



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
COLEGIO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE MEMBRANAS A BASE DE
POLIIMIDAS DE 6FDA-ADAB**

**Tesis profesional para obtener el título de:
INGENIERO QUÍMICO**

Presenta:

Kemil Andre Teyssier Patiño

DIRECTOR DE TESIS

Dr. José Alberto Galicia Aguilar

CO-DIRECTOR DE TESIS

M.I.Q. Maribel López Badillo

Puebla, Pue.

Mayo, 2023.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	I
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	II
JUSTIFICACIÓN.....	III
OBJETIVO.....	IV
HIPÓTESIS	IV
CAPÍTULO I MARCO TEÓRICO	2
1.1 Fundamento teórico	2
1.1.1. Membranas poliméricas y sus aplicaciones.....	2
1.1.2. Membranas para separación de gases.....	2
1.1.3. Clasificación de membranas.....	4
1.1.4. Membranas densas.....	7
1.1.5. Materiales para la formación de membranas para separación de gases	8
1.1.6. Técnicas para la formación de membranas.....	9
1.1.7. Caracterización de poliimidas y membranas densas	10
1.2 ANTECEDENTES	13
CAPÍTULO II METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	17
2.1 Poliimidas y su relación molar.....	17
2.2. Disolventes utilizados	18
2.3 Técnicas de caracterización	18
CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
3.1 Purificación de poliimidas sintetizadas.....	24
3.2 FTIR–ATR de poliimidas purificadas	24
3.3 Solubilidad de las poliimidas.....	25
3.4 Peso molecular a partir de viscosimetría	26

3.5	Formación de membranas	27
3.6	Densidad de las membranas.....	28
3.7	Determinación de fracción de volumen libre.....	29
CONCLUSIONES.....		34
REFERENCIAS		35

INTRODUCCIÓN

Los sistemas de purificación de gases implementados actualmente en la industria química demandan el uso de grandes cantidades de energía y generan una gran cantidad de contaminantes. Ante ello, las actuales investigaciones referentes a tecnologías de separación se han direccionado en el desarrollo de procesos que puedan garantizar el tratamiento de grandes volúmenes de gases, manteniendo un bajo impacto ambiental. Los procesos de separación de gases con membranas son una opción viable para enfrentar este problema, dado que operan con flujo continuo, pueden formar módulos compactos y el impacto ambiental es bajo, al requerir únicamente un gradiente de presión como fuerza motriz para llevar a cabo la separación. Para el desarrollo de esta tecnología se han utilizado una amplia gama de materiales, entre los cuales destacan las poliimidas.

Las poliimidas son una clase de polímeros que reportan un alto rendimiento a la separación de gases; son térmica y químicamente muy estables cuando están constituidos por estructuras aromáticas rígidas. Así, la elección de los monómeros de síntesis determina las propiedades de la PI, como su densidad, el volumen libre entre cadenas poliméricas, la temperatura de transición vítrea (T_g), o la solubilidad del polímero en disolventes orgánicos, etc. Por lo tanto, las propiedades de transporte de gas cambian con las diferentes estructuras en las poliimidas.

En este trabajo de tesis se utilizarán 5 formulaciones de poliimidas a base de 6FDA-ADAB sintetizadas por reacción de policondensación en un paso. Se determinará el procedimiento para su purificación y serán caracterizadas por FTIR-ATR, viscosidad inherente, viscosidad intrínseca, peso molecular viscoso. Posteriormente, las poliimidas serán conformadas como membranas densas y se calculará la fracción de volumen libre.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

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 como CO₂, O₂, N₂, entre otros. Así, los procesos de separación con membranas se esperan 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 de separación con membrana se basa en la investigación y desarrollo de materiales a nivel laboratorio. De esta forma, el acondicionamiento de materiales poliméricos, su conformación en geometrías específicas, así como su caracterización física, son los primeros pasos para lograr la aplicación de esta tecnología.

Sobre este contexto se realiza el tema de esta tesis, purificando las poliimidas sintetizadas con anterioridad y logrando su conformación como membranas libres de defectos, para su posterior caracterización.

JUSTIFICACIÓN

Las poliimidas son materiales poliméricos de gran interés en diversas aplicaciones industriales, tales como la producción de películas, membranas, revestimientos y otros productos especializados. Así, ya obtenido el material es requerido un proceso de adecuación que permitirá acercarlo a su aplicación. Este paso, implica todo un proceso que incluye la purificación del polímero y su conformación en una geometría útil para su aplicación.

En este contexto, el desarrollo de este trabajo de tesis se basa en la obtención de metodologías para la purificación de poliimidas y la formación de películas planas densas de espesor controlado y libres de defectos. Por lo que se espera obtener los siguientes beneficios:

- Medir las propiedades de los polímeros a estudiar a partir de su caracterización física.
- Desarrollar una metodología eficiente para la purificación de poliimidas, que permita eliminar impurezas y mejorar las propiedades de los materiales obtenidos.
- Establecer un protocolo para la formación de películas planas densas de poliimidas con espesor controlado, que permita la producción de películas con características homogéneas y reproducibles.

OBJETIVO

Formar y caracterizar membranas a base de poliimida a un espesor dado mediante el método de evaporación de disolvente, que puedan ser usadas en la permeación de gases.

Objetivos específicos

1. Determinar las condiciones experimentales para la purificación de las poliimidias sintetizadas.
2. Establecer las condiciones de formación de las membranas.
3. Realizar la caracterización de poliimidias y membranas mediante las técnicas apropiadas.

HIPÓTESIS

Los polímeros vítreos como las poliimidias aromáticas a base de 6FDA pueden ser conformados como membranas flexibles, de características para la separación de gases.

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

CAPÍTULO I MARCO TEÓRICO

1.1 Fundamento teórico

1.1.1. Membranas poliméricas y sus aplicaciones

Las membranas poliméricas son materiales que se utilizan en diversas aplicaciones debido a sus propiedades únicas, como la selectividad, la permeabilidad y la resistencia química y mecánica. Algunas de las aplicaciones actuales de las membranas poliméricas son:

Tratamiento de aguas: Las membranas poliméricas se utilizan para el tratamiento de aguas residuales y potables, en procesos como la ósmosis inversa, la nanofiltración y la ultrafiltración.

- Energía: Las membranas poliméricas se utilizan en celdas de combustible, baterías y electrodiálisis para separar y purificar los componentes y mejorar la eficiencia.
- Biomedicina: Las membranas poliméricas se utilizan en la hemodiálisis, la filtración de sangre y la producción de medicamentos para separar y purificar las sustancias biológicas.
- Alimentos y bebidas: Las membranas poliméricas se utilizan en la filtración de vino, cerveza y jugos de frutas para separar y purificar los componentes.
- Electrónica: Las membranas poliméricas se utilizan en la fabricación de pantallas de televisores y teléfonos móviles, así como en la producción de materiales de protección solar y revestimientos para edificios.
- Separación de gases: Las membranas son capaces de separar los componentes de una mezcla gaseosa en función de su tamaño molecular y su afinidad química. Las membranas para la separación de gases están diseñadas para retener selectivamente ciertos componentes de la mezcla, lo que permite su separación.

1.1.2. Membranas para separación de gases

Algunos de los gases que se pueden separar mediante membranas son el oxígeno, el nitrógeno, el dióxido de carbono, el hidrógeno, el metano y el monóxido de carbono. Dependiendo de la aplicación, la selectividad requerida y las propiedades de los gases, se utilizan diferentes tipos de membranas, como las membranas de poliamida, las membranas de polisulfona, las membranas de politetrafluoroetileno (PTFE) y las membranas de celulosa.

Las aplicaciones más comunes de las membranas para la separación de gases incluyen la producción de oxígeno y nitrógeno en la industria de los gases industriales, la recuperación de hidrógeno en la producción de petróleo y gas, la separación de CO₂ en la captura de carbono y la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos.

Además, las membranas para la separación de gases son una alternativa más eficiente energéticamente a otros métodos de separación de gases, como la adsorción y la destilación, ya que requieren menos energía para su operación y no necesitan procesos de regeneración de materiales adsorbentes.

La definición para una membrana es “una barrera selectiva” entre dos fases, siendo el término “selectivo” inherente a una membrana o a un proceso de membrana. [1]

Así, una membrana se define como una interface entre dos fases adyacentes, que actúa como una barrera selectiva entre las dos fases, regulando el transporte de partículas, moléculas o sustancias a través de ésta. [2] Las especies que se transportan a través de las membranas suelen ser de tamaño menor a los intersticios que componen la membrana. La membrana se caracteriza por tener propiedades de flujo y selectividad. Así, las especies que logran transportarse a través de la estructura de la membrana forman el flujo de permeado. Una membrana puede ser gruesa o delgada, su estructura puede ser homogénea o heterogénea, el transporte puede ser activo o pasivo, el transporte pasivo puede ser impulsado por una fuerza externa derivada de una diferencia de presión, concentración, térmica o eléctrica [1].

El transporte a través de la membrana tiene lugar como resultado de una fuerza impulsora capaz de transportar un componente de la mezcla más fácilmente que a otro componente.

Cómo se muestra de manera esquemática la separación por membrana en la Figura 1, la corriente A, generalmente conocida como la fase de alimentación o entrante, se separa en dos efluentes. El efluente B (deseado), conocido como el permeado, que es la porción de fluido que ha pasado a través de la membrana y el efluente C (constituyentes rechazados), conocido como fase concentrada, la cual contiene todos aquellos componentes que no logran atravesar la membrana.

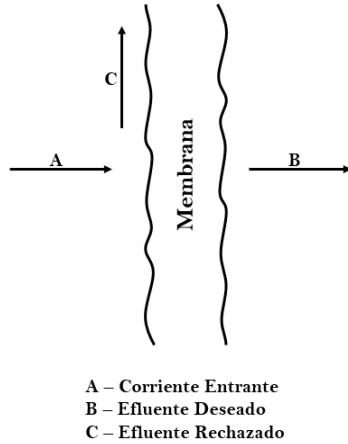


Figura 1 Corrientes en una Membrana.

El rendimiento o eficiencia de una membrana dada está determinado por dos parámetros; su selectividad y el flujo a través de la membrana, teniendo un uso importante en la aplicación industrial, constituyendo en estabilidad química, térmica, mecánica y alta permeabilidad.

1.1.3. Clasificación de membranas

Las membranas se pueden fabricar a partir de un gran número de materiales. Sin embargo, estas se clasifican generalmente por 2 criterios:

- Por su naturaleza, las cuales, dependen del material con las que son elaboradas, teniendo una gran serie de técnicas de preparación. Entre estas encontramos a las membranas biológicas y las membranas sintéticas. Los dos tipos de membranas difieren completamente en estructura y funcionalidad. Las membranas biológicas se pueden subdividir en membranas vivas y no vivas. Mientras que las membranas sintéticas se subdividen en orgánicas e inorgánicas.

Por su morfología. Se refiere a la forma en que se acomodan las cadenas poliméricas al formar la estructura macromolecular de la membrana. Pueden ser simétricas o asimétricas, porosas o densas (también llamadas no porosas). En la Figura 2 se ilustra el concepto de poroso y no poroso. La morfología de la membrana es determinante en la aplicación de esta. Así, una estructura densa puede ser utilizada en la separación de gases, donde el proceso de transporte del gas a través de la membrana se lleva a cabo en los intersticios entre las cadenas poliméricas.

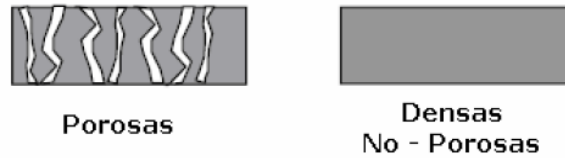


Figura 2 Clasificación de membranas por morfología [3]

Cabe resaltar que cuando los tamaños de las moléculas son del mismo orden de magnitud, como lo que ocurre en una mezcla de oxígeno y nitrógeno, utilizamos las membranas no porosas.

Los materiales utilizados en la elaboración de membranas para la permeación de gases necesitan ser estables a largo plazo, debido a que los periodos de operación suelen ser largos. Asimismo, durante la operación del sistema de separación, la membrana está expuesta a la retención de gases en su estructura, lo que modifica su desempeño en la permeación. Los gases absorbidos en la estructura de la membrana son los causantes de los efectos de plastificación y envejecimiento de las estructuras de los polímeros. Las membranas elaboradas a base de polímeros reportan bajo costo de formación, son fáciles de procesar y excelentes propiedades mecánicas. Los polímeros más usados en la formación de membranas son las poliamidas, polisulfonas, poliimidias, policarbonatos [4]. La Figura 3 muestra las estructuras de los polímeros más usados en la formación de membranas.

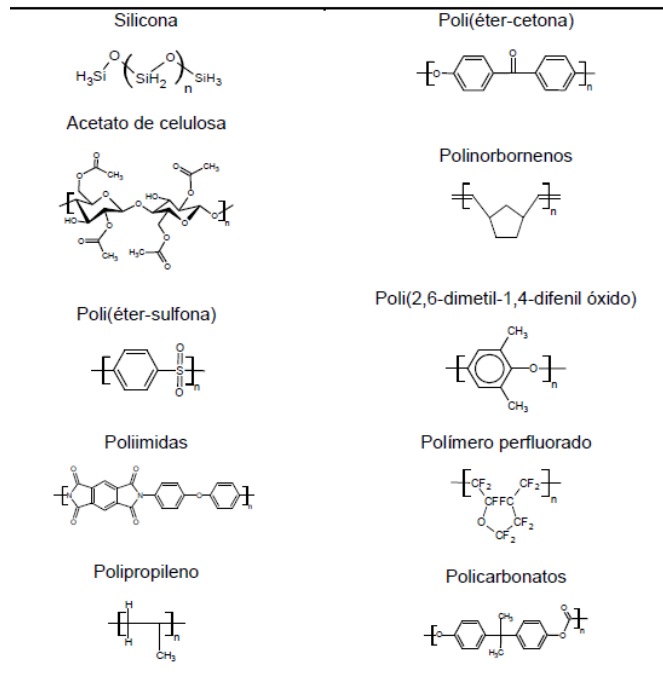


Figura 3 Polímeros más usados en la elaboración de membranas [4]

Las poliimidas incorporan el grupo imida como resultado de una reacción entre un compuesto anhídrido y una amina. Estas se caracterizan por tener una elevada estabilidad química, mecánica y térmica. Las membranas formadas a base de poliimidas reportan alta selectividad y permeabilidad a gases de bajo peso molecular [5].

Los procesos de separación a base de membranas realizan el transporte preferencial de un componente a través de su estructura, debido a la diferencia de tamaños de los penetrantes. La separación de gases es posible mediante la tecnología de membranas densas, la cual ocurre mediante un mecanismo de disolución-difusión. Así, los penetrantes en contacto con la superficie de la membrana, se solubilizan en ella y se difunden a través de su estructura, desde el lado de alta presión hasta el lado de baja presión.

Para comprender mejor los fundamentos en el proceso de separación de gases por medio de membranas, nos referimos a la primera Ley de Fick, donde el flux depende del gradiente de concentración, o de presión aplicado. La funcionalidad entre el flux y la fuerza motriz para llevar a cabo el transporte lo asume la constante de difusividad.

1.1.4. Membranas densas

Las membranas poliméricas densas, son ampliamente aceptadas como barreras selectivas en la permeación de gases. El mecanismo de transporte se denomina de solución – difusión y ocurre en tres pasos. En el primer paso, las moléculas de gas son absorbidas sobre la superficie de la membrana en el lado expuesto al gas penetrante. En el segundo paso, las moléculas de gas se transportan por difusión a través de la matriz polimérica. Por último, en el tercer paso, las moléculas de gas se desorben de la superficie de baja presión de la membrana, en la corriente descendente [2].

A continuación, se nombran algunas de las propiedades intrínsecas que son importantes para una membrana densa, especialmente cuando se aplica para separación de gases:

- **Fracción de volumen libre:** La fracción de volumen libre corresponde al volumen libre dentro de la membrana, es decir, el que no está ocupado por las cadenas del polímero. Cuanto mayor sea la fracción de volumen libre, mayor será la cantidad de espacios disponibles para el transporte de materia.
- **Grosor de la membrana:** El grosor de la membrana afecta directamente la velocidad de difusión de los gases a través de ella. De manera experimental, se sintetizan membranas delgadas para reducir el transporte de gas a una sola dirección en el cálculo de la permeabilidad.
- **Polaridad:** La polaridad de la membrana puede afectar la capacidad de la membrana para separar ciertos gases. Por ejemplo, una membrana más polar puede ser más selectiva para separar gases con polaridad similar.
- **Estructura molecular:** La estructura molecular de la membrana también puede influir en su selectividad y permeabilidad. Por ejemplo, la presencia de grupos funcionales específicos puede mejorar la selectividad de la membrana hacia un gas particular.
- **Propiedades de hinchamiento:** La capacidad de la membrana para hincharse en presencia de líquidos o gases puede afectar la estabilidad de la membrana y su capacidad para separar gases.
- **Propiedades de intercambio iónico:** La presencia de grupos iónicos puede mejorar la selectividad de la membrana hacia ciertos gases y hacer que la membrana sea más resistente a la adsorción de gases.

1.1.5. Materiales para la formación de membranas para separación de gases

En la actualidad se han estudiado las propiedades de familias de polímeros como las polisulfonas, poli (éter de arileno), celulosa modificada, poliimididas, poli(arilcetona) y poliamidas. El interés en estas moléculas radica en su viabilidad para la formación de membranas para separación de gases, en particular de las poliimididas.

Las poliimididas son polímeros que forman grupos imida como resultado de una policondensación entre un compuesto con un grupo anhídrido y una amina.

Las reacciones de policondensación se llevan a cabo a través de la unión entre moléculas polifuncionales por reacciones comunes de esterificación o amidación, tal que puedan condensarse intermolecularmente a través de la eliminación de un subproducto, siendo generalmente el agua, pero que puede ser un hidrácido, amoníaco u otro componente. Permitiendo formar moléculas de alto peso molecular.

Las reacciones de policondensación se producen mediante calentamiento o por la acción de los mismos catalizadores empleados para reacciones análogas entre moléculas monofuncionales. Consisten en una serie de reacciones en cadena que se desarrollan rápidamente y por etapas en donde las moléculas crecen progresivamente y en conjunto.

La interrupción de una reacción de policondensación muestra la presencia de macromoléculas cuyo grado de polimerización aumenta continuamente con el grado de avance de la reacción, por consiguiente, es preciso considerar que el componente que se elimina en el curso de la reacción tiene cada vez más dificultad para separarse del medio cuya viscosidad crece rápidamente cuando el grado de polimerización aumenta, lo que limita los equilibrios de la policondensación.

Algunos polímeros, independientemente del método de síntesis, obtienen como resultado de una amplia cantidad de grupos funcionales laterales, entre los que destacan el $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, los cuales pueden sufrir reacciones químicas con grupos similares de otro polímero si las condiciones de reacción como calor, catalizador o vacío están presentes [6].

La estrategia de copolimerización se utiliza a menudo en la síntesis de poliimididas para modificar o mejorar sus propiedades. La copolimerización es un proceso en el que se combinan dos o más monómeros diferentes para formar un polímero con propiedades únicas que no se pueden lograr con un solo monómero. En el caso de las poliimididas, la

copolimerización se utiliza para mejorar la solubilidad, la estabilidad térmica, la resistencia a la oxidación y otras propiedades.

Los copolímeros de poliimida se pueden sintetizar mediante la copolimerización de dos o más monómeros de imida diferentes. Los monómeros de imida más comunes son la anhídrida de ácido trimelítico (TMA), la anhídrida de ácido pirólico (PA), la anhídrida de ácido benzoico (BAA), la anhídrida de ácido 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenileno (6FDA) y la diamina de p-fenileno (PDA). La elección de los monómeros de imida depende de las propiedades deseadas del copolímero.

Los copolímeros de poliimida tienen ventajas sobre los homopolímeros de poliimida en términos de propiedades mecánicas, térmicas y ópticas. Por ejemplo, los copolímeros de poliimida pueden tener una mayor solubilidad en disolventes orgánicos y una mayor estabilidad térmica en comparación con los homopolímeros de poliimida. Además, los copolímeros de poliimida pueden ser más flexibles y tener una mayor resistencia al impacto.

1.1.6. Técnicas para la formación de membranas

Las crecientes investigaciones en la formación de membranas poliméricas se están convirtiendo en el desarrollo de la tecnología. El valor comercial de una membrana se debe a su especificidad en el desempeño y, para lograrlo, se desea preparar membranas con las características deseadas para una aplicación.

La técnica por utilizar para la formación de una membrana parte de la selección del material. Entre las técnicas más recurridas para la formación de membranas se encuentran:

- Sinterización
- Estiramiento
- Grabado de huellas
- Lixiviación
- Polimerización interfacial
- Inversión de fase

De las técnicas mencionadas, la inversión de fase es la más usada por su simplicidad y efectividad en la formación de membranas. El procedimiento en la inversión de fase consiste en la eliminación del disolvente del polímero líquido. Este proceso se puede llevar a cabo

mediante temperatura, la disolución del polímero en un no-disolvente, mediante un vapor no-disolvente o mediante la evaporación del disolvente.

1.1.7. Caracterización de poliimidas y membranas densas

La caracterización espectroscópica de las membranas permite identificar las propiedades químicas y físicas, para su posterior correlación con las propiedades de transporte al momento de la evaluación [2].

De esta forma podemos entender que el rendimiento final de una membrana en la separación de gases depende en una gran medida de la estructura molecular del polímero en la formación de membranas [7].

- ***Identificación de grupos funcionales por espectrofotometría de infrarrojo***

La espectrofotometría de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), se ocupa de la región infrarroja del espectro electromagnético, una región de longitud de onda más larga y frecuencia más baja que la luz visible. En FTIR es posible identificar los grupos funcionales de estructuras químicas como las poliimidas.

- ***Cálculo de fracción de volumen libre.***

La fracción de volumen libre (FVL) se usa para describir la cantidad de intersticios entre las cadenas poliméricas que componen una membrana [8]. Lo podemos definir como el volumen generado por la expansión térmica de las moléculas empaquetadas en la membrana. Cabe resaltar que el volumen libre aumenta linealmente con la temperatura [1].

La FVL puede calcularse a partir del volumen específico y mediciones experimentales de la densidad [9]. La Ecuación 1 expresa la relación usada para calcular la fracción de volumen libre, donde V es el volumen específico (el inverso de la densidad experimental) y V_0 es el volumen teórico ocupado, ambos están dados en unidades de cm^3/g .

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

Es importante señalar que el volumen teórico especificado se calcula mediante la Ecuación 2, la cual describe el volumen de Van der Waals (V_W).

$$V_0 = 1.3V_w$$

Ecuación 2

El factor de 1.3 corresponde a la densidad de empaquetamiento de un cristal molecular a 0 K [10].

- ***Peso molecular viscoso***

El peso molecular de los polímeros es muy importante para determinar los alcances de su aplicación, además de ser el responsable de muchas de las propiedades que hacen de los polímeros una clase de materiales a considerar [11].

La utilidad de la viscosidad es una medida del tamaño o extensión espacial de las moléculas de polímero. La medición de la viscosidad constituye un instrumento extremadamente valuable para la caracterización molecular de los polímeros.

El método viscosímetro para la determinación de pesos moleculares viscosos, es introducido por Staudinger. Está basado en las moléculas de polímeros lineales o ligeramente ramificados, las cuales causan un incremento en la viscosidad del solvente en el cual están disueltos.

La determinación del peso molecular viscoso de una disolución se lleva a cabo mediante un viscosímetro capilar del tipo Ubbelohde, a tan bajas concentraciones que la densidad de la solución es casi igual a la densidad del solvente

Para determinar la viscosidad de un polímero en un viscosímetro como el que se muestra en la Figura 4, se mide el tiempo de caída (t_0) del disolvente conocido por medio del capilar, posteriormente de la misma forma, se mide el tiempo de caída (t) de la solución de concentración conocida (C) del polímero por el capilar.

A partir de t_0 , t y C , se derivan algunas cantidades las cuales nos permiten obtener el peso molecular viscoso. Se calculan los valores de viscosidad relativa y viscosidad específica a partir de la Ecuación 3 y la Ecuación 4 respectivamente.

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad \text{Ecuación 3}$$

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

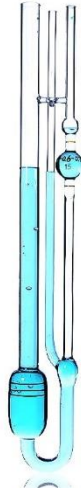


Figura 4 Viscosímetro de Ubbelohde

La viscosidad inherente Ecuación 5 y la viscosidad reducida Ecuación 6, se obtienen a partir de la viscosidad relativa y la viscosidad específica respectivamente.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C} \quad \text{Ecuación 5}$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad \text{Ecuación 6}$$

La determinación del peso molecular viscoso obtiene a través de la ecuación de Mark Houwink Sakurada, Ecuación 7.

$$[\eta] = KM_v^a \quad \text{Ecuación 7}$$

Siendo K y a, constantes de la ecuación de Mark Houwink Sakurada, M_v el peso molecular viscoso y $[\eta]$ la viscosidad intrínseca la cual se obtiene por la viscosidad específica y la viscosidad relativa, tal como lo vemos en la Ecuación 8.

$$[\eta] = \frac{[2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})]^{0.5}}{C} \quad \text{Ecuación 8}$$

1.2 ANTECEDENTES

Las poliimidas han sido ampliamente utilizadas para la formación de membranas destinadas a la separación de gases debido a las ventajas que presentan sobre otros materiales. Su alta resistencia térmica es una propiedad superior que las hace viables para una amplia variedad de aplicaciones. Además, las poliimidas pueden exhibir cadenas principales rígidas y grupos funcionales que promueven un impedimento estérico. Esto genera un volumen libre capaz de separar moléculas de tamaño molecular similar, incluyendo gases. [1] [2]. Estos materiales presentan una ventaja adicional: su alta procesabilidad gracias a su solubilidad en solventes orgánicos comunes. Las propiedades de los materiales dependen en gran medida de la estructura del polímero, por lo que la síntesis de poliimidas con diversas estructuras ha sido clave en el desarrollo de materiales utilizados en la producción de materiales destinados a la separación de gases y otras aplicaciones. La funcionalización de poliimidas es una estrategia que se ha utilizado para lograr propiedades únicas en los materiales resultantes. Esta estrategia implica la introducción de grupos químicos específicos en la estructura de la poliimida mediante la elección o diseño estructural de los monómeros precursores. Los grupos introducidos pueden mejorar la fracción de volumen libre, la estabilidad química y térmica, la resistencia mecánica y/o la afinidad por ciertos gases.

Las poliimidas fluoradas son altamente procesables, forman películas flexibles y muestran una alta resistencia térmica y una Tg de moderada a alta [12]. Especialmente, la rigidez 6FDA es uno de los mejores anhídridos para obtener poliimidas con grupos voluminosos que evitan la densidad de empaquetamiento de las cadenas poliméricas, lo que en consecuencia conduce a un alto volumen libre. En el caso de poliimidas fluoradas, el monómero más estudiado como fuente del grupo anhídrido es el 4,4-hexafluoro isopropiliden dianhídrido ftálico (6FDA) [13].

Se ha reportado la síntesis de poliimidas basadas en 6FDA con estructuras diseñadas para ajustar sus propiedades de rendimiento de separación para alimentaciones ternarias de gases ácidos mixtos [14]. Debido al control del empaquetamiento de la cadena de polímero ofrece una mejor eficiencia de eliminación combinada de H₂S y CO₂ en comparación con los polímeros convencionales.

Así mismo, el 6FDA se utilizó para sintetizar poliimidas de semi-escalera, que contienen diferentes sustituyentes (-H, -OCH₃, -N y -CH₃) [15]. Estos polímeros exhibieron altos pesos moleculares y excelentes propiedades térmicas.

Otros estudios han demostrado que la incorporación de grupos polares como grupos hidroxilo (-OH) [16] [17] y grupos de ácido carboxílico (-COOH) [18] pueden dotar a las poliimidas con propiedades únicas por su gran tendencia a formar enlaces de hidrógeno, que ayudan a aumentar la temperatura de transición vítrea y la densidad de empaquetamiento. Así, -COOH se han incorporado grupos en poliimidas con diferentes propósitos, por ejemplo, para obtener copoliimidas reticulables para la fabricación de membranas para la separación y pervaporación de gases, para suprimir los efectos de plastificación o para para otros tipos de modificaciones químicas a través del ácido carboxílico que es un grupo funcional altamente reactivo [19]. El -COOH puede modificar las propiedades dieléctricas de las poliimidas debido a que contribuye a aumentar el carácter hidrofílico. Además, las poliimidas con grupos de ácido carboxílico reportados en la literatura son bastante solubles y por lo tanto fáciles de procesar. Maya y colaboradores [20], reportan que la cantidad de grupos carboxilo en las poliimidas no afecta significativamente la resistencia térmica de las poliimidas, ya que todas las películas mostraron una alta estabilidad térmica la presencia de grupos ácido carboxílico permite personalizar ciertas propiedades físico-químicas de las poliimidas, que pueden ser modificadas fácilmente variando la cantidad de grupo ácido. Esto puede llevar al desarrollo de materiales con propiedades interesantes para aplicaciones como recubrimientos especiales, sustratos cargados o membranas poliméricas.

La estrategia de copolimerización es una técnica en la que tres o más monómeros diferentes se combinan para formar un polímero único. La copolimerización en poliimidas presenta varias ventajas, entre las que se destacan las siguientes:

La copolimerización permite la incorporación de diferentes monómeros en la estructura del polímero, lo que puede resultar en una mejora de las propiedades del material, como la resistencia mecánica, la resistencia a la temperatura, la estabilidad química, entre otras [21]. Esto debido a que se aprovechan las particularidades de cada especie. La copolimerización permite la incorporación de los monómeros en diferente relación molar, lo que aumenta la versatilidad de la poliimida permitiendo la modulación de sus propiedades.

Liu y colaboradores [22], sintetizaron un copolimero a base de 6FDA con diferente relación DAM: DABA para ajustar las propiedades de plastificación y rendimiento de separación de gases. Encontraron que a menor cantidad de DAM menor era la plastificación. Las mediciones de permeación a gases puros demuestran que el ajuste de la relación DAM: DABA en la estructura del polímero si permite una diferencia en los valores de permeabilidad.

Muchas propiedades caracterizan a los polímeros, siendo una de estas el volumen libre. La fracción de volumen libre (FVL), es un parámetro adimensional empírico que caracteriza el volumen libre en las poliimidas. En términos generales, el volumen libre se refiere al espacio entre las cadenas de polímero, y su magnitud está determinada por la geometría de las unidades de monómero que componen la cadena y por la cantidad y tipo de grupos funcionales presentes en ella. La FVL para la mayoría de los polímeros en encuentra en el rango del 10 al 25% [13]. En general, una mayor cantidad de volumen libre en una poliimida se correlaciona con propiedades como una mayor flexibilidad, una menor densidad. También puede influir en la solubilidad y la estabilidad térmica del material, debido a que el volumen libre determina la movilidad de las cadenas de polímero [8].

Aun cuando la FVL, es un parámetro criticado debido a que depende de muchos parámetros, como el historial previo de la muestra y la forma en que es calculado, es muy utilizado para comparar poliimidas y ampliamente reportado.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

CAPÍTULO II METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Poliimidas y su relación molar

Para este trabajo se utilizaron 5 poliimidas sintetizadas con anterioridad en el Laboratorio de Membranas y materiales poliméricos. La formulación de estas poliimidas se basa en 4,4'-hexafluoropropiliden bis(p-fenilenoxi) dianilina (6FDA) y dos diaminos. Para estas poliimidas se ha propuesto la modulación en la composición de la estructura como una estrategia para ajustar las propiedades físicas

En la Tabla 1 se presentan las claves y las relaciones molares para cada una de las 5 poliimidas y en la Figura 5 se presenta la posible estructura.

Tabla 1. Claves y relaciones molares para las formulaciones en estudio

Clave	Grupo anhídrido	Grupo amino	
	6FDA (mol)	ADAB (mol)	6FPA (mol)
		m	N
6FDA-6FPA	1	0	1
coPI 37	1	0.3	0.7
coPI 55	1	0.5	0.5
coPI 73	1	0.7	0.3
6FDA-ADAB	1	1	0

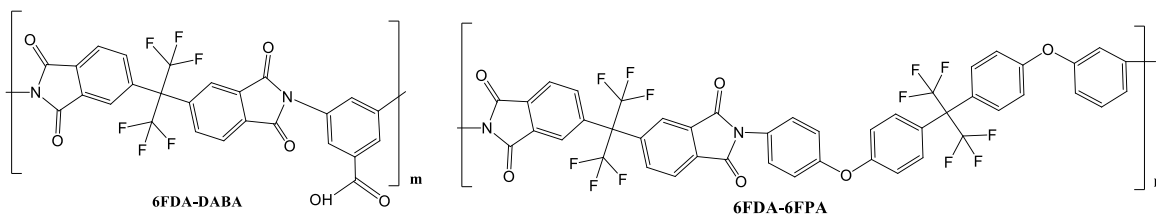


Figura 5 Esquema de las estructuras para las poliimidas y su relación molar

2.2. Disolventes utilizados

Tetrahidrofurano (THF), dimetilsulfóxido (DMSO), cloroformo (CHCl_3), metanol (CH_3OH), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), ácido benzoico ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$) y N-metil-2-pirrolidona (NMP).

2.3 Técnicas de caracterización

FTIR-ATR de las poliimidas purificadas

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

Pruebas de solubilidad

La solubilidad de las PI sintetizadas fue evaluada en diferentes disolventes en una concentración de 0.5% p/p. Los disolventes empleados fueron: N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetil sulfóxido (DMSO), cloroformo (CCl_3), tetrahidrofurano (THF).

Purificación de poliimidas sintetizadas

Las poliimidas sintetizadas se disolvieron en la mínima cantidad de disolvente posible usando para este caso tetrahidrofurano (THF), precipitando cada poliimida disuelta en una relación de 1:10 mL de etanol (CH_3OH), secando cada poliimida en un horno de secado y esterilización modelo HSE-20 a 40° C por 24 horas, repitiendo el proceso 2 veces para cada formulación.

Se puede observar en la Figura 6 de manera esquemática el diagrama de flujo del proceso de purificación de poliimidas sintetizadas.

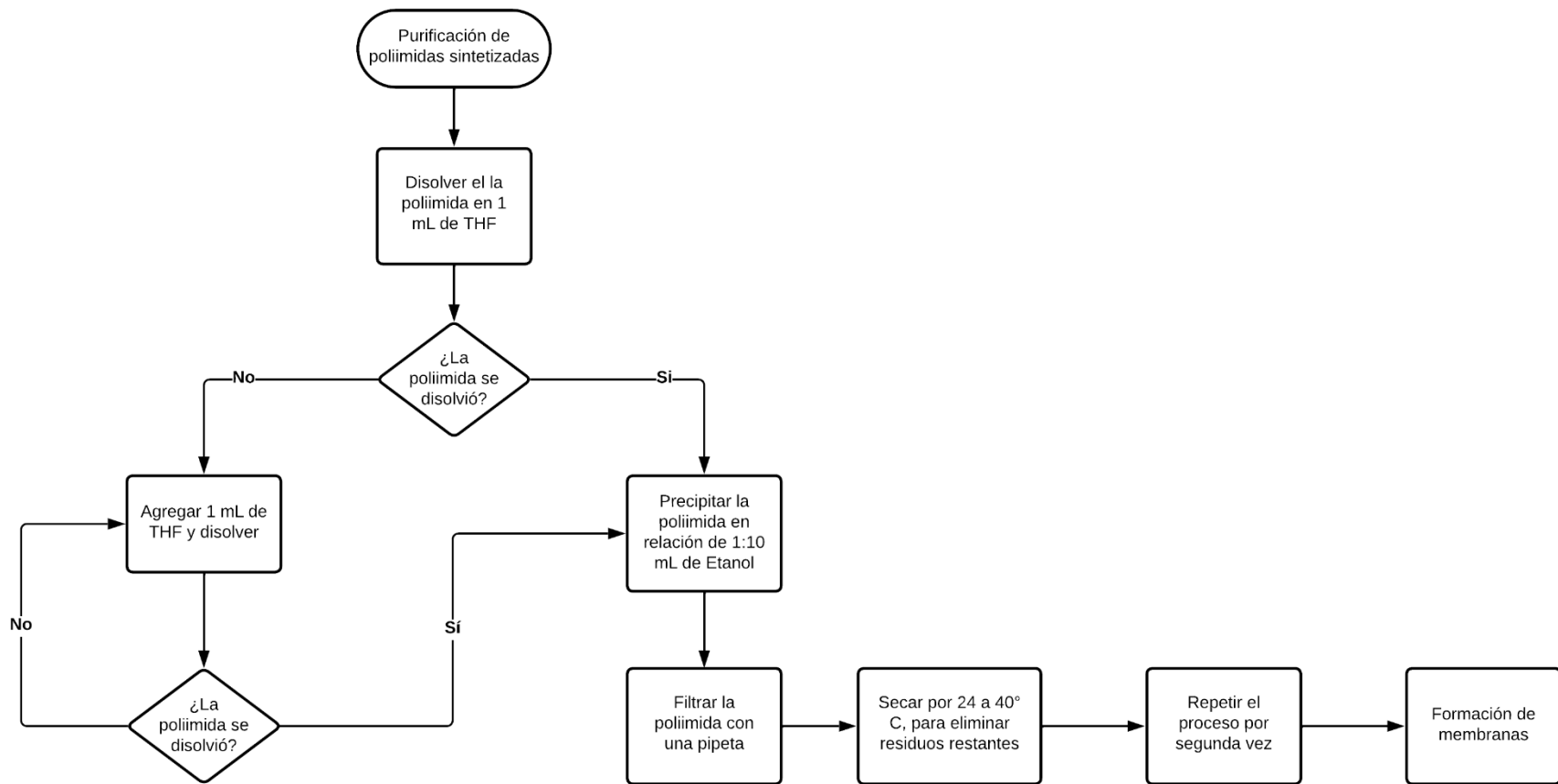


Figura 6 Purificación de poliimidias sintetizadas

Determinación del peso molecular a partir de viscosimetría.

Se determinaron los pesos moleculares viscosos de cada una de las formulaciones de las poliimidas sintetizadas y purificadas, a partir de un viscosímetro de tubo capilar Ubbelohde. Fue sumergido en baño maría en un reactor a temperatura constante de 20° C. Se usó N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente, preparando 2 soluciones con una concentración de 0.16, 0.14 y 0.12 g por dL^{-1} de polímero de cada formulación. Se midió el tiempo de caída de mL de disolvente de NMP a través del tubo capilar del viscosímetro, usando este como referencia. De la misma forma se realizaron las mediciones de tiempo de caída en el viscosímetro para cada solución a las diferentes concentraciones, de las cinco formulaciones presentadas. Las mediciones del disolvente y las soluciones de cada formulación se realizaron 10 veces, garantizando la reproducibilidad de los datos. Con estos datos se calculará la viscosidad inherente, viscosidad relativa, viscosidad específica y viscosidad reducida, obteniendo por el método de Solomon-Ciuta, el peso molecular viscoso de cada poliimida.

Formación de membranas

La poliimida sintetizada y purificada se utilizó para formar membranas densas mediante el método de evaporación de disolvente, usando como disolvente THF. La solución fue depositada sobre una placa dentro de un tubo, ambos de vidrio, previamente limpiados con etanol para evitar alguna impureza, verificando que la placa estuviera nivelada para evitar malformaciones de las membranas.

Las membranas fueron formadas a partir de la evaporación del disolvente por 24 horas, fueron desprendidas de la placa de vidrio usando agua destilada y posteriormente revisada. En la Figura 7 se muestra de manera esquemática el proceso a detalle de la formación de las membranas, usando el mismo proceso para cada formulación.

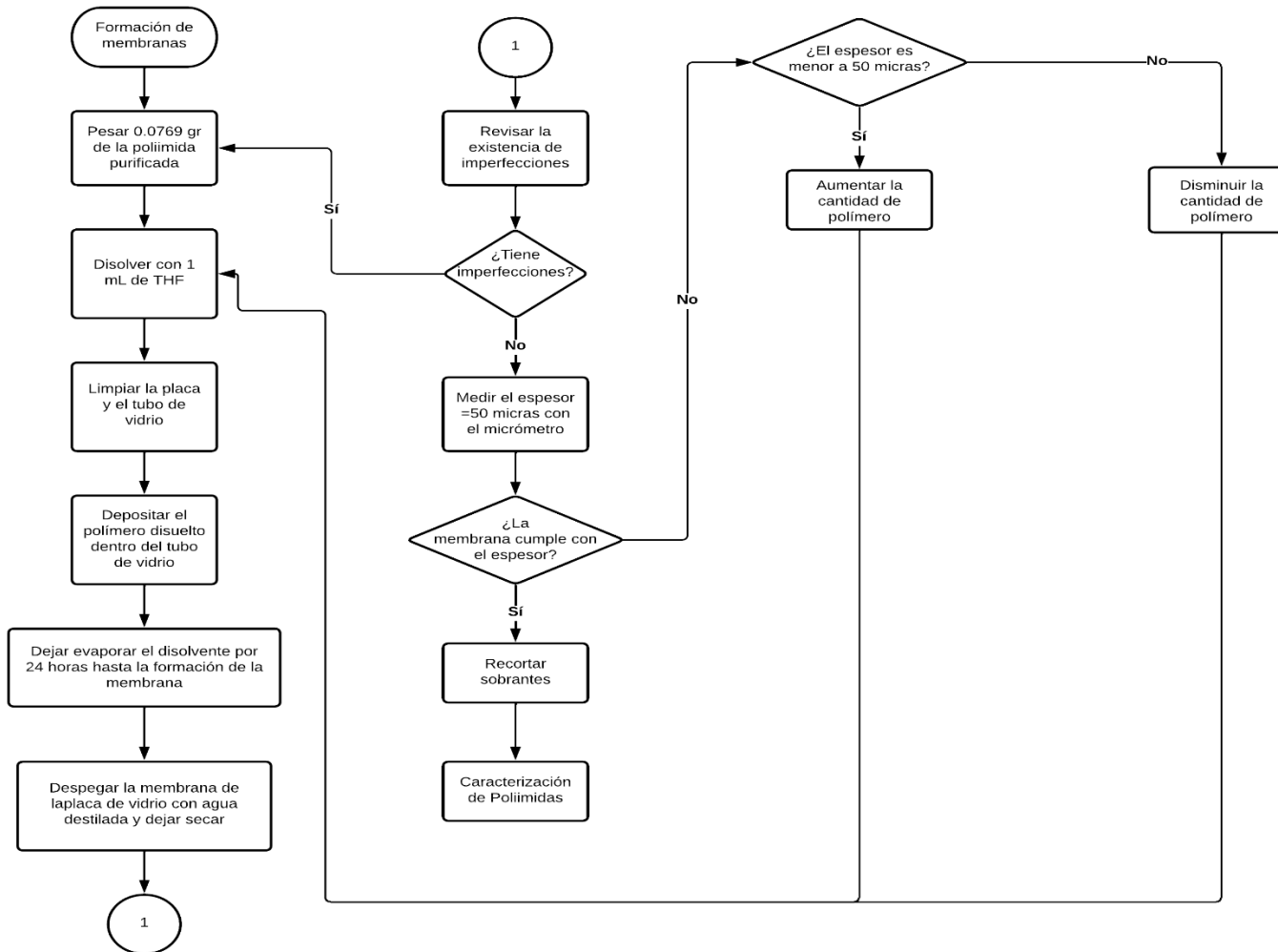


Figura 7 Diagrama de flujo para metodología en formación de membrana

Tratamiento térmico de las membranas

Las membranas fueron sometidas a un tratamiento térmico dentro de un horno de vacío ECOSHEL modelo HV-20 a 60° C durante 8 días, con el objetivo de eliminar las trazas restantes de disolvente que no fueron evaporadas en la formación de las membranas.

Determinación de la densidad de las membranas

Posterior al tratamiento térmico, se determinó la densidad de una membrana por cada formulación usando una balanza analítica Mettler-Toledo modelo XS 105 DR. Las mediciones se realizaron por triplicado para garantizar la reproducibilidad y exactitud de cada uno de los datos obtenidos.

Cálculo de fracción de volumen libre

La fracción de volumen libre se calculó el método de contribución de grupos de Bondi, a partir de los datos obtenidos en el cálculo de la densidad, aplicando la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y

DISCUSIÓN

CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este estudio, se utilizaron cinco formulaciones de poliimida con diferente relación molar entre dos compuestos amino. Los monómeros utilizados para la síntesis aportaron grupos trifluorocarbono ($-\text{CF}_3$) a la poliimida sintetizada, ya sea con el dianhídrido y/o con el diamino. La presencia de grupos $-\text{CF}_3$ se espera que limite la movilidad intra-segmental, aumente el volumen libre y cree un ambiente electrónico que favorezca la selectividad a gases de bajo peso molecular. Además, uno de los monómeros diamino utilizados, ADAB, contribuye a la estructura de la poliimida con grupos colgantes $-\text{COOH}$. Estos grupos son polares y tienen una tendencia natural a formar puentes de hidrógeno, lo que ha demostrado incrementar la estabilidad térmica de la poliimida y mejorar la densidad de empaquetamiento de la estructura.

3.1 Purificación de poliimidias sintetizadas

Las poliimidias se recibieron como un sólido esponjoso y se purificaron para obtener un material sin trazas de monómeros que no hayan reaccionado. La técnica utilizada para la purificación fue por disolución del polímero en tetrahidrofurano (THF) y la precipitación en metanol. En primer lugar, se disuelve la poliimida en THF, que es un solvente comúnmente utilizado para disolver poliimidias. El THF tiene una alta capacidad de solubilidad para las poliimidias y se usa para disolver y eliminar cualquier impureza presente en la muestra. Luego, se agrega metanol a la solución de poliimida en THF. El metanol es un solvente en el que la poliimida no es soluble y, por lo tanto, la poliimida se precipita como una sustancia sólida. La precipitación se produce porque el THF y el metanol son miscibles en todas las proporciones y la solubilidad de la poliimida en THF disminuye significativamente al agregar metanol. Luego, la poliimida precipitada se deja secar a temperatura ambiente por 24 h.

3.2 FTIR-ATR de poliimidias purificadas

Para identificar los grupos funcionales de las poliimidias se realizaron análisis de FTIR-ATR. Los espectros para las cinco poliimidias se presentan en la Figura 8. En ellos se identificaron bandas de absorción a 1778 y 1720 cm^{-1} , las cuales se asocian al movimiento de tensión del grupo $\text{C}=\text{O}$ de la imida, asimétrico y simétrico, respectivamente. En 1380 cm^{-1} se identificó

la vibración del nitrógeno del carbonilo y en 720 cm^{-1} la deformación del enlace C-N en el anillo de la imida. Estas señales confirmaron la formación de la poliimida. Adicionalmente, se identificó la vibración a $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ asociada a la deformación del -OH del grupo ácido carboxílico del ADAB, la cual disminuye cualitativamente en función de la cantidad de -COOH.

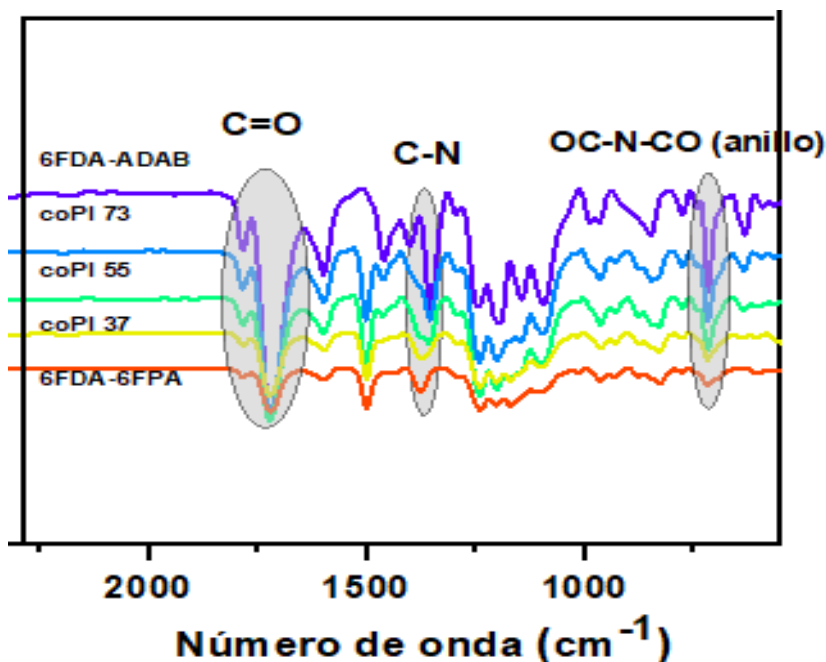


Figura 8 Espectros FTIR-ATR para las poliimidias en estudio

3.3 Solubilidad de las poliimidias

La solubilidad de las poliimidias sintetizadas se evaluó en diferentes disolventes de interés, que incluyen CHCl_3 , DMSO, NMP y THF, estos resultados se reportan en la Tabla 2. Las pruebas de solubilidad se realizaron a temperatura ambiente y las poliimidias con contenido de ADAB lo fueron en NMP, DMSO, THF, y no solubles en CHCl_3 . La formulación 6FDA-6FPA fue soluble en todos los disolventes a excepción de DMSO. Las poliimidias son polímeros con una alta estabilidad térmica y química debido a la presencia de enlaces imida en su estructura molecular, debido a esto son altamente polarizados lo que contribuye a la baja solubilidad de las poliimidias en solventes no polares como el etanol, metanol, acetona y cloroformo. En cambio, si son solubles en solvente polares de alta capacidad de solvatación.

De esta forma se puede decir que estas poliimidas son altamente procesables para ser utilizadas en diversas aplicaciones.

Tabla 2. Solubilidad de las PI en diferentes disolventes.

Poliimida	Disolvente				
	CHCL ₃	THF	NMP	DMSO	m-cresol
6FPA-6FDA	+	+	+	-	+
coPI 37	-	+	+	+	+
coPI 55	-	+	+	+	+
coPI 73	-	+	+	+	+
6FDA-ADAB	-	+	+	+	+

+: soluble, -: soluble

3.4 Peso molecular a partir de viscosimetría

El peso molecular viscoso (M_v) es una medida de la masa molecular promedio de un polímero y puede calcularse a partir de la viscosidad intrínseca del polímero. En este trabajo se utilizó el método de Solomon-Ciuta utilizando NMP como solvente de referencia, y el peso molecular viscoso de las poliimidas se determinó mediante la Ecuación 7. Los resultados se presentan en la Tabla 3Tabla 1. La PI 6FDA-6FPA, presenta un valor de 212,706 g/mol y este valor disminuye con la concentración de ADAB en la formulación. Por lo tanto, se puede decir que M_v está relacionado con la estructura de las poliimidas, esto permite deducir que las propiedades físicas y mecánicas de las muestras son diferentes.

Tabla 3 Peso molecular viscoso de las poliimididas

Formulación	Viscosidad Intrínseca	Peso Molecular Viscoso
	$[\eta]$ (dL·g ⁻¹)	M_v g/mol
6FDA-6FPA	5.9255	212706.
coPI 37	4.2606	147439
coPI 55	2.7224	143636
coPI 73	4.1170	141925
6FDA-ADAB	4.0297	138586

3.5 Formación de membranas

Las poliimididas se utilizaron para formar membranas planas densas por el método de inversión de fase, con la técnica de evaporación de disolvente, y la metodología propuesta en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** El espesor de la membrana se controló a partir de la concentración del polímero en solución. Para obtener una membrana sin imperfecciones es necesario controlar la evaporación del disolvente. De esta manera, es posible obtener membranas con espesores precisos y reproducibles. Las membranas pudieron ser manipuladas sin romperse y con espesor promedio de $\approx 50 \mu\text{m}$. En la Figura 9, se pueden observar las membranas formadas, además se observa que su color incrementa con el contenido de ADAB. estas se oscurecen conforme a la concentración de ADAB.

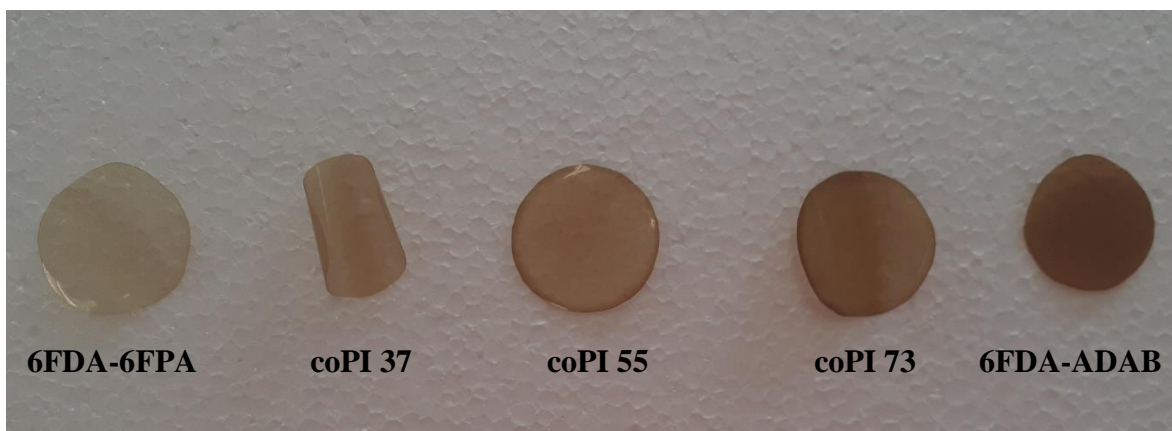


Figura 9 Membranas de poliimidias

3.6 Densidad de las membranas

Las membranas fueron sometidas a un tratamiento térmico para la eliminación de trazas de disolvente a 60° durante 8 días. Posteriormente se calcularon las densidades de cada una de las membranas y los valores obtenidos se encuentran reportados en la Tabla 4.

Como se puede observar, las variaciones de densidad que existen entre cada una de las formulaciones de PIs, son pequeñas entre sí. La densidad de 1.54 g·cm⁻³ para la formulación 6FDA-6FPA, es el valor más alto, el cual disminuye conforme el contenido de ADAB aumenta. Por lo tanto, se puede decir que la densidad de las membranas está determinada por la estructura del polímero. La densidad es una medida de la cantidad de masa de la membrana por unidad de volumen. En general, la densidad de las membranas de poliimida suele estar por encima de 1.3-g/cm³, lo que es más alto que la densidad del agua (1 g/cm³). En general, las membranas de poliimida tienen una alta densidad debido a la naturaleza densa y compacta de su estructura molecular.

Tabla 4. Densidad de membranas densas

Formulación	Temperatura (°C)	Densidad (g·cm⁻³)
6FDA-6FPA	24.67	1.54
coPI 37	24.67	1.52
coPI 55	23.47	1.51
coPI 73	24.10	1.50
6FDA-ADAB	23.53	1.47

3.7 Determinación de fracción de volumen libre

La fracción de volumen libre se calculó mediante el método de contribución de grupos de Bondi, a partir de los datos reportados de la densidad de cada membrana.

En la Figura 10 se ilustra la forma en la que se fragmentó la estructura polimérica del 6FDA-6FPA, de la misma forma en la Figura 11 y en la Figura 12 se muestra la fragmentación estructural de las copoliimidas, y la estructura 6FDA-ADAB. Esta fragmentación permitió determinar valores del volumen de van der Waals. En la tabla la Tabla 5 se resumen los valores de V_w para cada poliimida.

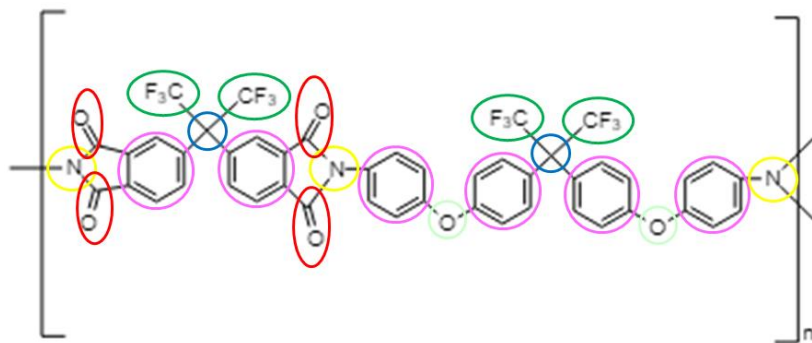


Figura 10 Unidad polimérica fragmentada para el cálculo de la FVL de 6FDA-6FPA.

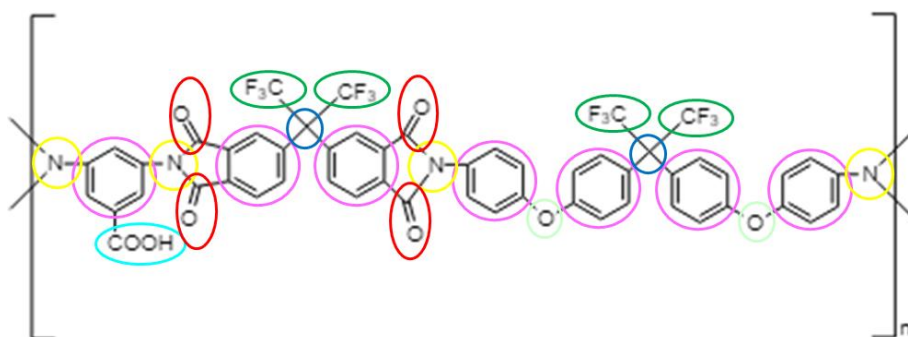


Figura 11 Unidad polimérica fragmentada para el cálculo de la FVL de coPI 37, coPI 55 y coPI 73.

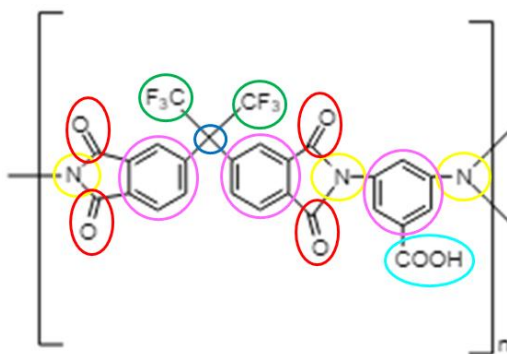









Figura 12 Unidad fragmentada para el cálculo de la FVL de 6FDA-ADAB

Tabla 5. Valores de V_w para cada monómero de las poliimidas.

Formulación		6FDA-6FPA		coPI 37 – coPI 55 coPI 73		6FDA-ADAB	
Grupo	V_w ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	No. Monómeros	V_w ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	No. Monómeros	V_w ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	No. Monómeros	V_w ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
	4.3	3	12.9	4	17.2	3	12.9
	43.3	6	259.8	7	303.1	3	129.9
	11.7	4	46.8	4	46.8	4	46.8
	5.5	2	11	2	11	0	0
	21.3	4	85.2	4	85.2	2	42.6
	3.3	2	6.6	2	6.6	1	3.3
	20.4	0	0	1	20.4	1	20.4
V_w total por poliimida		422.3		490.3		255.9	

A partir de la Ecuación 1, junto con los datos obtenidos en la Tabla 5 y las densidades de la Tabla 4, se calcularon las fracciones de volumen libre por el método de contribución de grupos de Bondi de cada poliimida, los cuales se reportan en la Tabla 6.

Tabla 6. Fracción de volumen libre.

Formulación	V ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	FVL
6FDA-6FPA	614.06	548.99	0.178
coPI 37	709.08	637.39	0.154
coPI 55	715.65	637.39	0.137
coPI 73	691.30	637.39	0.125
6FDA-ADAB	367.05	332.67	0.114

El ADAB actúa como un modificador de cadena, su adición en el homopolímero y en las copoliimidas afectan la longitud de la cadena polimérica y su capacidad para moverse, lo que a su vez repercute en la fracción de volumen libre (FVF). Cuando se agrega ADAB a la copoliimida, interactúa con las cadenas poliméricas y forma puentes de hidrógeno, estas interacciones afectan la conformación y la movilidad de la cadena polimérica, lo que reduce la FVL y aumenta la densidad del material.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Se pudieron establecer metodologías reproducibles para la purificación y formación de membranas. Las membranas se lograron conformar utilizando el método de evaporación de disolvente, con un espesor controlado y con una configuración plana y densa. Las caracterizaciones realizadas a las cinco formulaciones demostraron que las diferencia en la relación molar afecta significativamente a propiedades como peso molecular viscoso y la fracción de volumen libre. Estos resultados indican que las membranas de poliimida son una opción prometedora para la separación de gases, y que la estrategia de copolimerización puede ser utilizada para ajustar y mejorar las propiedades de las membranas en función de las necesidades específicas de la aplicación. Estos materiales tienen la posibilidad de ser utilizados en aplicaciones como la permeación de gases como H₂, N₂, O₂, CO₂, CH₄, etc.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- [1] M. Marcel, Basic Principles of Membrane Technology, Second Edition ed., Dordrecht, The Netherlands: KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, 1996.
- [2] I. Ahmad Fauzi, K. Kailash Chandra y M. Takeshi, Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic, Switzerland: Springer, 2015.
- [3] B. García Guadarrama, «"Determinación de los Coeficientes de Solubilidad, difusión y Permeabilidad de Gases en Polímero Mediante la Técnica de Decaimiento de la Presión",» Universidad Iberoamericana, México, D.F., 2007.
- [4] P. C. Janette, «"Evaluación de las Propiedades de Transporte de Gases de Poliimidas a Base de Dianhídridos Policíclicos",» Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Mérida, Yucatán, 2017.
- [5] M. J. M. Abadie, High Performance Polymers - Polyimides Based - From Chemistry to Applications, Croacia: InTech, 2012.
- [6] M. Uribe Velasco, Los Polímeros. Síntesis, Caracterización, Degradación y Reología., Ciudad de México: Tresguerras, 2007, pp. 87-90.
- [7] S. Nigoyi y B. Adhikari, «Preparation and Characterization of a Polyimide Membrane,» *European Polymer Journal*, vol. 38, nº 6, p. 7, 2002.
- [8] J. Park y D. Paul, «Correlation and Prediction of Gas Permeability in Glassy Polymer Membrane Materials via a Modified Free Volume Based Group Contribution Method,» *Journal of MEMBRANE SCIENCE*, nº 125, p. 17, 1997.
- [9] D. W. Van Krevelen y K. te Nijenhuis, Properties of Polymers, Amsterdam, Países Bajos: Elsevier, 2009.
- [10] P. M. Budd, N. B. McKeown y D. Fritsch, «Free Volume and Intrinsic Microporosity in Polymers,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, nº 20, p. 10, 2005.
- [11] W. Fred y J. Billmeyer, «Ciencia de los Polímeros,» *Reverte*, p. 85, 2004.
- [12] Y. Xiao, B. Low, S. Hosseini, T. Chung y D. Paul, «The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO2 removal from natural gas-A review.,» *Progress in Polymer Science*, vol. 34, nº 6, pp. 561-580, 2009.
- [13] H. Sanaeepur , A. E. Amooghina , S. Bandehali, A. Moghadassia, T. Matsuurab y . B. Van der Bruggen, «Polyimides in membrane gas separation: Monomer's molecular design and structural engineering,» *Progress in Polymer Science*, vol. 91, pp. 80-125, 2019.

- [14] Z. Liu , Y. Liu , W. Qiu y W. J. Koros, «Molecularly Engineered 6FDA-Based Polyimide Membranes for Sour Natural Gas Separation,» *Angewandte Chemie*, vol. 59, n° 35, pp. 14877-14883, 2020.
- [15] S. Wang , S. Jin, X. Han , L. Li, X. Zhao, H. Zhou y C. Chen, «Insights into the relationship between structure and properties of Spirobichroman-based polyimides: Effects of substituents on molecular structure and gas separation,» *Materials & Design*, vol. 194, 2020.
- [16] A. Tena, S. Shishatskiy, D. Meis, J. Wind, V. Filiz y V. Abetz, «Influence of the Composition and Imidization Route on the Chain Packing and Gas Separation Properties of Fluorinated Copolyimides,» *Macromolecules*, vol. 50, n° 15, p. 5839–5849, 2017.
- [17] N. Alaslai, B. Ghanem, F. Alghunaimi, E. Litwiller y I. Pinnau, «Pure-andmixed-gas permeation properties of highly selective and plasticization resistant hydroxyl-diamine-based 6FDA polyimides for CO₂/CH₄ separation,» *Journal of Membrane Science*, vol. 505, p. 100–107, 2016.
- [18] H. Eguchi, D. J. Kim y W. J. Koros, «Chemically cross-linkable polyimide membranes for improved transport plasticization resistance for natural gas separation,» *Polymer*, vol. 58, pp. 121-129, 2015.
- [19] A. Kratochvil y W. J. Koros, «Decarboxylation-induced cross-linking of a polyimide for enhanced CO₂ plasticization resistance,» *Macromolecule*, vol. 41, pp. 7920-7921, 2008.
- [20] E. M. Maya, J. Benavente y J. de Abajo, «Effect of the carboxylic acid groups on water sorption, thermal stability and dielectric properties of polyimide films,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 131, pp. 581-588, 2012.
- [21] J. Hak Kim, «Grand Challenges in Membrane Applications,» *Frontiers in Membrane Science and Technology*, vol. 1, 2022.
- [22] Z. Liu, Y. Liu, W. Qiu y W. J. Koros, «Molecularly Engineered 6FDA-based Polyimide Membranes for Sour Natural Gas Separation,» *Angewandte Chemie International Edition*, 2020.
- [23] N. Zapata Restrepo, M. L. Hernández Galvis y E. F. Oliveros Montes, «Tratamiento de Aguas Residuales,» S/R, Colombia, 2015.
- [24] T. Yokosawa y A. Yokoyama, «Chain-Growth Condensation Polymerization for the Synthesis of Well-Defined Condensation Polymers and Yokozawa, T., & Yokoyama, A. (2009). Chain-Growth Condensation Polymerization for the Synthesis of Well-

Defined Condensation Polymers and π -Conjugated Pol.,» *Chemical Reviews*, vol. 109, n° 11, pp. 5595-5619, 2009.

- [25] C. H. Spink, «Differential Scanning Calorimetry,» *Methods in Cell Viology*, vol. 84, p. 27, 2008.
- [26] A. L. Quijano, Ingeniería básica de una pñanta de producción de p-xileno por metilación de tolueno, Sevilla: Universidad de Sevilla, 2018.
- [27] J. D.-Y. Ou y H. W. J. y. P. J. R. Helmke. España Patente ES 2 367 048 T3, 2009.
- [28] H. Ng, N. Saidi, F. Omar, K. Ramesh y S. Bashir, «Thermogravimetric Analysis of Polymers,» *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2018.
- [29] J. D. Menczel y R. B. Prime, Thermal Analysis of Polymers, Hoboken, New Jersey: WILEY, 2009.
- [30] Z. Liu, Y. Liu, W. Qiu y W. J. Koros, «Molecularly Engineered 6FDA-based Polyimide Membranes for Sour Natural Gas Separation,» *Angewandte Chemie*, p. 9, 2020.
- [31] A. M. Kratochvil y W. J. Koros, «Decarboxylation-Induced Cross-Linking of a Polyimide for Enhanced,» *Macromolecules*, vol. 41, pp. 7920-7927, 2008.
- [32] Jeske, H. Heske, A. Schirp y F. Cornelius, «Development of a Thermogravimetric Analysis (TGA) Method for Quantitative Analysis of Wood Flour and Polypropylene in Wood Plastic Composites (WPC),» *Thermochimica Acta*, vol. 543, p. 7, 2012.
- [33] S. Hess y C. Staudt, «Variation of esterification conditions to optimize solid-state crosslinking reaction of DABA-containing copolyimide membranes for gas separations,» *Desalination*, vol. 217, p. 8–16, 2007.
- [34] B. D. Freeman, «Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes,» *Macromolecules*, vol. 32, n° 2, p. 6, 1999.
- [35] P. J. Flory, «Fundamental Principles of Condensation Polymerization,» *Chemical Reviews*, vol. 39, n° 1, pp. 137-197, 1946.
- [36] A. Ferramosca y I. Talijancic, «UTN - Facultad Regional Reconquista,» 12 Abril 2018. [En línea]. Available: https://frrq.cvg.utn.edu.ar/pluginfile.php/8717/mod_resource/content/0/T3_linealizar.pdf. [Último acceso: 26 Abril 2021].
- [37] S. Fakirov, «Condensation Polymers: Their Chemical Peculiarities Offer Great Opportunities,» *Progress in Polymer Science*, 2018.

- [38] S. S.-B. A. F.-N. y. N. V.-C. E. Bolaños-Reynoso, «Análisis del Efecto de la Presión en Destilación Flash con Soluciones Múltiples Aplicando Cálculos de Equilibrio Instantáneo y Equilibrio entre Fases,» *Información Tecnológica*, p. 6, 2004.
- [39] E. Diaz Cuenca, A. R. Alavarado Garanados y K. E. Camacho Calzada, «El tratamiento de agua residual doméstica para el desarrollo local sostenible: el caso de la técnica del sistema unitario de tratamiento de aguas, nutrientes ty energía,» *QUIVERA*, pp. 78 - 97, 2012.
- [40] W. Chun-Shan y L. Tsu-Shang, «Synthesis and characterization of polyimides containing naphthalene,» *Polymer*, vol. 41, p. 3581–3591, 2000.
- [41] J. Bicerano, *Prediction of Polymer Properties*, Midland, Michigan: Marcel Dekker, 2002.
- [42] D. Bera, P. Bandyopadhyay, S. Ghosh y S. Banerjee, «Gas transport properties of aromatic polyamides containing,» *Journal of MEMBRANE SCIENCE*, vol. 453, p. 17, 2014.
- [43] P. Bei, H. Liu, Y. Zhang, Y. Gao, Z. Cai y Y. Chen, «Preparation and characterization of polyimide membranes modified by a task-specific ionic liquid based on Schiff base for CO₂/N₂ separation,» vol. 28, p. 16, 2021.
- [44] A. V. Barderas, «Historia de la destilación,» *Educación Química*, p. 7, 1996.
- [45] I. Adler, G. Carmona y J. A. Bojalil, *Manual de Captación de Agua de Lluvia para Centros Urbanos*, México: International Renewable Resources Institute Mexico, 2008.
- [46] OMS y UNICEF, «Organización Mundial de la Salud,» 14 Junio 2019. [En línea]. Available: <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>.
- [47] R. Pamies, J. G. Hernández Cifre, M. d. C. López Martínez y J. García de la Torre, «Determination of intrinsic viscosities of macromolecules and nanoparticles. Comparison of single-point and dilution procedures,» *Colloid and Polymer Science*, vol. 286, n° 11, p. 9, 2008.
- [48] K. Tanaka, M. Okano, H. Moshino, H. Kita y K. I. Okamoto, «Effect of methyl substituents on permeability and permselectivity of gases in polyimides prepared from methyl-substituted phenylenediamines,» *Journal of Polymer Science*, vol. 30, pp. 907-914, 1992.
- [49] M. A. Abdulhamid, G. Genduso, X. Ma y I. Pinnau, «Synthesis and characterization of 6FDA/3,5-diamino-2,4,6-trimethylbenzenesulfonic acid-derived polyimide for gas separation applications,» *Separation and Purification Technology*, vol. 257, 2021.

- [50] S.-H. Park, K.-J. Kim, W.-W. So, S.-J. Moon y S.-B. Lee, «Gas separation properties of 6FDA-based polyimide membranes with a polar group,» *Macromolecular Research*, vol. 11, n° 3, pp. 157-162, 2003.
- [51] R. Thür , V. Lemmens, D. V. Havere , M. van Essen, K. Nijmeijer y I. F. J. Vankelecom, «Tuning 6FDA-DABA membrane performance for CO₂ removal by physical densification and decarboxylation cross-linking during simple thermal treatment,» *Journal of Membrane Science*, n° 610, pp. 118-195, 2020.
- [52] K. Vanherck, G. Koeckelberghs y I. F. Vankelecom, «Crosslinking polyimides for membrane applications: A review,» *Progress in Polymer Science*, vol. 38, p. 874-896, 2013.
- [53] M. Zhang, L. Deng , D. Xiang, B. Cao, S. S. Hosseini y P. Li, «Approaches to Suppress CO₂-Induced Plasticization of Polyimide Membranes in Gas Separation Applications,» *Processes*, 2019.
- [54] L. McKeen, «Cap. 2 Introduction to the Properties of Plastic and Elastomer Films,» de *Film Properties of Plastics and Elastomers*, Elsevier, 2017, p. 522.
- [55] A. Kratochvil y W. Koros, « Decarboxylation-induced cross-linking of a polyimide for enhanced CO₂ plasticization resistance.,» *Macromolecules*, vol. 41, pp. 7920-7027, 2008.
- [56] W. J. Koros, G. K. Fleming, S. M. Jordan, T. H. Kim y H. Hoehn, «Polymeric membrane materials for solution-diffusion based permeation separations,» *elsevier*, vol. 3, pp. 339-401, 1988.
- [57] C. S. Bickel y W. J. Koros, «Improvement of CO₂/CH₄ separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking,» *Journal of Membrane Science* , vol. 155, pp. 145-155, 1999.
- [58] H. Sanaeepur, A. E. Amooghin, S. Bandehalia, A. Moghadassia, T. Matsuura y B. Van der Bruggenc, «Polyimides in membrane gas separation: Monomer's molecular design and structural engineering,» *Progress in Polymer Science*, vol. 91, pp. 80-125, 2019.
- [59] W. Qiu , L. Xu, C. C. Chen, D. R. Paul y W. J. Koros, «Gas separation performance of 6FDA-based polyimides with different chemical structures,» *Polymer*, vol. 54, 2013.