corresponden al producto del peso de la unidad principal por la fracción de masa insoluble. De esta manera, los datos reportados presentan el mejor ajuste a la composición nominal del polímero.

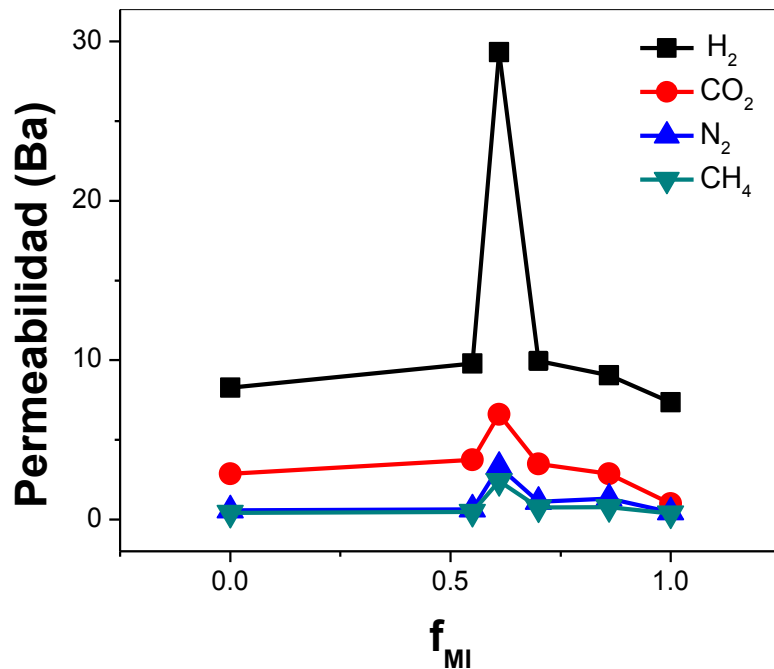


Figura 14. Permeabilidad de gases en función de la f_{MI} .

3.4.4 Selectividad

La selectividad permite evaluar la eficiencia de una membrana en la separación de un par de gases. Para las membranas de este estudio se calcularon las selectividades ideales para pares de gases de interés. La Tabla 14 recopila las selectividades calculadas.

A partir de estos datos se determina que la membrana 55-03-120, altamente reticulada por su valor de f_{MI} de 1, tiene la posibilidad de presentar altos rendimientos para separar H₂/CO₂, H₂/N₂ e H₂/CH₄. Por lo que se propone como una membrana adecuada para separar H₂ de moléculas de radio cinético grande como N₂, CO₂ y CH₄. La membrana 30-03-10 con una f_{MI} de 0.55, presenta altos valores de selectividad al separar los gases H₂/CH₄, CO₂/N₂, y CO₂/CH₄. En general, esta membrana permitiría separar gases con radios cinéticos similares de tamaño grande. Los valores de selectividad para estas membranas sobrepasan

los valores de selectividad calculados para la membrana no reticulada. Por lo tanto, se puede proponer, que la reticulación química favorece la selectividad.

Tabla 14. Selectividades a pares de gases de interés de las membranas en estudio.

Membrana	f_{MI}	Selectividad					
		H ₂ /CO ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	N ₂ /CH ₄
55-03-120	1.00	7.44*	16.18*	19.56*	2.17	2.63	1.21
80-17-120	0.86	3.15	6.92	11.60	2.20	3.68	1.68*
55-10-10	0.70	2.86	9.04	13.38	3.16	4.68	1.48
55-17-65	0.61	4.44	8.88	12.14	2.00	2.73	1.37
30-03-10	0.55	2.61	15.66	20.44*	6.00*	7.83*	1.30
55-00-00	0.00	2.88	14.24	18.60	4.95	6.81	1.38

Los asteriscos marcan los valores más altos de selectividad para cada par de gases.

3.4.5 Permselectividad

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, O₂, N₂, CO₂, CH₄. Desde la aparición del concepto del límite superior el estudio de polímeros utilizados para la separación de gases está dirigido a lograr exceder este límite. Con el objetivo identificar el logro de las modificaciones a la estructura del polímero, en aras de mejorar las propiedades de permeabilidad, en la de la serie de membranas estudiadas en este trabajo, se utilizó el límite superior de Robeson (revisiones 1991 y 2008) como elemento comparativo.

En la Figura 15 y la

Figura 16 se muestran los gráficos log-log de selectividad-permeabilidad para los pares de gases de interés. Los gráficos 1 a), 2 a), 3 a), 4 a), 5 a) y 6 b) son los reportados por Robeson ^[18], en donde se identifican las nubes de frecuencia

formada por la mayoría de los datos actuales de permselectividad para muchas membranas. En los gráficos 1 b), 2 b), 3 b), 4 b), 5 b) y 6 b) se muestra la ubicación de los datos de permselectividad de las membranas de este trabajo de tesis. Se puede observar que las permselectividades obtenidas para la serie de membranas se encuentran por debajo de los límites máximos de Robeson, pero muy cerca, dentro de las nubes de alta frecuencia de muchos otras membranas. Sin embargo, es de gran importancia resaltar que las permselectividades para el par de gases H_2/CO_2 se encuentran muy cercanos al límite superior (Figura 15, gráfico 1b). Este es un inminente logro debido a que existe un considerable interés industrial en la separación de las mezclas de gas que contienen gases altamente solubles como el CO_2 ^[19]. Es importante resaltar que las membranas más cercanas a los límites superiores son la altamente reticulada (55-03-120) y la no reticulada (55-00-00). La membrana 55-03-120 aumenta su permeabilidad, debido a su modificación, sin embargo su selectividad se ve afectada. Esto permite proponer que la alta reticulación permite la estabilidad de la estructura del polímero para abatir los efectos de la adsorción del CO_2 mejorando las propiedades de permeabilidad de la membrana. En general, se ha encontrado que las modificaciones a la estructura del polímero que mejoran las propiedades de permeabilidad, conducen a una disminución en la selectividad y viceversa.

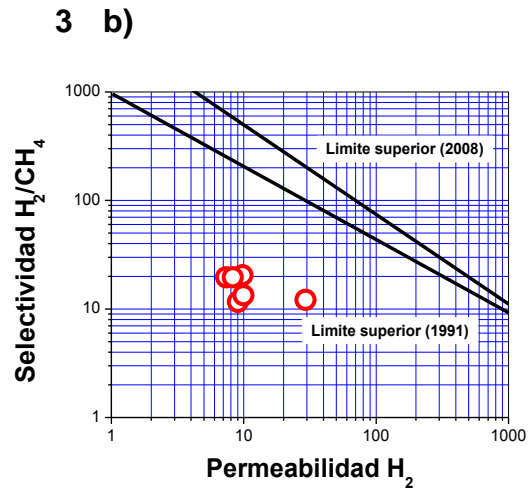
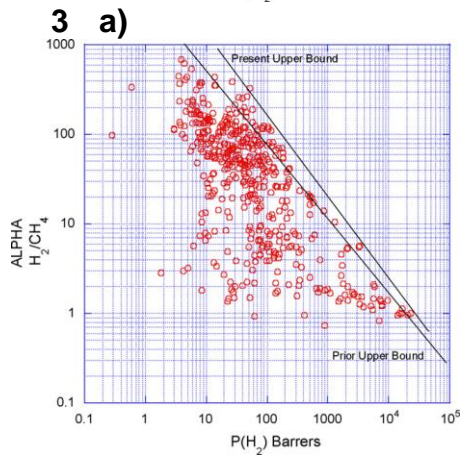
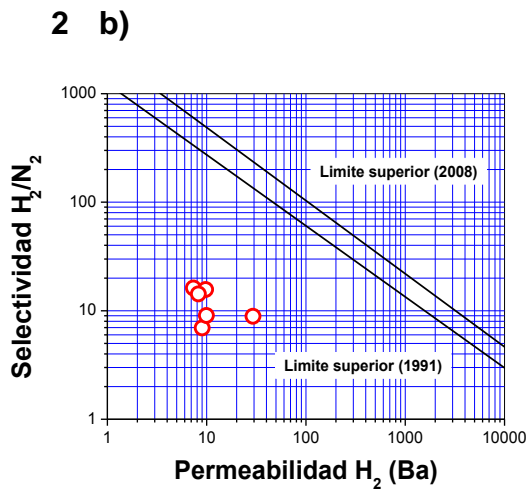
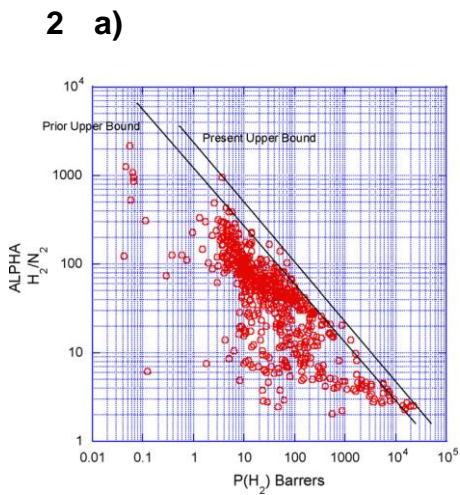
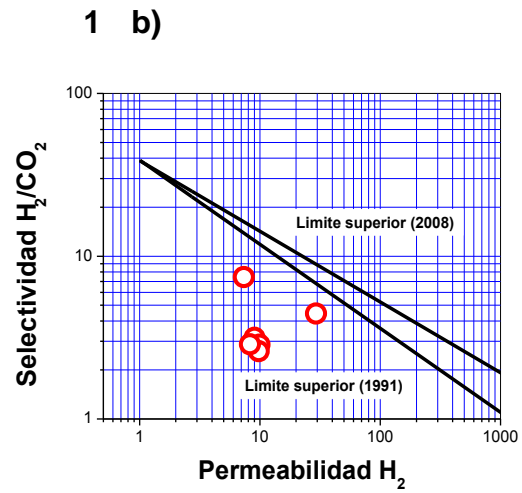
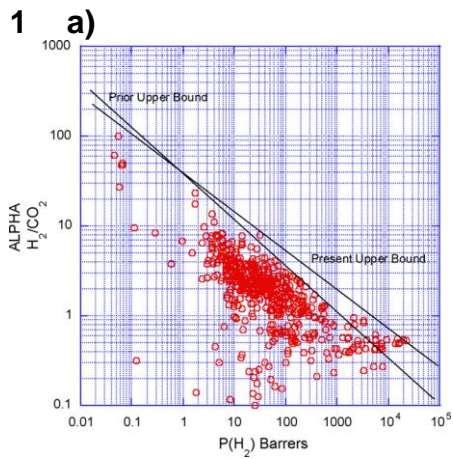


Figura 15. Gráficos de límite superior.

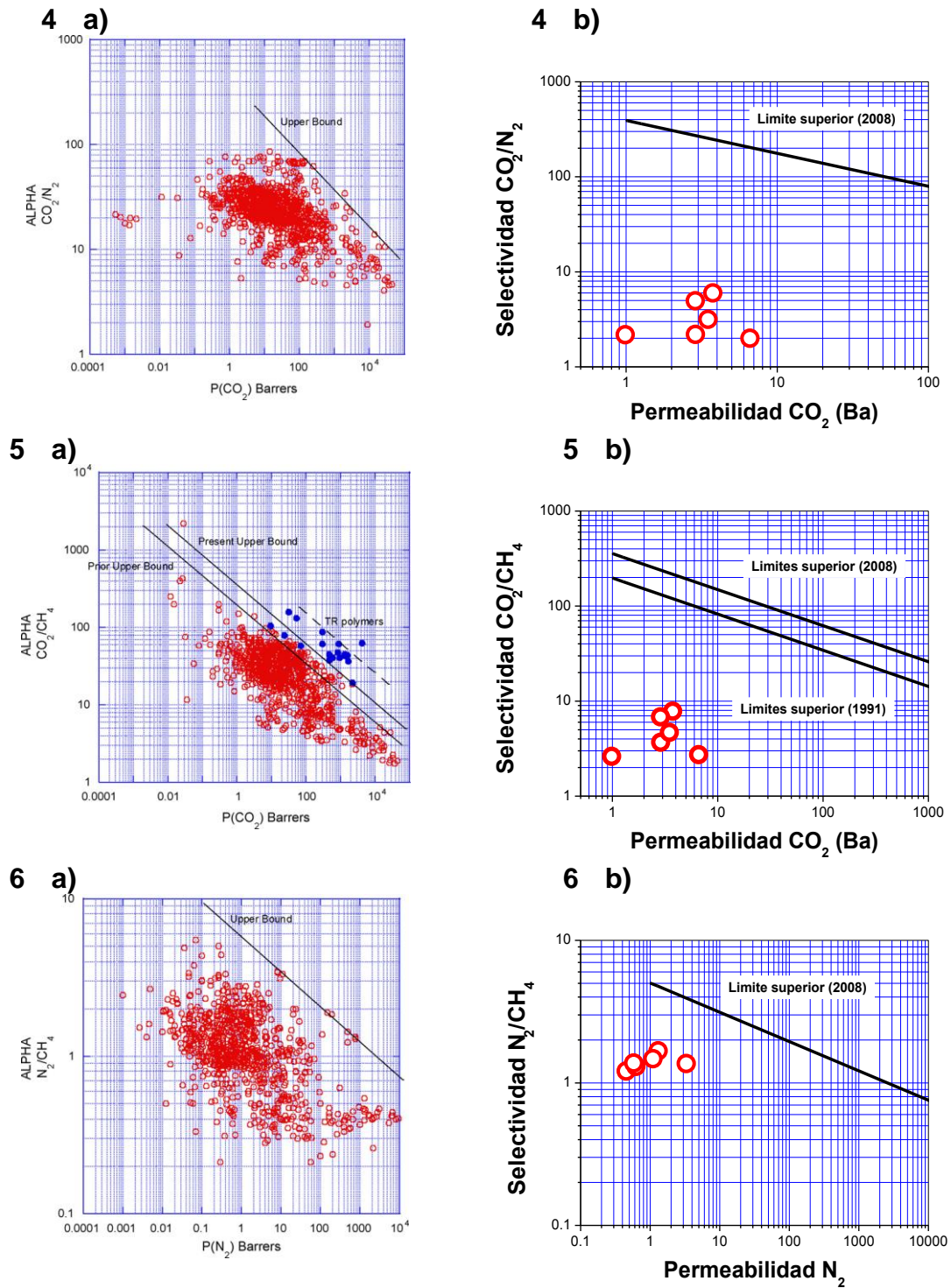


Figura 16. Gráficos de límite superior. Continuación.

CONCLUSIONES

La aplicación de los DOE en esta investigación permitió concluir que es una metodología relativamente rápida para el estudio de varios factores en diferentes niveles. Sin embargo, aunque se estudiaron diferentes modelos y se incluyeron puntos al centro, para los niveles de los factores, estos no tuvieron un ajuste satisfactorio a un modelo no lineal. Los coeficientes de los modelos de segundo orden fueron significativamente distintos de cero, pero los valores bajos de los coeficientes de correlación determinaron que los modelos no tienen la suficiente replicabilidad. Esta falta de ajuste resultó de la variación natural del proceso. También se determinó el grado de importancia de cada uno de los efectos principales, las interacciones y los efectos de segundo grado con la ecuación generada por el Stepwise ($\alpha=0.15$).

Se propuso una metodología de cálculo para la *FVL* por el método de contribución de grupos de Bondi considerándose diferentes configuraciones para incluir al agente reticulante y el grado de reticulación. Los valores obtenidos corresponden al producto del peso de la unidad principal por la fracción de masa insoluble, y presentan el mejor ajuste a la composición nominal del polímero.

Al contrario de la *FVL*, que es una determinación aproximada del volumen disponible, la T_g es una característica del polímero que está relacionada directamente con su estructura. Los valores bajos de T_g para las poliimidas evaluadas, corresponden al incremento del volumen libre disponible en la poliimida. Este volumen se genera tanto por la contribución del volumen generado del pentadiamino enlazando las cadenas poliméricas y la contribución de los grupos fluorocarbonados que alteran la densidad de empaquetamiento de las cadenas poliméricas.

Los valores de permeabilidad de las membranas reticuladas son menores que en la membrana no reticulada, excepto para la membrana con mayor f_{MI} . Se identificó un máximo en la permeabilidad para todos los gases con la membrana 55-17-65, que presenta una f_{MI} de 0.61 y una baja T_g .

A partir de los valores de selectividad se determinó que la membrana 55-03-120 ($f_{MI} = 1$), presenta altos rendimientos al separar H_2 de moléculas de amplio radio cinético como N_2 , CO_2 y CH_4 . La membrana 30-03-10 ($f_{MI} = 0.55$), presentó altos valores de selectividad al separar los gases con amplio radio cinético como CO_2/N_2 , CO_2/CH_4 o N_2/CH_4 . Los valores de selectividad para estas membranas sobrepasaron los valores calculados para la membrana no reticulada. Por lo tanto, se puede proponer, que la reticulación química favorece la selectividad.

Al ubicar los datos de permselectividad en el gráfico de Robeson, se determinó que los valores de las membranas evaluadas en este trabajo se encuentran por debajo del límite superior. No obstante, la membrana altamente reticulada se encuentra muy cerca del límite superior para el par de gases H_2/CO_2 . Esto permitió concluir que un alto grado de reticulación permite la estabilidad de la estructura del polímero para abatir los efectos de la adsorción del CO_2 mejorando las propiedades de permeabilidad de la membrana pero perdiendo terreno en propiedades de permeabilidad.

En general, se demostró que las modificaciones a la estructura del polímero que mejoran las propiedades de permeabilidad, conducen a una disminución en la selectividad y viceversa.

ANEXO 1

ANOVA

Esta es una técnica de comparación que puede valorar la interacción entre los factores del diseño de experimentos y la variación dentro de cada factor. Esta comparación se lleva a cabo a partir de la media de las poblaciones por medio de un contraste hipótesis y tomando en cuenta el tamaño de la muestra.

Análisis de varianza

Esencialmente, el diseño para el análisis de varianza consiste en obtener muestras aleatorias e independientes del valor de la variable de respuesta, asociado a cada uno de los distintos niveles de los factores. Con esto, se puede determinar si los diferentes niveles del factor tienen un efecto significativo sobre el valor de la variable dependiente.

Valor estadístico P

El valor p es un probabilístico, que oscila entre 0 y 1; muestra la probabilidad de haber obtenido el resultado obtenido si se supone que la hipótesis nula es cierta. El valor habitual de P para una investigación puede variar en dependencia de cuán estricto es el análisis.

Se utiliza el valor P para determinar si los resultados son estadísticamente significativos. Los valores P suelen utilizarse en las pruebas de hipótesis, donde usted rechaza o no se rechaza una hipótesis nula.

El valor P se calcula a partir de la muestra observada y representa la probabilidad de obtener una diferencia, como mínimo, tan grande como la diferencia entre el valor observado y el valor hipotético a través del error aleatorio solamente.

El comparativo del valor P con el valor del nivel de significancia (α) permite decidir si se rechaza la hipótesis nula (H_0). Si el valor P es menor que el nivel de significancia (α), se rechaza H_0 .

Coeficiente de correlación (R^2)

El R^2 es el porcentaje de variación de la variable de respuesta que explica su relación con una o más variables predictoras. Por lo general, mientras mayor sea el R^2 , mejor será el ajuste del modelo a los datos y determina la calidad del modelo para repicar los resultados. El R^2 siempre se encuentra entre 0 y 100%.

Coeficiente de correlación ajustado (R^2_{ajs})

El R^2 ajustado es el porcentaje de variación en la variable de respuesta que es explicado por su relación con una o más variables predictoras, ajustado para el número de predictores en el modelo. El R^2_{ajs} es una modificación del coeficiente de correlación R^2 tomando en cuenta el número de variables explicativas. El valor de este coeficiente se incrementa si una nueva variable mejora el modelo. El R^2_{ajs} se utiliza para determinar el ajuste del modelo al número de predictores y poder elegir un modelo correcto.

Coeficiente de correlación pronosticado (R^2_{pred})

El R^2_{pred} determina qué tan bien predice el modelo las respuestas para las nuevas observaciones. Valores más grandes del R^2_{pred} indican que los modelos tienen mayor capacidad predictiva.

El R^2 pronosticado puede ser más útil que el R^2 ajustado para comparar modelos, porque se calcula utilizando observaciones no incluidas en la estimación del modelo.

STEPWISE (Regresión escalonada)

La regresión escalonada es una herramienta automatizada para la construcción de un modelo que se realiza por pasos de regresión. El proceso agrega de manera sistemática la variable más significativa o elimina la variable menos significativa durante cada paso. En cada paso se selecciona un modelo de forma automática mediante la adición o extracción de predictores individuales, un paso a la vez, sobre la base de su significación estadística. El procedimiento para la regresión escalonada agrega y elimina predictores, según sea necesario, en cada etapa.

Minitab se detiene cuando todas las variables que no están en el modelo tienen valores P mayores que el valor α especificado y cuando todas las variables del modelo tienen valores P menores o iguales al valor α especificado para la eliminación.

Error estándar de la regresión (S)

S se mide en las unidades de la variable de respuesta y representa la distancia estándar que separa a los valores de los datos de la línea de regresión ajustada. Se utiliza para evaluar qué tan bien la ecuación de regresión predice la respuesta. Mientras más bajo sea el valor de S, mejor predecirá el modelo la respuesta. Si se comparan diferentes modelos, el modelo con el menor valor de S indica el mejor ajuste.

BIBIOGRAFÍA

¹ Yampolskii, Y; Polymeric Gas Separation Membranes; Macromolecules; (2012) 45; 3298–3311.

² Brunetti, A; Drioli, E; Moo Lee, Y; Barbieri, G; Engineering evaluation of CO₂ separation by membrane gas separation systems; Journal of Membrane Science; 454 (2014) 305-315.

³ Shuichi Sato; Sou Miyata; Shinji Kanehashi; Kazukiyo Nagai; Gas permeability and electrical properties of 6FDA - based polyimide Membranes en Sustainable Membrane Technology for Energy, Water, and Environment Published (eds. Ahmad, FI; Takeshi, M; John Wiley & Sons, 2012) 75-86.

⁴ Sanders, D; Smith, Z; Guo, R; Robeson, LM; McGrath, J; Paul, D; Freeman, B; Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review; Polymer 54 (2013) 4729-4761.

⁵ A. Brunetta, F; Scuraa, G; Barbieria, E. Drioli, Membrane technologies for CO₂ separation”, Journal of Membrane Science; 359 (2010)115-125.

⁶ Cher Hon Lau; Pei Li; Fuyun Li; Tai-Shung Chunga; Donald R. Paula; “Reverse selective polymeric membranes for gas separations”, Proges and Polymer Science; 28 (2013) 740-766.

⁷ Wulin Qiu, Liren Xu, Chien-Chiang Chen, Donald R. Paul, William J. Koros; Gas separation performance of 6FDA-based polyimides with different chemical structures; Polymer; 54 (22), (2013) 6226-6235. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2013.09.007>

⁸ Kumart, A; Gupta, R.K.; Fundamentals of polymer engineering (USA, Marcel Dekker; (2003), 693.

⁹ D.W. van Krevelen y K. te Nijenhuis. Properties of polymers (Amsterdam, Países Bajos: Elsevier, 2009).

¹⁰ Peter M, Budd, Neil B; Free volume and intrinsic microporosity in polymers; Mc Keownb and Detlev Fritschc Journal of Materials Chemistry, 2005.

¹¹ Rebollar Pérez, G; Galicia Aguilar JA; López Badillo, M; Ortega Pérez, J; Montaje de un sistema de permeación para determinar la permeabilidad de CO₂, N₂ y CH₄ en membranas densas poliméricas en Ciencia, Ingeniería y Sustentabilidad Ambiental (eds. Galicia Aguilar y Tornero Campante, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2014) 1-22.

¹² Freeman, BD; Pinnau I; Polymer Membranes for Gas and Vapor Separation, Chemistry and Materials Science.

-
- ¹³ Cher Hon Lau; Pei Li; Fuyun Li; Tai-Shung Chunga; Donald R. Paula; "Reverse selective polymeric membranes for gas separations", *Proges and Polymer Science*; 28 (2013) 740-766.
- ¹⁴ Ye Liu, Rong Wang, Tai-Shung Chunga; Chemical cross-linking modification of polyimide membranes for gas separation; *Journal of Membrane Science*; 189 (2001) 231–239.
- ¹⁵ Xiao, Y, Low, BT, Hosseini, SS, Chung, TS, Paul, DR; The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO₂ removal from natural gas-A review, *Progress in Polymer Science*; 34(6) (2009) 561-580.
- ¹⁶ Robeson, LM; Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes Original Research Article *Journal of Membrane Science*; 62 (1991)165-185.
- ¹⁷ Robeson, L M; Polymer membranes for gas separation Original Research Article; *Current Opinion in Solid State and Materials Science*; 4(December 1999) 549-552.
- ¹⁸ Robeson, L M; The upper bound revisited; *Journal of Membrane Science*; 320 (2008) 340-400.
- ¹⁹ Kim, JH; Koros, WJ; Paul, DR; Effects of CO₂ exposure and physical aging on the gas permeability of thin 6FDA-based polyimide membranes Part 2. with crosslinking; *Journal of Membrane Science* 282 (2006) 32–43.
- ²⁰ Moorea,TT; Damlea, S; Williams, PJ; Korosa, WJ; Characterization of low permeability gas separation membranes and barrier materials; design and operation considerations; *Journal of Membrane Science*; 245 (2004) 227–231.
- ²¹ Horas, J; Rizzoto, M; Relación entre el tiempo de retardo (time lag) y la distribución energética de sitios de sorción en la difusión de gases a través de films poliméricos; *Anales AFA*; 16 (2004)173-175.
- ²² Mano, Joao F; *Journal of Materials Education*; Propiedades térmicas de los polímeros en la enseñanza de la ciencia en ingeniería-estudios sobre Poli (tereftalato de etileno); 25 (2003)
- ²³ M.C. Gutiérrez-Bouzán, A. Burdó, J. Cegarra; Cromatografía de exclusión: análisis de la distribución de pesos moleculares por GPC: *Boletín INTEXTER (U.P.C.)*; 135 (2009).
- ²⁴ Castaño Tostado, E; Domínguez Domínguez, J; *Diseño de Experimentos; Estrategias y Análisis en Ciencia y Tecnología*; (México, Universidad Autónoma de Guanajuato, 2010); 418.
- ²⁵ Gutiérrez, H; de la Vara Salazar, R; *Análisis y diseño de experimentos* (México, Mc Graw Hill, 2004).
- ²⁶ Montgomery, D; *Diseño de experimentos* (México, Wiley, 2008).

-
- ²⁷ Mathews, PG; Design of Experiments with MINITAB (Estados Unidos de América, Quality Press, 2005).
- ²⁸ Soporte técnico de MINITAB 17. <http://support.minitab.com/es-mx/minitab/17/>
- ²⁹ Mohammad Askari, Mei Ling Chua, and Tai-Shung Chung; Permeability, Solubility, Diffusivity, and PALS Data of Cross-linkable 6FDA-based; Copolyimides Industrial & Engineering Chemistry Research; 53(6) (2014) 2449-2460.
- ³⁰ Recio, R; Palacio ,L; Pádramos, P; Hernández, A; Lozano, AE; Marcos, E; Campa de la, JG; Abajo de, J; Gas separation of 6FDA-6FpDA membranes: Effect of the solvent on polymer surfaces and permselectivity; Journal of Membrane Science; 293 (2007) 22-28.
- ³¹ Lu Shao, Li Liu, Si-Xue Cheng, Yu-Dong Huang, Jun Ma; Comparison of diamino cross-linking in different polyimide solutions and membranes by precipitation observation and gas transport, Journal of Membrane Science; 312 (2008) 174 –185.
- ³² Billmeyer, F; Ciencia de los polímeros (España, Reverte, 1975).
- ³³ Hernández Rodríguez, G. (2015). Efecto de la relación molar de DAP-6PFA en la formación de membranas a base de 6FDA y de la reticulación química, sobre la fracción de volumen libre. Tesis de licenciatura. Facultad de Ingeniería Química. BUAP.
- ³⁴ Beltran Rico, M; Marcilla Gomiz, A; Tecnología de polímeros (España, Publicaciones Universidad de Alicante, 2012).
- ³⁵ Hirayama, Y; Yoshinaga, T; Kuski, Y; Relation of gas permeability with structure of aromatic polyimides I, Journal of Membrane Science; 111 (1995) 162 -192.
- ³⁶ Varun Ratta; Crystallization (1999). Morphology, Thermal Stability and Adhesive Properties of Novel High Performance Semicrystalline Polyimides, Polyimides: chemistry & structure-property relationships-literature review, Chapter 1, pp. 3-26. Tesis doctoral. Chemical Engineering Department of Virginia Tech.
- ³⁷ Chien-Chieh, H; Chin-Shun, C; Ruoh-Chyu, R; Juin-Yih, L; Effect of free volume and sorption on membrane gas transport; Journal of Membrane Science 226 (2003) 51–61.
- ³⁸ Huang, Y; Paul, DR; Effect of Film Thickness on the Gas-Permeation Characteristics of Glassy Polymer Membranes; Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007), 2342-2347.
- ³⁹ Ho Bum Park, Youn Kook Kim, Ji Min Lee, Sun Yong Lee, Young Moo Lee; Relationship between chemical structure of aromatic polyimides and gas permeation properties of their carbon molecular sieve membranes; Journal of Membranes Science 229 (2004) 117-127.