



**Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C.**  
**Posgrado en Materiales Poliméricos**

**MEMBRANAS DE POLIIMIDAS AROMÁTICAS DERIVADAS DE  
UN DIANHIDRIDO BICICLO TETRACARBOXILICO PARA LA  
SEPARACIÓN DE GASES CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> DE LA CORRIENTE DE GAS  
NATURAL**

**Tesis que presenta:**

**I.Q.P. ZARITMA YAMILET MONTEJO GARCIA**

**En opción al título de:**

**MAESTRO EN CIENCIA  
(MATERIALES POLIMERICOS)**

**Mérida, Yucatán, diciembre, 2016**

## DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en las secciones de Metodología, Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó, para desarrollar mi trabajo de tesis, en el laboratorio de membranas de la Unidad de Materiales Poliméricos del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C., y que dicha información le pertenece a este centro de investigación en términos de la Ley Federal de Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, por lo que no me reservo ningún derecho sobre ello.

Mérida, Yucatán, México

Diciembre 2016



---

IQP Zarithma Yamillet Montejo García



CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATAN A.C.  
POSGRADO EN CIENCIAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS

## RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis titulado "MEMBRANAS DE POLIIMIDAS AROMÁTICAS DERIVADAS DE UN DIANHÍDRIDO BICICLO TETRACARBOXILICO PARA LA SEPARACIÓN DE GASES  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  DE LA CORRIENTE DE GAS NATURAL"

Perteneciente al Programa de Maestría en Ciencias (Materiales Poliméricos) del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales bajo la dirección del Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega

Atentamente,

Dr. Manuel Martínez Estévez

Director de Docencia

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

## DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a todas esas personas que estuvieron antes, durante y al final de esta aventura. En especial a mi mamá Laura, mi papa José, a mi hermano Fito, a mi papafofo, a mi mamati, mamá Romana, tía Rosi, tía Paty, Rosita, Juan y Dra. Gloria Bolio.

A mis tíos: René, Carlos, Jorge, Juan, Pedro, Darinel, Juan May, Dele (q.p.d), Carmita Naty, Isi, Tila, Doris, Bart, Adriana y Luci. A mis primos: Ana, Aza (q.p.d.), Mary, Eri, Itze, Beto y Nachito.

Gracias por ser mi apoyo, por darme sus cuidados y amor, ser mi fortaleza, por creer en mí y por nunca abandonarme. Esta tesis es de ustedes.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega, que a través de estos años me brindó su apoyo, su valiosa enseñanza, comprensión y confianza en mí, para guiarme en la realización y ver la culminación de esta tesis.

A la Dr. María Ortencia Gonzales Días, por todos sus consejos para la realización de este trabajo, por su valiosa amistad, así como por su apoyo y comprensión.

Al M. C. José Manuel Pérez Francisco, por su invaluable ayuda en la realización de este trabajo.

A mi honorable comité revisor y sínodo: Dr. Juan Valerio Cauich, Dr. Alejandro Ávila Ortega, Dr. Alex Valadez González, A la Dra. Yamile Pérez Padilla, por sus atribuciones en el mejoramiento de este trabajo

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C., por permitirme realizar mis estudios de maestría y llevar a cabo la parte experimental en sus instalaciones.

Al personal bibliotecario, por el apoyo en la búsqueda de la información requerida en el desarrollo de este trabajo.

Al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca con No. De Registro 242981, que me proporciono durante mis estudios de maestría.

A los técnicos, María Isabel de los Dolores Loria Bastarrachea y Hugo Joel Carrillo Escalante, por ayuda en la realización de las caracterizaciones.

A las instalaciones de UNAM-IIM por estudios en el TGA.

Al Dr. Alex Valadez y Dr. Pedro Herrera, por su amistad, consejos y apoyo.

A mis amigos: Cinthia, Laura, Yesi, Yaki, Salatiel, Cecy, Anita Collí, Jorge, Narce, Adrián, Ángel, Roberto, Rita, Alejandra Gutiérrez, Ale, Samy, Betty, Arce, Damaris, Suheidy, Norita, Elena y Jorge, Gracias a cada uno de ustedes que me han

acompañado a lo largo de todo este camino, por todo su cariño, preocupación, consejos y apoyo.

A mis compañeros y amigos de laboratorio: Celin, Marcial, Carlos, Rodri, Mauri, Wilbert, Gloria, Janet, Zuje, Ena, Pau y Cynthia. Gracias por compartir sus conocimientos para mejorar mi trabajo, por sus consejos y principalmente por brindarme su amistad.

## INDICE

<b>Listado de Figuras</b> .....	i
<b>Listado de Tablas</b> .....	ii
<b>Resumen</b> .....	iii
<b>Abstract</b> .....	iv
<b>Introducción</b> .....	1
<b>Hipótesis</b> .....	3
<b>Objetivos</b> .....	4
<b>Capítulo 1. Antecedentes</b> .....	5
1.1 Gas natural.....	5
1.1.1 Tipos de gas natural.....	7
1.1.2 Procesamiento del gas natural.....	8
1.2 Membranas poliméricas.....	10
1.2.1 Clasificación de las membranas.....	11
1.2.2 Separación de CO <sub>2</sub> por medio de membranas poliméricas.....	12
1.3 Poliimida aromáticas.....	14
1.3.1 Síntesis de poliimida.....	16
1.3.1.1 Método de polimerización por dos pasos.....	16
1.3.1.1.1 Ciclado químico.....	17
1.3.1.1.2 Ciclado térmico.....	18
1.3.1.2 Método de polimerización por un solo paso.....	19
1.4 Permeación de gas a través de una membrana.....	20
1.4.1 Principio de separación de gases usando membranas.....	20
1.4.1.1 Coeficiente de permeabilidad.....	23
1.4.1.2 Determinación del coeficiente de difusión a través del método de Time Lag.....	23
1.4.1.3 Coeficiente de solubilidad.....	24
1.4.1.4 Selectividad ideal.....	24
1.4.2 Límite Superior (Upper Bound): relación permeabilidad versus selectividad.....	25
1.5 Estructura Monómero Biciclo.....	26
<b>Capítulo 2. Metodología</b> .....	28
2.1 Materiales.....	28
2.2 Síntesis de poliimida.....	29

2.2.1 Síntesis de poliimida BTD-FND (PI BDT-FND).....	30
2.2.2 Síntesis de poliimida BTD-HFA (PI BDT-HFA).....	30
2.2.3 Síntesis de poliimida BTD-BAPH (PI BDT-BAPHF).....	31
2.3 Prueba de solubilidad.....	31
2.4 Preparación de la membrana.....	31
2.5 Caracterización fisicoquímica.....	32
2.5.1 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR).....	32
2.5.2 Resonancia magnética nuclear de protón (TMN- <sup>1</sup> H).....	33
2.5.3 Análisis termogravimétrico (TGA).....	33
2.5.4 Análisis dinámico mecánico (DMA).....	33
2.5.5 Determinación de la viscosidad inherente ( $\eta_{inh}$ ).....	33
2.5.6 Difracción de rayos X (DRX).....	34
2.5.7 Determinación de la densidad y fracción de volumen libre (FVL).....	35
2.6 Determinación de las propiedades de transporte.....	36
2.6.1 Obtención de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad.....	38
2.6.2 Factor de separación ideal.....	38
<b>Capítulo 3. Resultados</b> .....	39
3.1 Síntesis de poliimida.....	39
3.2 Prueba de solubilidad.....	39
3.3 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR).....	41
3.4 Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN- <sup>1</sup> H).....	43
3.5 Viscosidad Inherente.....	45
3.6 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	45
3.7 Análisis Dinámico Mecánico (DMA) .....	47
3.8 Difracción de Rayos X (DRX).....	48
3.9 Densidad y Fracción de Volumen Libre (FVL).....	50
3.10 Propiedades de transporte .....	51
3.9.1 Coeficiente de permeabilidad.....	51
3.10.2 Coeficiente de Difusión y Coeficiente de Solubilidad.....	53
3.10.3 Factor de selectividad ideal.....	55
3.10.4 Límite Superior (Upper Bound).....	56
<b>Conclusiones</b> .....	58
<b>Recomendaciones</b> .....	59
<b>Bibliografía</b> .....	60

## Listado de Figuras

Figura 1.1 Planta típica para procesar gas natural.....	9
Figura 1.2 Procesamiento del endulzamiento del gas natural.....	10
Figura 1.3 Representación de una membrana.....	11
Figura 1.4 Estructura general de una imida.....	15
Figura 1.5 Estructuras químicas de la succinimida y ftalimida.....	15
Figura 1.6 Reacción entre un dianhídrido y una diamina para formar una Poliimida.....	15
Figura 1.7 Formación del poliácido ámico vía sustitución nucleofílica.....	17
Figura 1.8 Ruta para la síntesis de una poliimida por el método de dos pasos.....	19
Figura 1.9 Reacción general del método de un paso.....	20
Figura 1.10 Permeación a través de una membrana de acuerdo al modelo de solución-difusión.....	21
Figura 1.11 Relación Upper Bound en membranas poliméricas.....	26
Figura 1.12 Formación de un biciclo vía Diels-Alder.....	26
Figura 2.1 Esquema general de reacción de las poliimidias sintetizadas con BTDD..	29
Figura 2.2 Obtención de membranas por el método de disolución y evaporación controlada.....	32
Figura 2.3 Gráfica obtenida por el método de Time Lag.....	37
Figura 3.1 Estructuras de las poliimidias a base del dianhídrido biciclo BTDD.....	39
Figura 3.2 Parámetro polar versus parámetro de enlace de hidrógeno $[(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ de los solventes estudios.....	40
Figura 3.3 Membranas poliméricas obtenidas a partir de dianhídrido biciclo BTDD...	41
Figura 3.4 Espectros IR de las poliimidias.....	42
Figura 3.5 Espectros de resonancia magnética nuclear de proton.....	44
Figura 3.6 Termogramas de porcentaje de masa (A) y derivada de la masa (B) en las poliimidias.....	47
Figura 3.7 Termograma $\text{Tan } \delta$ versus Temperatura a 1 Hz.....	48
Figura 3.8 Difractograma de diferentes poliimidias a partir del biciclo BTDD.....	50
Figura 3.9 a) $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , b) $\text{CO}_2/\text{N}_4$ , c) $\text{O}_2/\text{N}_4$ ; límite superior para las poliimidias.....	57

## Listado de Tablas

Tabla 1.1 Composición general del gas natural seco y húmedo.....	6
Tabla 1.2 Composición en moles del gas natural en México.....	7
Tabla 1.3 Disolventes comunes para la síntesis de poliimidas.....	16
Tabla 2.1 Monómeros y estructuras.....	28
Tabla 2.2 Condiciones empleadas para la preparación de las membranas.....	32
Tabla 3.1 Solubilidad de las poliimidas de BTDA.....	40
Tabla 3.2 Características de las membranas.....	41
Tabla 3.3 Desplazamientos de $\text{RNM-}^1\text{H}$ para poliimidas a partir de un BTDA.....	43
Tabla 3.4 Propiedades de las poliimidas.....	45
Tabla 3.5 Propiedades térmicas de las poliimidas.....	46
Tabla 3.6 Propiedades de los gases.....	51
Tabla 3.7 Permeabilidades de las poliimidas con diferentes gases a 35 °C y 2 atm.....	52
Tabla 3.8 Coeficiente de difusión aparente y selectividad por difusión a 35°C y 2 atm.....	53
Tabla 3.9 Coeficiente de solubilidad y selectividad debida a la solubilidad a 35°C y 2 atm.....	54
Tabla 3.10 Selectividad ideal para diferentes pares de gases en poliimidas basadas en BTDA a 35 °C y 2 atm.....	55

## RESUMEN

El aumento en la contaminación ambiental por la emisión de gases invernadero, entre ellos el CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, ha despertado el interés por desarrollar nuevas tecnologías para la separación del CO<sub>2</sub> de las corrientes de gas natural, donde destacan el uso de membranas poliméricas. Aunque existen diferentes tipos de polímeros que pueden ser utilizados para obtener membranas de separación de gases, son las poliimidas las que reciben una especial atención debido a sus buenas propiedades fisicoquímicas, alta estabilidad térmica, además de presentar un equilibrio entre la permeabilidad al CO<sub>2</sub> y una razonable selectividad de este gas respecto al CH<sub>4</sub>. Sin embargo, las poliimidas tienen una baja solubilidad a los disolventes, lo que dificulta su procesabilidad y, por lo tanto, para poder mejorar esta propiedad sin que se vean afectadas sus propiedades, se propone el uso dianhídridos o diaminas que contengan grupos voluminosos. Es por ello que en este trabajo se realizó la síntesis por policondensación de poliimidas por el método de dos pasos a partir de un dianhídrido biciclo [2.2.2] oct-7-eno-2,3,5,6-tetracarboxílico (BTD) que al tener un dos anillos unidos entre si forman un puente ayudando a una mayor apertura entre las cadenas poliméricas, con tres diferentes diaminas: 4,4'-(9-Fluorenilideno) dianilina (FND), 4,4'-(hexafluoroisopropiliden) dianilina (HFA), 4,4'-(hexafluoroisopropiliden) bis (p- fenileno oxi) dianilina (BAPHF), las cuales son estructuras que tienen grupos voluminosos. Con base, a lo anterior se buscó una mejoría en la solubilidad para diferentes solventes orgánicos de las poliimidas obtenidas, así como en el efecto que se tiene al cambiar las diaminas utilizadas en las características y propiedades de transporte de cada uno de los polímeros obtenidos. A las poliimidas sintetizadas, se les realizaron pruebas de solubilidad, para posteriormente preparar la membrana. Su caracterización térmica nos indica que son altamente estables y con ayuda de la técnica de FTIR se comprobó la completa imidación. La prueba de transporte de gases se realizó a 35 °C y 2 atm de presión, observando que la poliimida que contiene grupos voluminosos C(-CF<sub>3</sub>) en su estructura principal presenta los mejores datos de permeabilidad y selectividad para separar el CO<sub>2</sub> del gas natural.

## ABSTRACT

The increase in environmental pollution by emissions of greenhouse gases, including CO<sub>2</sub>, has attracted interest for further research in new technologies for CO<sub>2</sub> separation from natural gas streams, such as the use of polymeric membranes. Although there are different types of polymers that can be used to make membranes, polyimides have received special attention because they exhibit good physicochemical properties, high thermal stability, in addition to a good balance between CO<sub>2</sub> permeability and selectivity towards CH<sub>4</sub>. However, polyimides have low solubility in solvents which hinders its processability for membrane formation. To improve their solubility without affecting their properties, the use of dianhydrides or diamines with bulky groups is proposed. Therefore, in this thesis the synthesis of polyimides was performed by polycondensation using the two-step method using a dianhydride, bicyclo [2.2.2] oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic (BTD) with three different diamines: 4,4 (9-fluorenylidene) dianiline (NDF), 4,4 '- (hexafluoroisopropylidene) dianiline (HFA), 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) bis (p- phenylene oxy) dianiline (BAPHF). The study of polyimides focused on the effect that the structure of the three different diamine monomers used have on the physical and chemical characteristics and gas transport properties of the polyimides obtained. The as synthesized polyimides, were tested by solubility a previous step for membrane preparation. Thermal characterization indicates that these polyimides are highly stable and using FTIR technique a complete imidization was achieved. Gas transport tests were carried out at 35 ° C and 2 atm pressure with pure gases. The results indicate that the polyimide containing –CF<sub>3</sub> bulky groups in its main structure has the best permeability and selectivity for separation of CO<sub>2</sub> from natural gas.

## INTRODUCCIÓN

En años recientes la captura de CO<sub>2</sub> se ha convertido en una prioridad por los cambios previstos y acelerados en el clima mundial, como resultado de la dependencia mundial de los combustibles fósiles para la generación de energía. Se estima que desde la revolución industrial la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera ha incrementado un 40 % [1] por lo que uno de los retos futuros en el área ambiental, es la mitigación de las emisiones, la separación y captura de CO<sub>2</sub> de instalaciones industriales y plantas de energía de combustibles fósiles.

Algunas tecnologías de separación de gas convencionales, tales como destilación criogénica, adsorción por oscilación de presión (PSA), y el uso de aminas basado en la absorción, pueden ser adaptadas para la captura o separación de CO<sub>2</sub> de las fuentes de gas natural y de residuos de post-combustión. Por ejemplo, la absorción a base de aminas representa la tecnología de referencia para la separación del CO<sub>2</sub> de corrientes de gas natural, ya que es capaz de tratar grandes flujos de gas, lo que garantiza un alto nivel de eliminación de CO<sub>2</sub>. Este proceso se ha utilizado en el tratamiento de gas natural, el procesamiento de alimentos y las industrias químicas durante décadas. Sin embargo, requiere un alto consumo de energía para la regeneración del disolvente, aproximadamente 3.5 MJ/kg CO<sub>2</sub> para el proceso de absorción de metilamina, MEA, convencional. Por lo tanto, este problema da lugar a una baja en la eficiencia de la planta de energía, así como una reducción de la capacidad nominal [2].

Una alternativa potencial para reemplazar los procesos basados en absorción por aminas, es la separación con base en el uso de membranas poliméricas [3]. Las membranas para la separación de CO<sub>2</sub> están recibiendo cada vez más atención para esta aplicación, ya que permiten la separación de CO<sub>2</sub> por medio de un proceso continuo, no tienen un consumo adicional de agua y no necesitan de vapor para la regeneración. Además, el uso de membranas posee ventajas con respecto al uso de aminas, por ejemplo, los flujos de gas y líquido son independientes, lo que evita problemas de inundación o espumado en las columnas; el equipamiento es compacto y se evita el uso de grandes cantidades de disolventes volátiles [4].

Ejemplos de polímeros usados en la preparación de membranas para la separación de diferentes gases incluyen polímeros como: poli acetilenos, polianilina, poli (aril éter), poli arilatos, policarbonatos, poliéter imidas, poli (óxido de etileno), poliimida, poli (óxido de fenileno) y polisulfonas, entre otros [5]. Sin embargo, las membranas poliméricas sufren de baja permeabilidad y selectividad al CO<sub>2</sub>, ya que se basan en un mecanismo de solución-difusión y en las diferencias de tamaño de los gases penetrantes para lograr la separación de los gases. Además, estas membranas no son adecuadas para condiciones de operación a alta temperatura y humedad, las cuales son requeridas en la captura directa de CO<sub>2</sub> de los gases de combustión [6]. Por otra parte, las poliimida aromáticas, son una clase de polímeros que muestra alta permeabilidad al CO<sub>2</sub> y buena selectividad al CH<sub>4</sub>, además de su elevada estabilidad química y térmica. Aunque existe diferentes métodos para sintetizar poliimida, el más utilizado y reportado en la literatura es llevado a cabo por una reacción de policondensación entre un dianhídrido y una diamina, ya sea en una reacción de un paso o dos pasos, dependiendo de los monómeros utilizados serán las propiedades obtenidas, como menciona Der-Jang Liaw et al., que al introducir ciertos grupos especializados en la cadena principal de la poliimida, que incluyen tanto a la amina y al dianhídrido, puede generar poliimida con propiedades y funcionalidades especiales. Es por ello que este trabajo se propone el uso de un dianhídrido biciclo tetracarboxílico, para mejorar la solubilidad de las poliimidadas, y se espera que la relación permeabilidad-solubilidad sea mejorada.

## HIPOTESIS

La incorporación de estructuras alicíclicas tipo biciclo [2.2.2] octano en poliimidas aromáticas mejorará su solubilidad, facilitando la formación de membranas y sus propiedades de transporte de gases.

## OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERALES

Sintetizar poliimidas aromáticas usando un dianhídrido biciclo [2.2.2] – oct- 7- ene – 2,3,5,3,6 – tetracarboxílico para su evaluación como membranas de separación de CO<sub>2</sub> de corrientes de gas natural.

### OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Sintetizar poliimidas aromáticas con base en el dianhídrido biciclo [2.2.2] – oct- 7- ene – 2,3,5,3,6 – tetracarboxílico con tres diferentes diaminas comerciales.
- Determinar la solubilidad de las poliimidas sintetizadas al incorporar estructuras con grupos voluminosos en la cadena principal.
- Caracterizar las propiedades físicas y químicas de las poliimidas obtenidas.
- Determinar las propiedades de transporte y separación de gases puros en particular del par CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, de membranas obtenidas a partir de las poliimidas aromáticas.

# CAPITULO 1

## ANTECEDENTES

### 1.1 Gas natural

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos simples y otros más pesados que se encuentra en estado gaseoso o en solución con el petróleo crudo que hay en los yacimientos. La molécula principal del gas natural está compuesta por un átomo de carbono y cuatro de hidrógeno, que se representan con la fórmula ( $\text{CH}_4$ ). Otros constituyentes del gas natural son los alcanos como son el etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) y butanos ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ). Muchos gases naturales contienen nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Trazas cuantitativas de argón, hidrogeno y el helio también puede estar presente.

En general, los hidrocarburos que tienen un peso molecular más alto que el metano, dióxido de carbono y de ácido sulfhídrico se eliminan del gas natural antes de su uso como combustible mediante una separación por medio de condensación de líquidos. Los gases producidos en una refinería contienen metano, etano, etileno, propileno, hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, y nitrógeno, bajas concentraciones de vapor de agua, oxígeno y otros gases [7]. En la tabla 1.1, se muestra el contenido de estos constituyentes en el gas natural seco y húmedo.

Tabla 1.1 Composición general del gas natural seco y húmedo<sup>7</sup>

Constituyentes	Composición (Vol. %)		
	Húmedo	Intervalos	Seco
<b>Hidrocarburos</b>			
Metano	84,6		9,6
Etano	6,4		2
Propano	5,3		0,6
Isobutano	1,2		0,18
n-butano	1,4		0,12
Isopentano	0,4		0,14
n- pentano	0,2		0,06
Hexanos	0,4		0,1
Heptanos	0,1		0,8
<b>No-Hidrocarburos</b>			
Dióxido de carbono		0-5	
Helio		0-0,5	
Ácido Sulhídrico		0-5	
Nitrógeno		0-10	
Argón		0-0,05	
Radón, Kriptón, Xenón		Trazas	

El gas natural es uno de los combustibles más limpios, seguros y eficientes que la energía fósil ofrece, teniendo un factor de emisión de CO<sub>2</sub> de aproximadamente 26% y 41 % respectivamente cuando se quema, dando beneficios de ahorro de energía importantes, cuando se utiliza en lugar de petróleo o el carbón. Aunque el uso principal del gas natural es como combustible, también es una fuente de materia prima en la industria petroquímica, ya que contiene una fuente importante de azufre elemental, debido a los compuestos azufrados presentes en el gas natural. En la tabla 1.2 se muestra una composición típica en moles del gas natural que se produce en México [7-11].

Tabla 1.2 Composición en moles del gas natural en México<sup>10</sup>

Componente	% en mol
Nitrógeno	2.13
Dióxido de Carbón	2.88
Ácido Sulfhídrico	1.64
Metano	75.64
Etano	10.01
Propano	4.53
n-Butano	1.41
i-Butano	0.67
n-Pentano	0.40
i-Pentano	0.37
Hexano	0.33
Agua	0.0
Total	100

### 1.1.1 Tipos de gas natural

El gas se produce en la roca porosa de la corteza de la tierra, ya sea solo o con acumulaciones de petróleo. En el último caso, el gas forma una capa de gas, con la masa de gas atrapado entre el licuado de petróleo y la capa de roca impermeable del yacimiento petrolífero, y cuando la presión en el depósito es suficientemente alta, el gas natural se puede disolver en el petróleo.

Tradicionalmente el gas natural se ha obtenido vinculado con la producción de petróleo, el cual puede ser obtenido en yacimientos de gas libre o asociados en yacimientos de petróleo y de condensado (porciones volátiles de petróleo); así como de manera artificial a través de la destilación o por fermentación de sustancias orgánicas. Los yacimientos de gas los podemos clasificar en: yacimientos de gas seco, yacimientos de gas húmedo y yacimientos de gas condensado.

El gas natural también puede clasificarse por su contenido químico, como:

- **Gas dulce:** Es aquel que contiene cantidades de sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), menores a 4 ppm. La GPSA (Gas Purchase and Sale Agreement) define un

gas apto para ser transportado por tuberías como aquel que contiene menos de 4 ppm, de H<sub>2</sub>S; menos del 3,0% de CO<sub>2</sub> y 6 a 7 libras de agua por millón de pies cúbicos en condiciones normales (MMPCN).

- **Gas agrio o ácido:** Es aquel que contiene cantidades apreciables de sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y otros componentes ácidos (mercaptano) razón por la cual se vuelve corrosivo en presencia de agua libre.
- **Gas rico (húmedo):** Es aquel del cual se puede obtener cantidades apreciables de hidrocarburos líquidos, aproximadamente 3,0 GPM (galones por 1.000 pies cúbicos en condiciones normales). No tiene ninguna relación con el contenido de vapor de agua que pueda contener el gas.
- **Gas pobre (seco):** Es un gas que prácticamente está formado por metano y etano. Sin embargo, en sistemas de compresión de gas, se habla de gas húmedo, en inglés "wet gas", al que contiene vapor de agua y "gas seco" (en inglés "dry gas"), al que no contiene vapor de agua. [12-13].

### 1.1.2 Procesamientos del gas natural

Cuando se extrae el gas natural desde los yacimientos de petróleo necesita ser refinada mediante la eliminación de agua, la arena y otras impurezas presentes. El gas natural contiene compuestos no deseados, tales como el CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>, Hg, y He, además de otros hidrocarburos, que requieren ser eliminados para que este pueda cumplir con la calidad del gas.

Estos contaminantes también pueden causar corrosión de tuberías y equipos, originando un importante riesgo en las plantas donde se procesa el gas. Otras razones para eliminar el agua y otras impurezas son para proteger a los quemadores y catalizadores, para el control de la contaminación del aire y para evitar la formación de espuma en las secadoras de gas y unidades de absorción de CO<sub>2</sub>.

Una planta típica de procesamiento de gas natural, como puede verse en la figura 1.1, se compone principalmente de un separador de gas de aceite, el separador de condensado, deshidratador, la unidad de eliminación de gases ácidos, extractor de nitrógeno o unidad de rechazo de nitrógeno y un fraccionador.

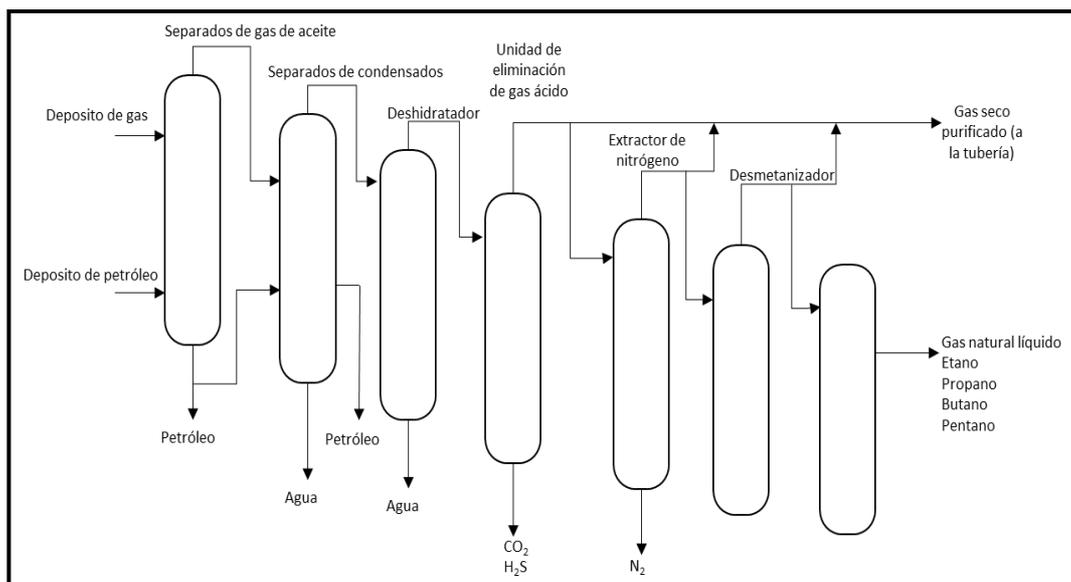


Figura 1.1 Planta típica para procesar gas natural

Existen diferentes métodos para procesar el gas natural como pueden ser: la deshidratación del gas y el endulzamiento de gas, dependiendo de la naturaleza del gas es el proceso que será aplicado. Pero el procedimiento más común es el del endulzamiento de gas natural.

Este consiste en primer lugar, cuando el gas natural proveniente de las reservas, entra en un condensador (denominado “slug catcher” por sus siglas en Inglés) para separar del gas condensados de hidrocarburos y agua que trae en su corriente desde que es extraído. La corriente de gas se envía entonces a los separadores de entrada en el que el gas, hidrocarburos líquidos, agua líquida y / o sólidos son separados.

El siguiente paso en el proceso es el tratamiento de gas ácido, o endulzamiento de gas, el cual consiste en remover los contaminantes,  $H_2S$  y  $CO_2$ , del gas amargo. Este proceso consiste en la absorción selectiva de los contaminantes, mediante una solución acuosa, a base de una formulación de amina (Metildietanolamina (MDEA), mezclada al 50% con agua tratada.), la cual circula en un circuito cerrado donde es regenerada para su continua utilización. Como se muestra en la figura 1.2. En México este proceso está a cargo de Pemex Gas y Petroquímica Básica [13-14].

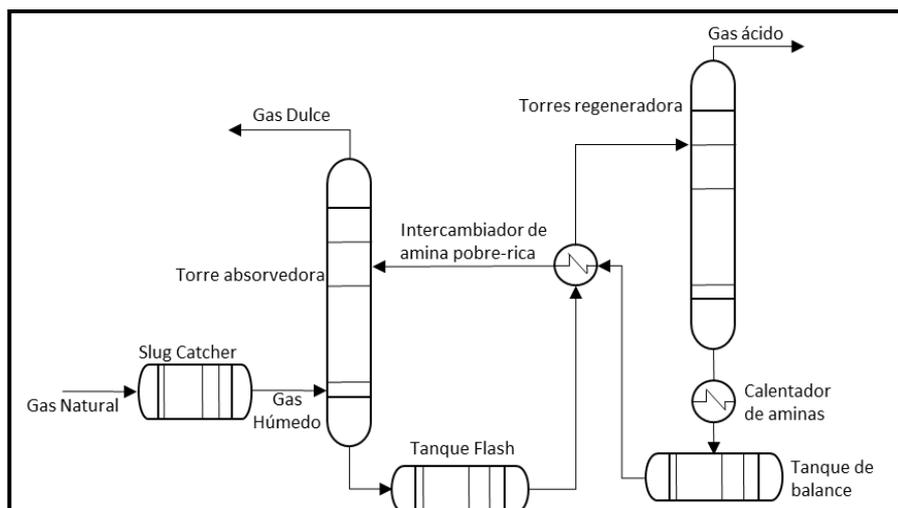


Figura 1.2 Procesamiento del endulzamiento del gas natural

Sin embargo, el proceso por endulzamiento del gas con ayuda de la mezcla de aminas, para la eliminación del  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{S}$  del gas natural, es en la actualidad un proceso nocivo para el medio ambiente, ya que las aminas al perder su efectividad de absorción son desechadas y el  $\text{CO}_2$  es mandado a los quemadores, además que el paro de las plantas endulzadoras por cambio de la mezcla de aminas representa pérdidas económicas. Es por ello que, en los últimos años, ha surgido la necesidad de desarrollar nuevas técnicas para la purificación del gas natural, que sean más eficientes y amigables con el medio ambiente. Los métodos de captura del  $\text{CO}_2$  que comúnmente se utilizan incluyen la destilación criogénica, adsorción y separación por membrana. Siendo esta última hoy en día una tecnología que se espera sea la de mayor eficiencia para ser utilizada en la eliminación del  $\text{CO}_2$  de los componentes del gas natural.

La tecnología de membrana para la eliminación de  $\text{CO}_2$  a partir de mezclas de gases ha logrado grandes avances en la última década en muchas aplicaciones, tales como: la captura del dióxido de carbono del gas natural, la recuperación de gases de relleno, mejorar la recuperación del petróleo y mitigar el calentamiento global.

## 1.2 Membranas Poliméricas

Podemos definir a una membrana como una barrera entre dos fases homogéneas: una molécula o partícula puede ser transportada a través de la membrana de una fase a otra debido a una fuerza conductora que actúa sobre la molécula o partícula, como

se describe en la figura 1.3. El proceso de separación de gases usando membranas en comparación con el proceso de absorción presenta ventajas tales como: bajo consumo de energía, y con ello costos bajos, así como facilidad de instalación [15].

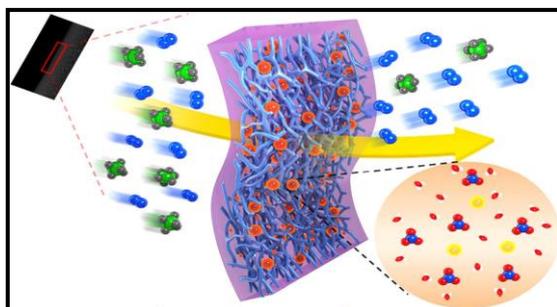


Figura 1.3 Representación de una membrana

El espesor de la membrana puede variar de menos de 100 nm hasta más de un centímetro. El transporte de masa de una membrana puede ser por convección o por difusión de moléculas individuales, inducido por un campo eléctrico o un gradiente de concentración, presión o temperatura. El término “membrana”, por lo tanto, incluye una gran variedad de materiales y estructuras que pueden ser mejor descritas de acuerdo a la función que realizan [16].

### 1.2.1 Clasificación de las membranas

Las membranas pueden ser clasificadas en base a su morfología o el proceso de separación que realiza. La naturaleza y el ingenio del hombre proporcionan una abundante variedad de membranas, tanto orgánicas como inorgánicas, que tiene la capacidad de ser permeables (líquidos, vapores, gases), y semipermeables (permeable selectivamente) a las mezclas de fluidos. Los modelos que describen el transporte de masa, buscan relacionar la estructura y la función de la membrana, de la siguiente manera [17-18]:

**Membranas porosas:** Su principio de operación se basa sobre la discriminación de tamaño del soluto, se ajustan a la definición de "filtros": Los disolventes se mueven más o menos libremente y las especies disueltas son excluidas. El criterio para distinguir la filtración por membrana de la filtración ordinaria (partícula) es el tamaño de soluto. Mientras que la gravedad es todo lo que necesita la filtración ordinaria para llevarse a cabo, la filtración por membrana requiere una carga de presión.

**Membranas no porosas homogéneas (o "densa"):** Realizan la separación de acuerdo a la solubilidad y/o difusividad de los componentes que son alimentados a la membrana. A diferencia de las membranas porosas, las membranas que utilizan el principio de solución-difusión se basan en la interacción de las moléculas permeantes en contacto con material de la membrana, su química y morfología molecular.

**Membranas líquidas:** funcionan como barreras en un proceso de solución-difusión, proporcionando una muy alta difusión a las moléculas permeantes, la cual es una característica del estado líquido. En consecuencia, se prevé que el transporte selectivo de masas se regirá por las reglas de distribución de soluto entre las fases líquidas inmiscibles en contacto. Una variación de estas membranas son las membranas de transporte facilitado, las cuales hace uso de los grupos funcionales móviles incorporados en la fase de membrana líquida para proporcionar una selectividad específica a una determinada especie.

**Membranas funcionalizadas:** Por medio de una adición química se intenta modificar a la membrana en su conjunto o/y a la superficie de está para facilitar la adsorción selectiva, o de lo contrario para contrarrestar el ensuciamiento de la membrana por medios químicos.

- Un primer objetivo es aumentar la hidrofiliidad de las membranas utilizadas en las separaciones acuosas, en particular para reducir el ensuciamiento por las proteínas.
- Otro de los objetivos es la resistencia a los agentes oxidantes, en particular el cloro, que es ampliamente utilizado para la desinfección de aguas de alimentación en el tratamiento del agua.

### 1.2.2 Separación del CO<sub>2</sub> por medio de membranas poliméricas

Actualmente, las principales tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> incluyen: absorción química y física, adsorción física, separación por membranas y destilación criogénica. El CO<sub>2</sub> se encuentra en yacimientos de gas natural y requiere del endulzamiento; también en la producción de gas de síntesis, y ciertas plantas lo emiten principalmente como resultado de la combustión de combustibles fósiles. Además, existe una

creciente preocupación pública sobre el calentamiento global que se ha concentrado en las emisiones de gases de efecto invernadero, especialmente el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

Los procesos de separación por membranas tienen muchas ventajas sobre los procesos de absorción y de adsorción, algunos de los cuales incluyen las siguientes: no necesitan ser regeneradas, la facilidad de integración en una planta de energía, la continuidad del proceso, la eficiencia del espacio, y la ausencia de un cambio de fase, que pueden conducir a aumentos en la eficiencia de los procesos de captura del CO<sub>2</sub>.

Por lo tanto, que el desarrollo de nuevas membranas, a partir de polímeros que puedan ser procesados a partir de soluciones para formar sólidos microporosos, es de creciente interés para su uso en la separación de gases. Se espera que las membranas de separación de gases a base de polímeros contribuyan considerablemente en la creación de una serie de tecnologías medioambientales y energéticas, como la purificación del gas natural y captura de gases como el CO<sub>2</sub> [19]. Una membrana permite el transporte selectivo y la posterior separación de uno o más componentes de una mezcla de gases. En términos de la captura de carbono, la membrana puede ser selectivas para CO<sub>2</sub> o las otras especies de gas (por ejemplo, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, etc.) dentro de la mezcla [20].

Las membranas para la separación de CO<sub>2</sub> se sintetizan comúnmente a partir de polímeros naturales o sintéticos, incluyendo lana, caucho o hules sintéticos como el poli (dimetilsiloxano), acetato de celulosa y polímeros vítreos como poliimida (PI), polisulfona y poli (óxido de fenileno), entre otros. Las membranas poliméricas pueden ser vítreas o tipo hule, y fabricadas en láminas planas, membranas asimétricas delgadas, en diferentes formas tubulares, o como fibras huecas.

Para ser útil en la separación del CO<sub>2</sub> de otras corrientes de gas, un material de membrana debe exhibir una buena selectividad, que es la capacidad de separación de un gas (por ejemplo, CO<sub>2</sub>) en una mezcla, con el fin de alcanzar la suficiente separación, así como una buena permeabilidad, o capacidad de flujo, para reducir al mínimo el área de membrana requerida. Desafortunadamente, los polímeros que exhiben buena selectividad en general, tienen una baja permeabilidad y viceversa.

Los polímeros vítreos son empleados con mayor frecuencia para la fabricación de membranas de separación de gases, ya que son capaces de una alta selectividad y tienen buenas propiedades mecánicas. El reto para estos materiales poliméricos es el desarrollo de membranas con mayor permeabilidad, conservando al mismo tiempo la selectividad adecuada y cumplir con otros requisitos, tales como procesabilidad y estabilidad a largo plazo [5, 21-22].

Una clase de polímero que puede ser empleado para fabricar membranas para la captura de dióxido de carbono, son las poliimidas, las cuales representan una alta estabilidad térmica y resistencia química, excelentes propiedades eléctricas y mecánicas, por lo que han sido ampliamente utilizadas en muchas aplicaciones como son: la industria aeroespacial, la microelectrónica, optoelectrónica y materiales compuestos [23].

Son conocidas como materiales poliméricos de alto rendimiento por sus excelentes propiedades. Sin embargo, la mayoría de ellos tienen alto punto de fusión, altas temperaturas de reblandecimiento o baja transparencia óptica y son insolubles en disolventes orgánicos por su estructura química altamente aromática que hace que la cadena principal sea más rígida y las interacciones entre cadenas sean más fuertes [24] haciéndolas poco solubles, a pesar de ello las poliimidas han atraído mucho la atención en las últimas décadas como material básico para la preparación de membranas en la separación de gases, debido a que en algunos casos presentan alta selectividad a ciertos pares de gases, como el  $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$  y  $\text{O}_2 / \text{N}_2$ , lo que ha hecho a las poliimidas materiales prometedores para esta y otras aplicaciones [25].

### **1.3 Poliimidas Aromáticas**

Las poliimidas son una clase de polímeros térmicamente estables, que a menudo están basados en cadenas aromáticas y rígidas. Estas fueron preparadas por primera vez por Bogert y Renshaw en 1908, siendo ampliamente usadas a partir de esta fecha y desarrolladas rápidamente en la década de 1960 [26]. La molécula imida, tiene una estructura general, como se muestra en la figura 1.4.

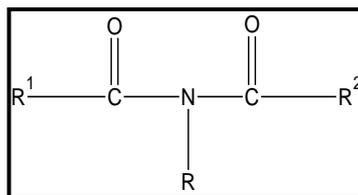


Figura 1.4 Estructura general de una imida

Por lo general en grupo imida es representado por dos grupos carbonilos unidos a átomo de nitrógeno como se puede observar en Figura 1.5 donde se muestran como ejemplos las fórmulas de la succinimida y de la ftalimida [27-28].

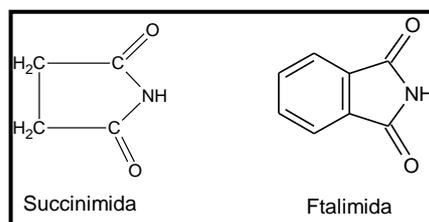


Figura 1.5 Estructuras químicas de la succinimida y ftalimida

Las poliimidas son de gran interés debido a las buenas propiedades químicas y físicas que presentan. Existen diferentes rutas para ser sintetizadas, la más popular es la reacción de un dianhídrido aromático y una diamina aromática en un disolvente polar aprótico, figura 1.6, a través de un precursor poliácido ámico (PAA) que posteriormente será convertido en una poliimida. Otros métodos para la síntesis de poliimidas son por medio de un diisocianato y un dianhídrido, intercambio de Mitsunobo y el acoplamiento por medio de sistemas organometalicos [23].

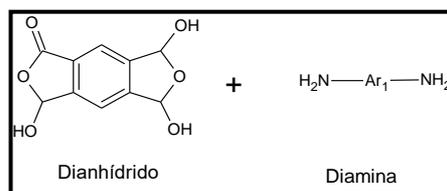


Figura 1.6 Reacción entre un dianhídrido y una diamina para formar una poliimida

Las poliimidas en años recientes han sido consideradas como uno de los mejores materiales para membranas de separación de gases debido a la buena permeabilidad con el CO<sub>2</sub> y alta selectividad con el CH<sub>4</sub> [29].

Sin embargo, muchas de estas poliimididas tienen una fuerte atracción entre cadenas, denso empaquetamiento molecular y cadenas muy rígidas, provocando dificultades en el procesamiento y una limitada solubilidad en diferentes disolventes orgánicos que se usan para preparar membranas. Se han realizado diversos estudios para mejorar la solubilidad a través de la síntesis de nuevos monómeros (diaminas y dianhídridos), cambios en las técnicas de síntesis, incorporación de grupos voluminosos a la cadena principal, cadenas laterales alifáticas flexibles, etc. Los grupos arilo o anillos heterocíclicos pueden hacer a las poliimididas más soluble, aunque las propiedades de las poliimididas pueden ser alteradas drásticamente por estas variaciones en la estructura [30].

### 1.3.1 Síntesis de Poliimididas

La vía para la síntesis de poliimididas es por una reacción de policondensación que puede ser de uno o dos pasos.

#### 1.3.1.1 Método de polimerización por dos pasos

El método más importante para la síntesis de poliimida ha sido el de “dos pasos”, esta ruta también es conocida como “el método clásico” el cuál involucra como precursor la formación del poliácido ámico, que se cicla posteriormente para formar el enlace imida. Generalmente, el poliácido ámico es formado cuando una amina difuncional y un anhídrido difuncional reaccionan mutuamente a temperatura ambiente en un solvente polar aprótico de los que se listan en la tabla 1.3

Tabla 1.3 Disolventes comunes para la síntesis de poliimida <sup>[31]</sup>

SOLVENTES	
N,N-Dimetilformamida	N-Metil-2-pirrolidona
N,N-Dietilformamida	Piridina
N,N-Dietilacetamida	Dimetil sulfona
N,N- Dimetilmetoxiacetamida	Hexametilfosforamida
N-Metil caprolactona	Tetrametil sulfona
Dimetil sulfoxido	N-acetil-2- pirrolidona.

Este proceso se lleva a cabo por una reacción de sustitución nucleofílica reversible cuando la amina ataca a los carbonos del carbonilo en los anhídridos y desplaza la funcionalidad del carboxilato, seguido por una transferencia de protones (figura 1.7). La reactividad y la concentración de cada una de las unidades monoméricas y la naturaleza del disolvente determinan la velocidad de formación del poliácido ámico y la estabilidad con respecto a otros reactivos [28].

El poliácido ámico generado es convertido en poliimida por medio de una ciclación por deshidratación a altas temperaturas (por encima de 300 °C) o usando un agente de deshidratación químico.

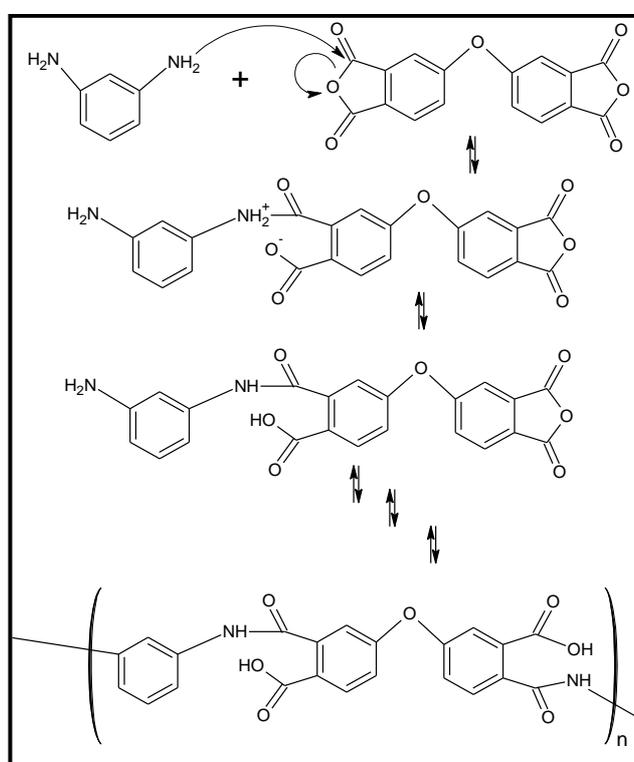


Figura 1.7 Formación del poliácido ámico vía sustitución nucleofílica

### 1.3.1.1.1 Ciclado químico

La ciclodeshidratación del poliácido ámico puede ser completada a temperatura ambiente o con temperatura usando agentes químicos. Varias combinaciones de agentes químicos han sido usadas sin afectar el producto final de reacción. Agentes de deshidratación como son anhídridos carbónicos, ácido fórmico o acético pueden

ser usado en conjunto con aminas terciarias como piridina, 2-metil piridina, trietilamina e isoquinolina y llevar a cabo la formación de la poliimida.

El mecanismo general de la deshidratación química envuelve una reacción de la amina terciaria con un anhídrido, el cuál es más susceptible a un ataque nucleofílico. En general un calentamiento al producto final a una temperatura arriba de los 300 °C es importante para completar la conversión del PAA a poliimida [28-30].

#### **1.3.1.1.2 Ciclado térmico**

Debido al aumento en la rigidez en las cadenas el poliácidoámico formado, esta puede precipitar, por lo que son ciclados térmicamente en forma de película.

La técnica para deshidratación térmica es ampliamente utilizada, y se llevado a cabo en vacío o atmósfera de nitrógeno para eliminar el agua y preparar películas sin burbujas. El siguiente paso es aplicar ciclos de calor a 100 °C, 200 °C y 300 °C durante una hora respectivamente [36].

Aunque el mecanismo no está bien comprendido, se cree que procede por una reacción de sustitución nucleofílica que implica al nitrógeno de la amida y el ácido ortocarboxílico. Un producto de esta reacción es la formación de agua, la cual es retirada entonces térmicamente. La reacción en masa se sabe que es promovida por el disolvente residual. Para llevar a cabo de manera correcta la ciclación del poliácidoámico, es necesaria una buena movilidad en las cadenas, que puede ser lograda por encima de la temperatura de transición vítrea de la poliimida [29-31].

En la figura 1.8, se muestra un esquema general la síntesis de una poliimida usando una diamina con un dianhídrido, la formación del poliácidoámico, seguido de una deshidratación química o térmica.

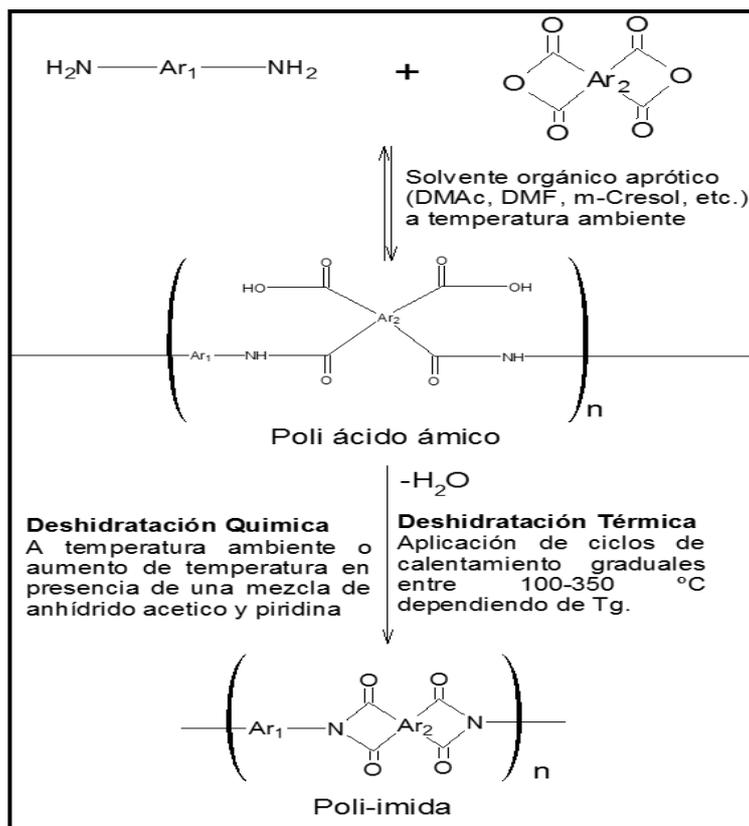


Figura 1.8 Ruta para la síntesis una poliimida por el método dos paso

### 1.3.1.2 Método de polimerización por un paso

Esta técnica es empleada para poliimida que son solubles en disolventes orgánicos. El proceso consiste en el calentamiento de una mezcla estequiometria de los monómeros en un disolvente de alto punto de ebullición o una mezcla de disolventes a temperaturas altas entre 180 °C - 220 °C. La imidación ocurre rápidamente a estas temperaturas y el agua que se genera de esta reacción es separada por destilación de forma continua como un azeótropo, junto con el disolvente.

Esté método usa disolventes fenólicos como son: m-cresol, p-clorofenol, nitrobencono y disolventes de amida apróticos dipolares a temperaturas altas en presencia de un catalizador de amina terciaria tal como la isoquinolina, aminas terciarias, metales alcalinos y sales de zinc de ácidos carboxílicos.

El crecimiento de la cadena y la imidación se producen de manera espontánea, aunque la concentración del poliácido ámico en cualquier momento es muy pequeña. El grupo poliácido ámico se convierte rápidamente en una imida (figura 1.9).

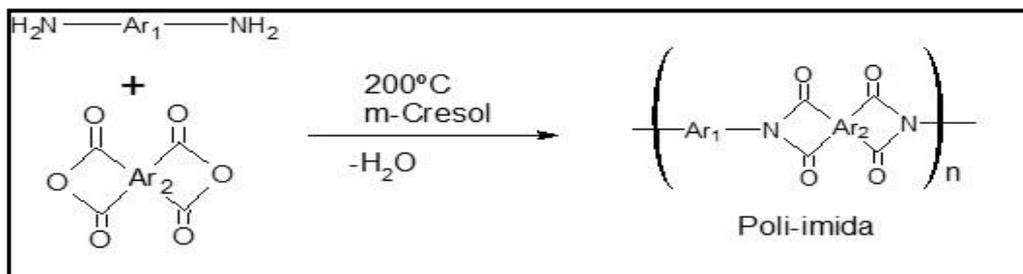


Figura 1.9 Reacción general del método de un paso

Una característica interesante de este método es que a menudo produce materiales con un mayor grado de cristalinidad que los obtenidos con el método de dos pasos, esto puede ser debido a la mayor solubilidad de los monómeros en el disolvente [32-33].

#### 1.4 Permeación de gas a través de membranas

La permeación de gas es una técnica para separar una mezcla de gases usando una membrana polimérica no porosa que presenta una permeabilidad selectiva a un gas en específico de acuerdo al mecanismo solución-difusión. Este proceso de separación es impulsado por un diferencial de presión a través de la membrana.

##### 1.4.1 Principio de separación de gases usando membranas

El método de separación por membranas puede ser dividido de acuerdo con sus características de separación: (I) separación por acción de tamizado; (II) Separación debido a una diferencia en afinidad y difusividad; (III) separación debido a una diferencia en las cargas de la molécula; (IV) transporte facilitado y (V) el proceso de (tiempo) liberación controlado por la difusión [55].

El gas pasa a través de la membrana por aplicación de un diferencial de presión entre las dos caras de la membrana. Esta diferencial de presión causa que la disolución de la concentración del gas entre las dos caras de la membrana sea diferente y, por lo tanto, fluye el gas a través de la membrana. La permeación del gas a través de la membrana ocurre de acuerdo a los siguientes pasos:

1. Absorción de la especie permeante en la cara superior del polímero.
2. Difusión a través del polímero.
3. Desorción de la especie permeante en la superficie de la cara inferior del polímero y su eliminación.

La permeación del gas es afectada por:

1. La solubilidad y difusividad de las moléculas en el polímero.
2. Empaquetamiento de la cadena y complejidad de grupos laterales, polaridad, cristalinidad, orientación, humedad y plastificación [22].

El mecanismo de transporte de solución-difusión, supone que la presión dentro de una membrana es uniforme y que el gradiente de potencial químico a través de la membrana se expresa sólo como un gradiente de concentración. Este supuesto se ilustra en la figura 1.10. [49].

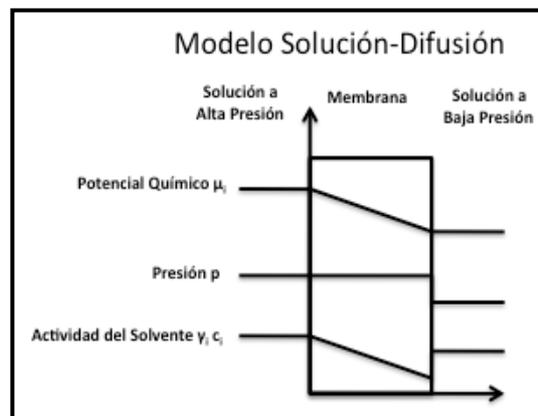


Figura 1.10 Permeación a través de una membrana de acuerdo al modelo de solución-difusión.

Para poder definir a los tres coeficientes de transporte (solubilidad, difusión y permeabilidad) se requiere de algunas consideraciones teóricas. El flujo,  $J$ , de un gas en la matriz polimérica puede ser definido como la cantidad de gas,  $Q$ , que pasa a través de un área de la membrana,  $A$ , durante un tiempo,  $t$ :

$$J = \frac{Q}{At} \quad (1.1)$$

Por analogía con la transferencia de calor por conducción, la transferencia de materia por difusión indica que el flujo  $J$  en cada punto de la membrana es proporcional al

gradiente de concentración,  $C$ , del gas. Esta también puede ser expresada de acuerdo con la primera ley de Fick.

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1.2)$$

Donde  $J$  es el flujo del gas,  $dc/dx$  es el gradiente de concentración en dirección al flujo del gas y  $D$  es el coeficiente de difusión expresado en  $\text{cm}^2/\text{s}$ . Cuando el espesor de la membrana polimérica,  $l$ , es expuesto a un gas y cuando el coeficiente de difusión es constante la integración de la ecuación 1.2, da:

$$J \int_0^l dx = -D \int_{C_1}^{C_2} dc \quad (1.3)$$

Entonces:

$$J = \frac{D(C_1 - C_2)}{l} \quad (1.4)$$

Donde  $C_1$  es la concentración del gas en la parte superior de la membrana (aguas arriba) y  $C_2$  la concentración del gas en la parte inferior de la membrana (aguas abajo), y se encuentran relacionados con la ley de presiones parciales a través de la Ley de Henry.

$$C = S \cdot p \quad (1.5)$$

Donde  $C$  es la concentración en la membrana,  $p$  es la presión externa y  $S$  es una constante de proporcionalidad llamada solubilidad. Combinando la ecuación 1.4 y 1.5 y la integración desde el lado de la alimentación del gas al lado de permeado de la membrana, se obtiene

$$J = \frac{SD}{l} \Delta p \quad (1.6)$$

Donde  $l$  es el espesor de la membrana y  $\Delta p$  es la diferencia de presión entre las dos caras de la membrana [50-51].

#### 1.4.1.1 Coeficiente de permeabilidad

La productividad de una membrana es definida por la permeabilidad de un gas a través de la membrana cuando éste es sometido a un gradiente de presión. La permeabilidad de un gas está dada por la ecuación 1.7.

$$P = D \cdot S \quad (1.7)$$

P es el producto de un factor cinético (D, difusividad) que refleja la movilidad de la especie penetrante en el polímero y de un término termodinámico (S, solubilidad) que depende de las interacciones polímero-penetrante. La permeabilidad P esta usualmente expresado en Barrer equivalente a  $1 \times 10^{-10} [(cm^3(STP) \text{ cm} / cm^2 \cdot s \cdot cmHg)]$ .

El coeficiente de permeabilidad puede ser re-escrito de la siguiente manera

$$P = \frac{Q \cdot l}{t A (p_1 - p_2)} \quad (1.8)$$

Esto puede ser por la relación de la ecuación 1.1 con la 1.4, ya que se considera que después de un tiempo la concentración varía linealmente y el flujo del gas es el mismo es cualquier área de la membrana [52-54].

#### 1.4.1.2 Determinación del coeficiente de difusión a través del método de tiempo de retardo o "Time Lag"

Los valores aparentes del coeficiente de difusión  $D$  puede ser obtenido por el método de "time lag" [76]. El cuál consiste en aplicar la presión de un gas sobre la parte de alta presión de la membrana y antes de que se alcance en estado estacionario, el flujo y la concentración varía con el tiempo en cada punto de la membrana. Una vez que el gas que se difunde sale en el lado de baja presión de la membrana y el tiempo de permeabilidad es lo suficientemente alto, entonces se llega al estado estacionario y la curva de la cantidad de gas  $Q(t)$  que penetra a través de la membrana contra el tiempo (t), se convierte en una línea recta descrita por la siguiente expresión:

$$Q(t) = \frac{DC_1}{l} \left( t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad (1.9)$$

La intercepción en el eje del tiempo ( $t = \theta$ ), comúnmente llamada “Time Lag” o tiempo de retardo está dado por la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{l^2}{6D} \quad (1.10)$$

La técnica de “time lag” o tiempo de retardo, es una técnica de volumen constante y presión variable donde el incremento en el estado estacionario en la presión de permeado, es directamente proporcional a la permeabilidad [55-56].

#### 1.4.1.3 Coeficiente de Solubilidad

La solubilidad de un gas en una membrana es determinada usando el coeficiente de permeabilidad (P) y el coeficiente de difusión D, el coeficiente de solubilidad puede ser obtenido despejando la ecuación 1.7, y está dada de la siguiente manera:

$$S = \frac{P}{D} \quad (1.11)$$

El coeficiente de solubilidad S, indica la cantidad de gas que absorbe la membrana de cuando el sistema se encuentre bajo un diferencial de presión [56-58] La solubilidad depende principalmente de la condensabilidad de las moléculas del gas, la interacción gas-polímero, la morfología del polímero como por ejemplo la presencia de cristalinidad.

#### 1.4.1.4 Selectividad ideal

Un parámetro que caracteriza la habilidad de un polímero para separar dos gases (un gas A relativo a un gas B), es la selectividad ideal,  $\alpha_{A/B}$ . Expresada como la relación entre los coeficientes de permeabilidad de los dos gases puros.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (1.12)$$

La combinación de la ecuación (1.7) y (1.12), nos permite reescribir la permeabilidad selectiva como un producto de la solubilidad selectiva y la difusividad selectiva.

$$\alpha_{A/B} = \left[ \frac{D_A}{D_B} \right] \cdot \left[ \frac{S_A}{S_B} \right] \quad (1.13)$$

El factor de separación ideal representado en términos de la relación  $D_A/D_B$  es llamado “movilidad selectiva” y la relación  $S_A/S_B$  se denomina “solubilidad selectiva”, donde el gas A es la especie que permea más rápidamente a través de la membrana. Podemos tener una alta selectividad si se logra tener una alta relación de movilidad selectiva o la solubilidad selectiva de los gases que permean a través de la membrana. Los factores cinético y termodinámico permiten observar los efectos de los cambios detallados en la estructura química de la membrana [51, 52, 53, 57].

#### 1.4.2 Límite superior (Upper Bound): relación permeabilidad y selectividad

Los parámetros fundamentales que caracterizan el rendimiento de separación de membrana son la permeabilidad y la selectividad. Para determinar si una membrana tiene un buen funcionamiento en la separación de gases se desean que estas membranas tengan una alta permeabilidad y selectividad. Una alta permeabilidad disminuye el área de membrana requerida, disminuyendo así los costos de producción y una alta selectividad conduce a un aumento en la pureza del producto. Es bien reconocido que hay una relación entre la permeabilidad y la selectividad, por ejemplo, una membrana altamente selectiva tiende a tener baja permeabilidad y viceversa [21, 53].

Lloyd M. Robeson [58-59], sugirió que esta relación posee un límite superior (Upper Bound por su nombre en inglés), graficando el log de la selectividad  $\alpha_{A/B}$  versus permeabilidad (usando la permeabilidad del gas más permeable), de un gran número de datos experimentales de la literatura, incluidos una gran variedad de membranas poliméricas elastoméricas (círculos blancos) y vítreas (círculos negros) mostrados en la figura 1.11 [21]. De tal manera que para lograr una membrana ideal para la separación de gases deberíamos caer en el cuadrante superior derecho por arriba de la línea fijada como límite superior.

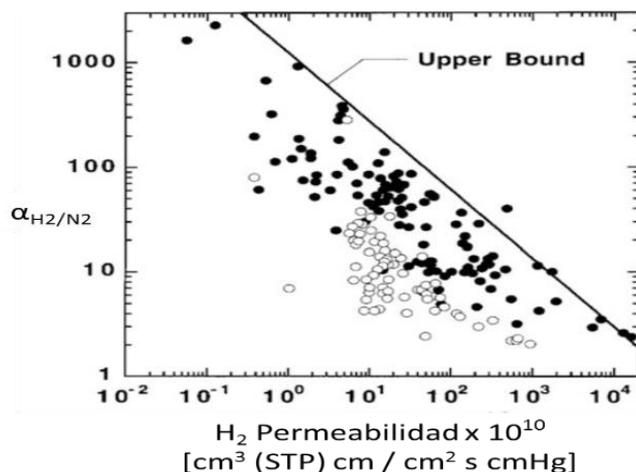


Figura 1.11 Relación Upper Bound en membranas poliméricas

### 1.5 Estructura monómero biciclo.

Un biciclo, es el producto de la reacción Diels-Alder, cuando el dieno es cíclico, estos compuestos biciclos contienen dos anillos que están unidos entre sí a dos átomos de carbono diferentes formando un puente, como se ilustra en la figura 1.9, con el biciclo [2.2.1] heptano-2-eno. [28, 38-39].

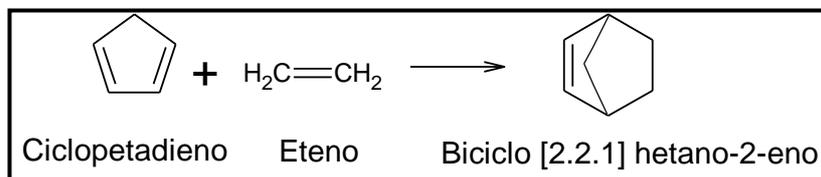


Figura 1.12 Formación de un biciclo vía Diels-Alder

Dichos compuestos han recibido una considerable atención en los últimos años, tanto para estudios teóricos como por ser sustancias útiles como intermediarios en síntesis orgánicas, en especial como monómeros alicíclicos en la formación de poliimida aromáticas. [40-42].

La utilización de estos monómeros alicíclicos parece tener una ventaja especial en los polímeros resultantes, tales como una buena solubilidad en disolventes orgánicos, y la perspectiva para obtener polímeros incoloros, con una excelente estabilidad óptica, resistencia al calor, adherencia y estabilidad dimensional debido a los multienlaces y la rigidez de la unidad alicíclica [43-45].

Matsumoto et. al. [47] reportaron la síntesis de poliimidas derivadas de diversos bicí-clos entre ellos el bicí-clo [2.2.2] octano-2,3,5,6-tetracarboxílico 2,3:5,6-dianhídrido y el bicí-clo [2.2.2] oct- 7-ene-2,3,5,6-tetracarboxílico 2,3:5,6-dianhídrido, demostrando que las poliimidas resultantes fueron solubles a temperatura ambiente tanto en disolventes polares apróticos como próticos. Además, todos los polímeros sintetizados presenta-ron excelente estabilidad térmica (arriba de 400 °C) y buenas propiedades mecánicas (módulo de tensión entre 1.5-2.6 GPa), entre otras ventajas. Otro dianhídrido que ha despertado el interés para sintetizar poliimidas es el bicí-clo [2.2.2] oct- 7-ene-2,3,5,6-tetracarboxílico (BTD) reportado por Suzuki y Hojo (1980) [46]. Dichos autores sinteti-izaron el BTD con diferentes diaminas aromáticas, concluyendo que presentan buena estabilidad térmica y son solubles en diferentes disolventes orgánicos. Asimismo, Bas et. al. [41] reportaron la síntesis y caracterización de copolimidas a partir del BTD, los cuales presentaron una alta solubilidad y estabilidad térmica

En general, esta clase de poliimidas alicíclicas han sido investigadas debido a sus ex-celentes propiedades ópticas y posibles aplicaciones en microelectrónica y optoelec-trónica [46-48]. A la fecha, no han sido estudiadas como membranas para separación de gases. Tomando en cuenta las propiedades fisicoquímicas y térmicas que presen-ta, esta clase de polímeros podrían ser candidatos para ser aplicadas en el área de separación de gases, en particular debido a su alta procesabilidad y estabilidad térmi-ca arriba de 400 °C.

Con base en estos antecedentes se plantea la síntesis y caracterización de una familia de poliimida derivadas del dianhídrido bicí-clo [2.2.2] – oct- 7- ene – 2,3,5,3,6 – tetracarboxílico (BTD) y su posterior evaluación como membranas de separación de gases puros, y específicamente la selectividad ideal de estas membranas con respectos al par de gases CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

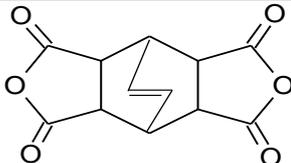
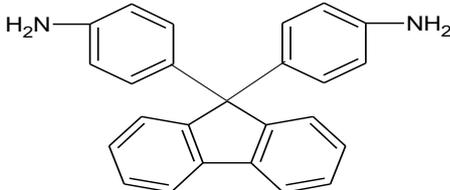
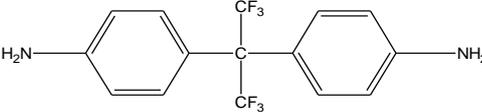
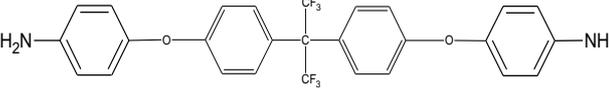
# CAPITULO 2

## METODOLOGÍA

### 2.1 Materiales

Los monómeros anhídrido biciclo [2.2.2] oct-7-eno-2,3,5,6-tetracarboxílico (BTD), 4,4'-(9-Fluorenilideno) dianilina (FND), 4,4'-(hexafluoroisopropiliden) dianilina (HFA), 4,4'-(hexafluoroisopropiliden) bis (p- fenileno oxi) dianilina (BAPHF), fueron sublimados y secados antes de su uso. 1 – metil -2- pirrolidona (NMP), piridina (Py), ácido benzoico y cloruro de litio fueron usados como se recibieron. Todos los reactivos fueron adquiridos en Sigma – Aldrich. Y los cuales son mostrados en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Monómeros y Estructuras

Monómero	Estructura	Pureza
Biciclo [2.2.2] oct-7-eno-2,3,5,6- tetracarboxilico [BTD]		99%
4,4'-(9-Fluorenilideno) dianilina [FND]		99%
4,4'-(Hexafluoroisopropiliden) dianilina (HFA)		99%
4,4'-(Hexafluoroisopropiliden) bis (p-fenileno oxi) dianilina (BAPHF)		98%



### **2.2.1 Síntesis de Poliimida BTD – FND (PI BTD-FND)**

Esta poliimida fue obtenida por el método de dos pasos, usando un matraz de tres bocas de 50 ml con agitación mecánica y flujo continuo de N<sub>2</sub> para mantener una atmósfera inerte, la temperatura de la reacción fue mantenida usando una canastilla de calentamiento.

Se usó una relación estequiometría 1:1 en relación entre los monómeros, los cuales fueron disueltos en NMP a temperatura ambiente. Una vez disueltos los monómeros, fue agregado el cloruro de litio y se incrementó la temperatura 80 °C. Posteriormente se agregó 4 mmol (0.32 ml) de piridina y la reacción se mantuvo a la misma temperatura por una hora. Pasado el tiempo se agregó 4 mmol (488 mg) de ácido benzoico y se incrementa la temperatura hasta 190 °C, manteniendo esta temperatura por 24 horas.

El producto final es precipitado lentamente en etanol con ayuda de un agitador magnético. Consecutivamente fue lavado tres veces con etanol para remover el disolvente restante y finalmente se separó las fibras del polímero contenidas en el etanol, por medio de filtración y secando a 150 °C a vacío por 24 horas.

### **2.2.2 Síntesis de Poliimida BTD – HFA (PI BTD-HFA)**

En un matraz de tres bocas con agitación mecánica y flujo de N<sub>2</sub> continuo como atmósfera inerte. Fue agregado 2 mmol (668.5 mg) de HFA y 4 ml de NMP a temperatura ambiente hasta que esté totalmente disuelta la diamina; posteriormente fueron agregados 2 mmol de (496.38 mg) BTD, 150 mg de LiCl y 4 ml de NMP y fue dejado en agitación por 24 horas a temperatura ambiente. A esta mezcla de reacción fueron agregados 4 mmol (0.32 ml) de piridina, elevando la temperatura 80 °C y manteniéndola así por una hora y media. Para finalizar se adicionaron 4 mmol (488 mg) de ácido benzoico junto con 1 ml de NMP y la temperatura fue incrementada hasta 190 °C por 24 horas.

El producto final es precipitado lentamente en etanol con ayuda de un agitador magnético. Consecutivamente fue lavado tres veces con etanol para remover el

disolvente restante y finalmente se separó las fibras del polímero contenidas en el etanol, por medio de filtración y secando a 150 °C a vacío por 24 horas.

### **2.2.3 Síntesis de Poli-imida BTB – BAPHF (PI BTB-BAPHF)**

En un matraz de tres bocas, con agitación mecánica y en atmósfera de N<sub>2</sub>, son agregados 1.5 mmol (777.67) de BAPHF junto con 3 ml de NMP a temperatura ambiente, hasta que la diamina se disuelve completamente; posteriormente se agregan 1.5 mmol (376.1 mg) de BTB y 3 ml de NMP, dejando en agitación constante para que se disuelva el dianhídrido. En el siguiente paso se incrementa la temperatura hasta 80 °C y se añade 4 mmol (0.32 ml) de Piridina manteniendo la mezcla de reacción a esta temperatura por una hora. Finalmente se agregan 4 mmol (488 mg) de ácido benzoico, elevando la temperatura a 190 °C por 24 horas.

El producto final es precipitado lentamente en etanol con ayuda de un agitador magnético. Consecutivamente fue lavado tres veces con etanol para remover el disolvente restante y finalmente se separó las fibras del polímero contenidas en el etanol, por medio de filtración y secando a 150 °C a vacío por 24 horas

### **2.3 Prueba de solubilidad**

La prueba de solubilidad se realizó agregando 5mg de cada una de las poliimidas sintetizadas (PI BTB-HFA, PI BTB-FND, PI BTB-BAPHF) en 1mL de disolventes. Los disolventes usados se mencionan a continuación: N-metilpirrolidona (NMP), dimetilacetamida (DMAc), dimetilformamida (DMF), triclorometano o cloroformo (CHCl<sub>3</sub>), dimetilsulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano (THF), 1,2-diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) y tetracloroetano (CCl<sub>4</sub>). Esta prueba fue realizada a temperatura ambiente.

### **2.4 Preparación de la membrana**

La preparación de las membranas a partir de las poliimidas aromáticas consiste en disolver 4% w/v del polímero en un disolvente apropiado. En la tabla 2.2 se muestran las cantidades de poliimida y los disolventes empleados para la preparación de cada membrana

Tabla 2.2 Condiciones empleadas para la preparación de las membranas

Polímero	Cantidad (mg)	Disolvente	Temperatura (°C)
PI BTd - HFA	320	DMSO	80
PI BTd - FND	340	NMP	80
PI BTd - BAPHF	340	NMP	80

La disolución obtenida fue filtrada para eliminar cualquier partícula en suspensión, la cual fue depositada sobre una superficie lisa, delimitada por un aro metálico recubierto con papel aluminio, previamente colocado en una placa de calentamiento. El disolvente es eliminado poco a poco con ayuda de un embudo de vidrio colocado sobre el aro metálico a una temperatura controlada por el método de disolución y evaporación, un esquema del procedimiento llevado a cabo se muestra en la figura 2.2. Una vez consolidada la película está es secada a vacío a una temperatura menor a su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), esto para estar seguros que no queda disolvente residual en la membrana que pueda afectar las caracterizaciones.

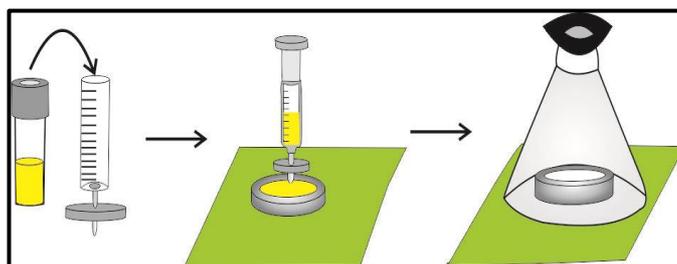


Figura 2.2 Obtención de membranas por el método de disolución y evaporación controlada

## 2.5 Caracterización fisicoquímica

Para conocer las características específicas de cada una de las poliimidas sintetizadas en este trabajo de investigación, se utilizaron diferentes técnicas de caracterización en polímeros y las cuales son descritas a continuación.

### 2.5.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

Los espectros infrarrojos de película delgada de cada poliimida fueron obtenidos usando un estudio de espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR por sus siglas

en inglés) con transformada de Fourier usando 50 barridos por muestra en un intervalo espectral de 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  empleando un espectrofotómetro con transformada de Fourier Nicolet 8700 y un cristal de Germanio.

### **2.5.2 Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN- $^1\text{H}$ )**

Con la finalidad de confirmar la estructura química de las poliimididas sintetizadas, se usó la prueba de RMN- $^1\text{H}$ , para la realización de esta prueba las poliimididas fueron disueltas en dimetilsulfóxido deuterado ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ) a una concentración de 0.8 mg en 0.6 mL obteniendo una solución homogénea que fue colocada en un tubo de muestra. En análisis se llevó a cabo en un espectrómetro Bruker Avance a 400 MHz, utilizando tetrametilsilano (TMS) como referencia.

### **2.5.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)**

El análisis para determinar la temperatura de inicio de descomposición y la pérdida de masa en el material polimérico fue realizado con un analizador Termogravimétrico de alta resolución TGA 2950. Las mediciones se determinaron en un intervalo de temperatura de 50 a 700  $^{\circ}\text{C}$  bajo atmósfera de nitrógeno (20 mL/min) a una velocidad de calentamiento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y una cantidad aproximada de 6 mg de la muestra.

### **2.5.4 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)**

Para la determinación de la  $\text{Tan } \delta$ , se usó el analizador DMA-7 Perkin Elmer, con una fuerza estática de 40 mN y una fuerza dinámica de 35 mN usando una frecuencia de 1 Hz en un intervalo de temperatura de 100-390  $^{\circ}\text{C}$ , la velocidad de calentamiento fue de 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Las medidas de las muestras evaluadas fueron de 2.0mm x 14.0mm x 0.038 mm para la poliimida BTD- BAPHF y de 2.0mm x 14.0mm x 0.067 mm para la poliimida BTD-HFA.

### **2.5.5 Determinación de la viscosidad inherente ( $\eta_{\text{inh}}$ )**

La viscosidad inherente ( $\eta_{\text{inh}}$ ) de cada una de las poliimididas fue obtenida a una temperatura de 30  $^{\circ}\text{C}$ , usando soluciones con una concentración de 0.5 g/dL por polímero en dimetilformamida (DMF) para las poliimididas BTD-FND y BTD-BAPH y en el

caso de BTD-HFA se usó dimetilsulfóxido (DMSO). Para la medición de los tiempos de fluidez de las soluciones se utilizó un viscosímetro, Cannon – Ubbelohde 50.

Para determinar la viscosidad ( $\eta_{inh}$ ) inherente, primero fue medida la velocidad de fluidez del solvente puro ( $t_0$ ), el cuál fue previamente filtrado para evitar cualquier impureza que pueda dañar el capilar, haciendo 10 repeticiones y obtener un promedio de ( $t_0$ ). Posteriormente se hacen las 10 mediciones para las soluciones con cada poliimida ( $t$ ). Usando estos datos y aplicándolo a la siguiente ecuación, fue determinada la viscosidad inherente ( $\eta_{inh}$ ) de cada polímero.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c} \quad 2.1$$

Donde:

$\eta_r$  = Viscosidad relativa ( $t/t_0$ )

$t$  = Tiempo de la solución del polímero (s)

$t_0$  = Tiempo del solvente (s)

$c$  = Concentración del polímero en solución

### 2.5.6 Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización estructural de las poliimida sintetizadas fue analizada en un difractómetro de rayos-X Siemens 5000 usando radiación cooper Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ) a 34 kV y 25 mA. Las mediciones se llevaron a cabo en un intervalo angular de 0 a 60° 2 $\theta$  a una velocidad de paso de 0.04°/min. La parte superior de los picos en cada difractograma del estudio de DRX para polímeros no cristalinos (amorfos) se atribuye a la interferencia intersegmental y esto nos representa la distancia promedio intersegmental denominada como “d-spacing” o “espaciamento-d” (d), la cual puede ser calculada a partir de la ecuación de Bragg [67,68-40].

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad 2.2$$

A partir de la ecuación 2.2 despejamos d (d- spacing) y obtenemos la ecuación 2.2.

$$d = \frac{n\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta} \quad 2.3$$

Donde:

$n$ = es un número entero

$\lambda$ = longitud de onda (1.54 Å)<sup>67,69</sup>

$d$ = distancia entre los planos<sup>67</sup>

$\theta$ = ángulo de difracción de rayos-X<sup>67</sup>

### 2.5.7 Determinación de la densidad y fracción de volumen libre (FVL)

La densidad de cada una de las poliimida sintetizadas, fue determinada utilizando el método de columna de gradiente de densidad (Tecne Corp). Este procedimiento consiste en armar una columna empleando nitrato de calcio con diferentes gradientes de densidad. La columna donde se llevaron a cabo la medición de las densidades fue llenada con una solución ligera de  $\rho = 1.16 \text{ g/cm}^3$ , y con una solución pesada de  $\rho = 1.42 \text{ g/cm}^3$ . El sistema fue calibrado usando estándares de densidad conocidos, y se realizó una curva de calibración mediante una regresión lineal. Para obtener la densidad de las diferentes poliimidias se depositan las muestras en forma de película delgada y geometrías conocida en la columna y se determina la densidad mediante los valores correspondientes a la regresión. Cada muestra de polímeros a estudiar se realiza por triplicado y el valor observado de densidad se promedia usando la calibración.

La fracción de volumen libre (FVL) fue determinado de acuerdo con la siguiente relación, usando los datos de densidad obtenidos en la columna de gradiente de densidad.

$$FVL = \frac{V - V_0}{V} \quad 2.4$$

Donde:

$V$  es el volumen específico, el cual es calculado a partir de la densidad ( $v=1/\rho$ )

$V_0$  es el volumen ocupado por las cadenas poliméricas y se determina con la ecuación

$V_0=1.3 V_w$ ,

El volumen  $V_w$  fue calculado utilizando por medio del módulo SYNTHIA del software Materials Studio v8.00

## **2.6 Determinación de las propiedades de transporte de gases**

Para la medición de las propiedades de transporte de gases y permeabilidad de las poliimida BTD-BAPHF, BTD-HFA, BTD-FND se utilizó una cámara de gases construida en el Centro de Investigación Científica de Yucatán A. C. (CICY). Una porción circular con un diámetro de 1.2 cm de las películas previamente realizadas con estas poliimidadas que fueron colocadas entre dos soportes de aluminio con adhesivo en la celda de permeación. Los espesores (l) de las membranas estuvieron entre 38.16 a 67.16  $\mu\text{m}$ , el área efectiva de permeación usada fue de 1.13  $\text{cm}^2$ .

Para la medición de estas propiedades se emplearon cinco gases puros: He,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , una presión de 2 atm, una temperatura de 35 °C y una celda de permeación a volumen constante. Esta consiste en dos volúmenes que son separados por la membrana, el primer volumen que es llamado aguas arriba, donde es alimentado el gas a la membrana, y las moléculas penetrantes se disuelven (alta presión,  $p_1$ ), los gases se difunden a través de la membrana. El segundo volumen, que es llamado aguas abajo, es donde se monitorea la cantidad de gas que se permea o desorbe a través de la membrana, (baja presión,  $p_2$ ). La presión de aguas abajo es medida por un transductor, y determina la cantidad de gas que permea a través de la membrana.

### **2.6.1 Obtención de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad**

El coeficiente de permeabilidad (P) se mide determinando el volumen de gas que pasa por unidad de tiempo en estado estacionario en la sección de aguas abajo de la celda. El coeficiente de difusión (D), se mide experimentalmente usando el método de "Time Lag" o tiempo de retardo.

Esta técnica consiste en evacuar a la membrana de cualquier gas residual haciendo vacío por 24 horas, en ambas caras de la membrana. Posteriormente, al tiempo  $t=0$  la alimentación a una presión y temperatura específica se realiza en la sección de aguas arriba. A partir de ese momento se midió y se graficó la presión en el volumen inferior.

De la gráfica obtenida de presión contra tiempo (figura 2.3) se obtuvo la tasa de aumento de la presión con respecto al tiempo ( $dp/dt$ ).

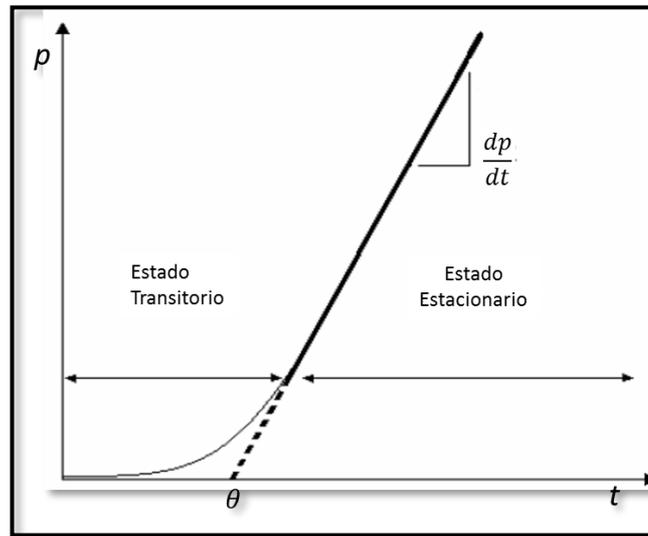


Figura 2.3 Gráfica obtenida por el método de Time Lag

El coeficiente de permeabilidad se calcula usando la ecuación 2.5. En el estado estacionario y extrapolando al tiempo inicial se calcula el tiempo de retardo ( $\theta$ ) para obtener el coeficiente de difusión y por medio de la ecuación 2.8 el coeficiente de solubilidad [53].

$$P = \frac{V l R^N}{A R T \Delta p} \left[ \frac{dp(t)}{dt} \right] \quad 2.5$$

Donde:

$R^N$  = volumen molar de un gas en condiciones estándar (STP) ( $2,2415 \frac{cm^3 (STP)}{mol}$ ).

$R$  = constante universal de los gases ( $63,364 \frac{cm^3 (STP) cmHg}{Mol \cdot K}$ ).

$T$  = Temperatura de operación.

$\Delta p$  = Diferencia de presión entre las dos caras de la membrana, dado que  $p_2$  se acerca a 0 corresponde a la presión en el volumen superior de la celda (mmHg).

$V$  = volumen inferior de la celda de permeación ( $cm^3$ ).

$l$  = Espesor de la membrana (cm).

A = Área efectiva de permeación ( $\text{cm}^2$ ).

$(dp(t))/dt$  = Incremento de la presión con respecto al tiempo en el estado estacionario ( $\frac{\text{mmHg}}{\text{s}}$ ).

El coeficiente de difusión es obtenido a partir del time lag ( $\theta$ ), como se muestra a continuación.

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad 2.7$$

Cuándo P y D son calculados, el coeficiente de solubilidad S, es evaluados usando la siguiente expresión:

$$S = \frac{P}{D} \quad 2.8$$

Donde

$\theta$  = es el tiempo de retardo (s)

Las unidades de D son  $\text{cm}^2/\text{s}$  y las de S son  $\text{cm}^3 (\text{SPT})/\text{cm}^3 \text{cmHg}$ .

### 2.5.2 Factor de separación ideal

La selectividad ideal ( $\alpha_{AB}$ ), asume la ausencia de interacciones entre las moléculas de los gases y las moléculas del polímero y provee una buena estimación del rendimiento para la separación de un par dado de gases. Está puede ser calculas a partir de la de razón entre las permeabilidades de los gases puros.

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad 2.8$$

Para las poliimidás BTD-BAPHF, BTD-HFA, BTD-FND, se determinaron los factores de selectividad ideal para estos tres pares de gases:  $\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ , usando la fórmula 2.8 para obtener los datos.

# CAPÍTULO 3

## RESULTADOS

### 3.1 Síntesis de las poliimidas

Las posibles estructuras de las poliimida a base del dianhídrido biciclo BTB se muestran en la figura 4.1. Cabe resaltar que en la síntesis de las poliimida usando HFA y FND como diaminas, se observó la precipitación prematura al agregar los agentes deshidratantes al medio de reacción. Para evitar este fenómeno se agregó LiCl, durante el primer paso de la síntesis, permitiendo posteriormente la ciclación química. Por otra parte, la poliimida BTB-BAPHF se mantuvo en solución durante todo el periodo de la reacción, por lo que no fue necesario el uso de LiCl.

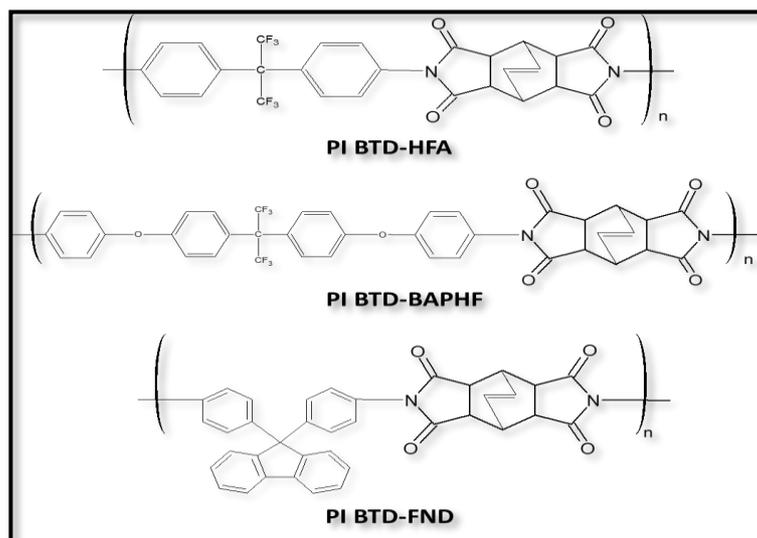


Figura 3.1 Estructuras de las poliimidas a base del dianhídrido biciclo BTB

### 3.2 Prueba de solubilidad

La tabla 3.1 muestra la solubilidad de las poliimidas de BTB ante ocho solventes orgánicos comunes. La capacidad de estos solventes para disolver a estas poliimidas tuvo el siguiente orden: DMSO (13.3) > DMF (12.4) > NMP (11.7)  $\geq$  DMAc (5.5)  $\geq$  Tetracloroetano (26.15) > THF (9.25)  $\geq$  Cloroformo o  $\text{CHCl}_3$  (9.3) > 1-2 Dicloroetano (11), en paréntesis se encuentran indicados los parámetros de solubilidad (SP) de los solventes ( $\text{cal}/\text{cm}^3$ )<sup>1/2</sup>, calculados a partir de los parámetros de solubilidad de Hansen [79].

Tabla 3.1 Solubilidad de las poliimidas de BTB

SOLVENTE	POLIIMIDA		
	PI BTB - BAPHF	PI BTB - HFA	PI BTB-FND
<b>NMP</b>	+	-	+
<b>DMAc</b>	+	-	+
<b>DMF</b>	+	±	+
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	+	-	-
<b>DMSO</b>	+	+	+
<b>THF</b>	+	-	-
<b>1,2 – Dicloroetano</b>	±	-	-
<b>Tetracloroetano</b>	+	-	+

(+) Soluble, (-) No soluble, (±) Parcialmente soluble, prueba realizada a temperatura ambiente

Como se puede ver en la figura 3.2, los disolventes que pueden disolver mejor a estas poliimidas se encuentran en un intervalo de 6 a 8  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  con respecto al parámetro polar, y dispersos a lo largo del eje del parámetro de enlace de hidrógeno. De acuerdo a lo anterior la solubilidad de las poliimidas se encuentran controladas por el parámetro polar, demostrando que las fuerzas intermoleculares afectan fuertemente la solubilidad de un material con respecto a otro [80]. Lo que sugiere que un buen disolvente para estas poliimidas a base de BTB tendrá un valor de SP de aproximadamente entre 11 y 13  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ .

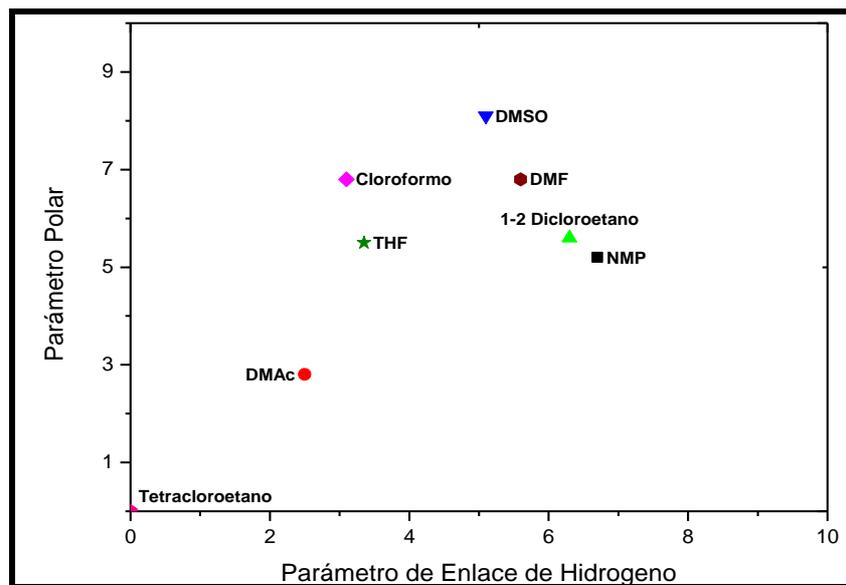


Figura 3.2 Parámetro polar versus parámetro de enlace de hidrógeno  $[(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$  de los solventes estudiados

La solubilidad es importante para la procesabilidad y formación de las películas poliméricas. Con base en los resultados de solubilidad se prepararon las membranas con cada una de las poliimida sintetizadas en NMP (BTD FND y BTD BAPH) Y DMSO (BTD-HFA) por medio del método de disolución y evaporación controlada, como se muestra en la figura 3.3. Las membranas obtenidas presentaron las características que se muestran la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Características de las membranas

Poli- imida	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Película	Color
PI BTD-BAPHF	38.16	Flexible	Ámbar (claro)
PI BTD-HFA	67.16	Flexible	Transparente
PI BTD-FND	46.16	Quebradiza	Ámbar (oscuro)

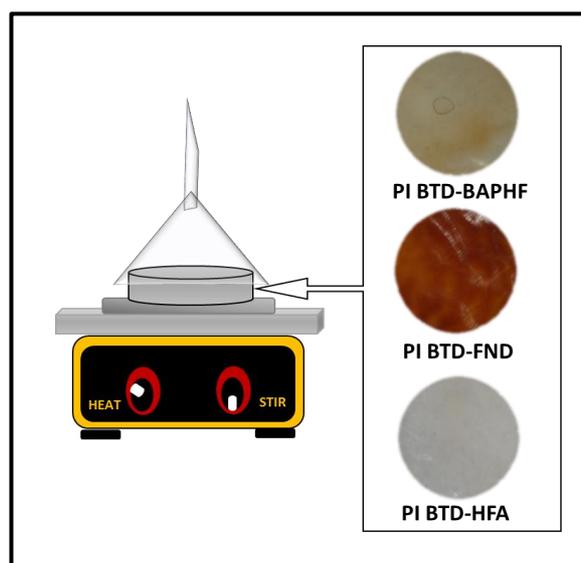


Figura 3.3 Membranas poliméricas obtenidas a partir del dianhídrido biciclo BTD

### 3.3 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

La estructura química de las poliimidas obtenidas fueron confirmadas por medio del FTIR. En la figura 3.4, se muestran los picos característicos de la imida presentes en las poliimidas de BTD. En los espectros se observa que las tres poliimidas, presentan los picos característicos correspondientes a la tensión simétrica en  $1,704\text{ cm}^{-1}$  y otro a  $1,778\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de asimétricas en el anillo de la imida (C=O)

Por otro lado, las absorciones a  $1,375\text{ cm}^{-1}$  –  $1,384\text{ cm}^{-1}$  son atribuidas a la tensión en C–N en el anillo de la imida. Los picos cercanos a  $1,440$  –  $1630\text{ cm}^{-1}$  ( $=\text{CH}$ ) que pertenecen a tensión del anillo bencénico y a  $3052\text{ cm}^{-1}$  -  $3063\text{ cm}^{-1}$  se observan las bandas características del estiramiento aromático del enlace C–H. Por otra parte, alrededor de  $2925\text{ cm}^{-1}$  se puede ver el estiramiento de metinos alifáticos (C–H) que son asignados a biciclo.

Además, en las poliimida BTD-BAPHF, BTD-HFA, encontramos los picos característicos en  $1,078$  –  $1,167\text{ cm}^{-1}$  de la tensión de los compuestos alifáticos fluorados (C – F) y a  $1239\text{ cm}^{-1}$  la tensión de los grupos éter (- O -) presentes en BTD-BAPHF. Hubei et. al. (2014) [66], menciona que alrededor de  $711\text{ cm}^{-1}$  se encuentra un pico relacionado con C=C de la unión que hay en la estructura biciclica, en nuestro caso estos están presentes en los picos  $706\text{ cm}^{-1}$  (PI BTD - BAPHF),  $717\text{ cm}^{-1}$  (PI BTD - HFA) y  $734\text{ cm}^{-1}$  (PI BTD - FND).

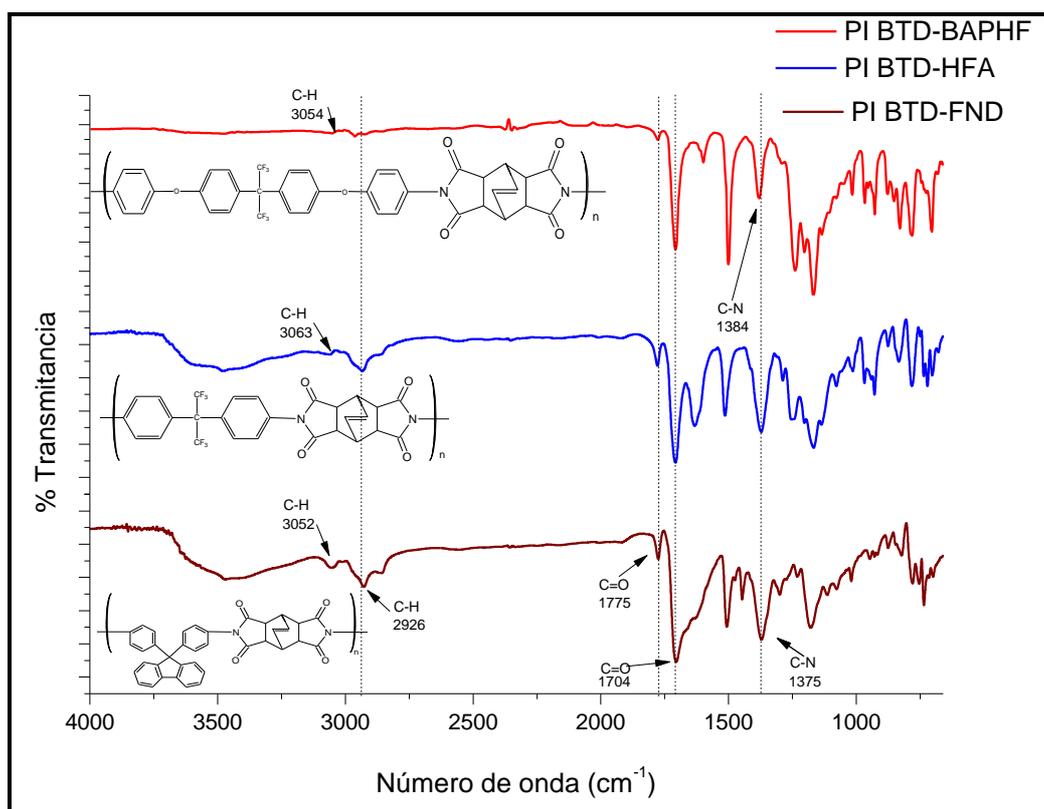


Figura 3.4 Espectros IR de las poliimidias

### 3.4 Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN-<sup>1</sup>H)

Adicionalmente, se realizó la caracterización de estos polímeros usando la técnica de resonancia magnética nuclear de protón (RMN-<sup>1</sup>H) para corroborar que se haya completado la síntesis de las poliimidas. Un espectro típico de RMN-<sup>1</sup>H se presenta en la figura 3.5, donde podemos ver los espectros para las tres poliimidas sintetizadas, los cuales no presentan protones correspondientes a aminas y ácidos carboxílico, hecho que confirman una completa imidación. Por otra parte, se pueden ver los desplazamientos ( $\delta$ ) de los protones (H<sub>2</sub>) del doble enlace del biciclo en  $\delta_2= 6.20$  ppm (PI BTD-FND) y 6.30 ppm (PI BTD-HFA y PI BTD-BAPHF), mientras que los protones del BTD principalmente (H<sub>1</sub> y H<sub>3</sub>) se encuentra en  $\delta_1=3.53$  ppm y  $\delta_3= 3.45$  ppm.

Los aromáticos presentes en cada poliimida, a pesar de tener diferentes ordenamientos estructurales, estos están alojados en la parte izquierda del espectrograma, como resultado de los valores bajos de absorción de los protones desapantallados entre  $\delta = 6.8 - 7.5$  ppm.

Los valores para los grupos aromáticos en cada poliimida se presentan en la tabla 3.3 [61,75].

Tabla 3.3 Desplazamientos de RMN-<sup>1</sup>H para poliimidas a partir de BTD

Poliimida	Desplazamiento Químico ( $\delta$ en ppm)					
	H <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>6</sub>	H <sub>7</sub>	H <sub>8</sub>	H <sub>9</sub>
PI BDT-HFA	7.48	7.35				
PI BTD-FND	7.19	7.05	7.94 – 7.96 doblete	7.32	7.42	7.48
PI BTD-BAPHF	7.37	7.21	7.33			

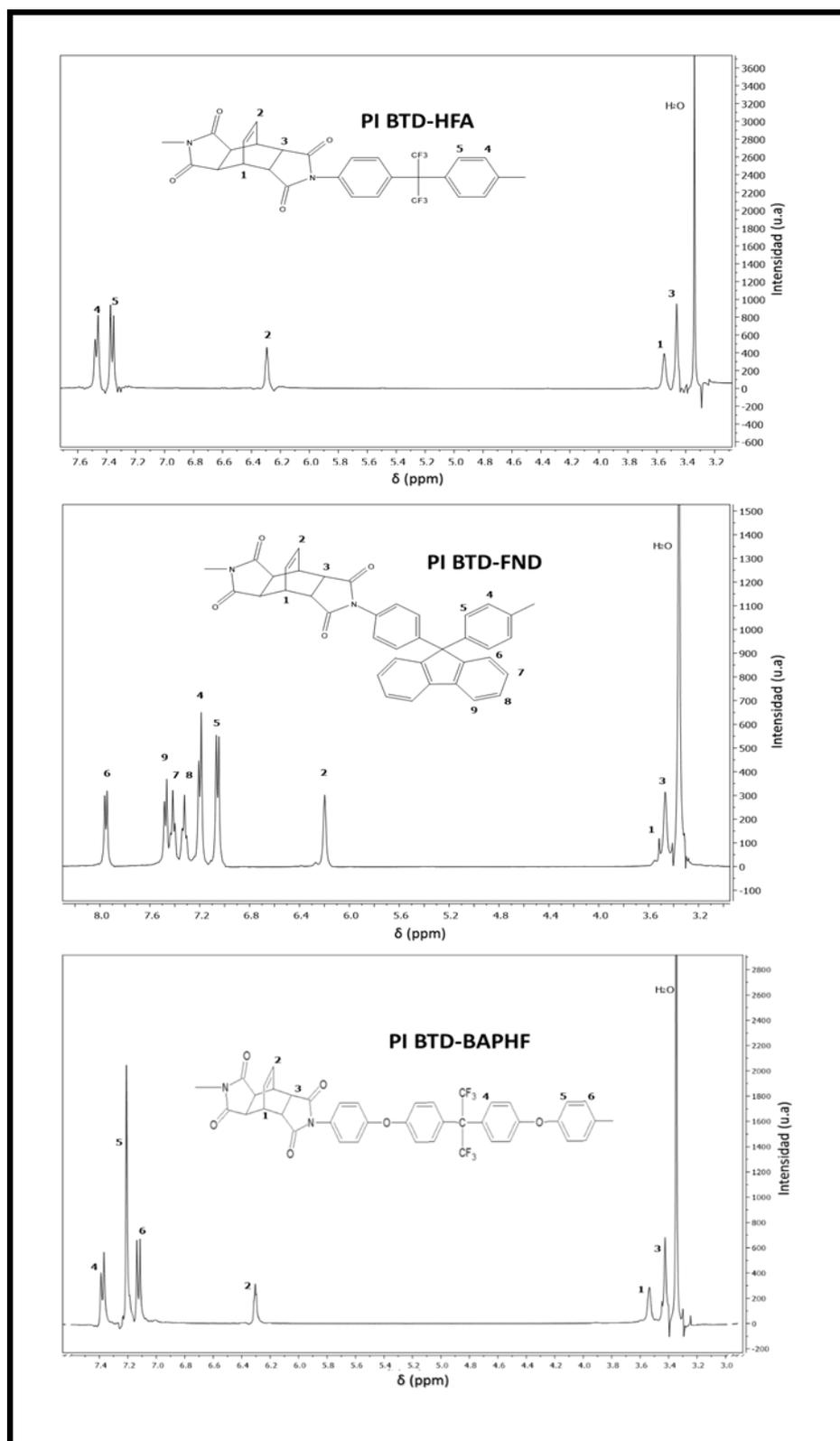


Figura 3.5 Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Protón

### 3.5 Viscosidad Inherente

Para determinar en forma indirecta el peso molecular podemos hacer uso de los resultados obtenidos por viscosidad inherente. En la tabla 3.4 se muestran los valores de viscosidad inherente de cada una de las poliimidas sintetizadas. Las poliimida presentan valores de viscosidad medios entre 0.35 – 0.67  $\text{dL/g}$ , a una concentración de 0.5  $\text{g/dL}$ , estos valores son similares a los reportados por Matsumoto et al. (1995) [67] para poliimida sintetizadas a partir de dianhídridos biciclo similares.

La PI BTD-BAPHF presentó el valor más alto de viscosidad inherente, con respecto a las otras poliimida, La viscosidad inherente para la PI BTD FND fue de 0.51  $\text{dL/g}$  siendo comparable con los valores reportados por Chun (0.34  $\text{dL/g}$ ) [61] y Bas, et al. (0.63  $\text{dL/g}$ ) [41]. La PI BTD-HFA, es la que presenta el menor valor de viscosidad inherente.

Tabla 3.4 Propiedades de las poliimida

Polímero	Viscosidad inherente ( $\text{dL/g}$ )	Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )	$V_{vw}$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	FVL	Distancia entre cadenas (d) (Å)
PI BTD-BAPHF	0.67	1.3585	354.4634	0.1432	5.63
PI BTD-HFA	0.35	1.4270	256.5771	0.1289	5.71
PI BTD-FND	0.51	1.2893	296.0108	0.1150	5.68

$V_{vw}$ = volumen de Van Der Waals  
FVL= fracción de volumen libre

### 3.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

Esta técnica analiza los cambios de la masa en una muestra mientras se le somete a un cambio de temperatura gradual. El análisis termogravimétrico realizado a las diferentes películas de poliimidas nos permitió obtener sus temperaturas de inicio de descomposición, así como el porcentaje de pérdida de masa. Los termogramas correspondiente a este estudio son mostrados en la figura 3.6.

La temperatura de inicio de descomposición ( $T_d$ ) para estos polímeros es mayor a 400  $^{\circ}\text{C}$  (ver tabla 3.5), estos resultados indican que estas poliimidas tiene una alta resistencia térmica, las cuales ya han sido reportados en la literatura y se debe a los grupos aromáticos localizados en la estructura, estos

valores de temperatura de inicio de descomposición se asemejan a los resultados reportados por Itamura et. al. (1993) en poliimida a partir de un dianhídrido biciclo [44].

Tabla 3.5 Propiedades térmicas de las poliimida.

<b>Poli-imida</b>	<b>T<sub>d</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>max</sub> de descomposición (°C)</b>	<b>% de Pérdida de masa a 500 °C</b>
PI BTD-FND	435	485	458	62 %
PI BTD-BAPHF	425	466	444	73 %
PI BTD-HFA	400	440	420	81 %

T<sub>d</sub>: Temperatura de inicio de descomposición

T<sub>f</sub>: Temperatura final de descomposición

T<sub>max</sub>: tomada del pico de la derivada de la masa contra la temperatura

Una vez que se dio inicio al proceso de descomposición, los primeros enlaces en romperse son los de la estructura del biciclo, ya que estos presentan una temperatura de descomposición 100 °C más baja que los segmentos aromáticos presentes en la cadena principal [61]. Además, apoyados del pico de la primera derivada de la masa podemos obtener los valores de temperatura máxima que presentan cada una de estas poliimidias, los cuales están alrededor de 420 °C.

Con el análisis de pérdida de peso a 500°C se pudo observar el comportamiento de las poliimidias ante la temperatura después de que se dio inicio la descomposición. Los resultados nos indican que la pérdida de masa en las poliimida tiene el siguiente comportamiento: PI BTD-FND > PI BTD-BAPHF > PI BTD HFA, esto puede ser debido a la mayor aromaticidad en la PI BTD-FND por lo que presenta una mayor estabilidad térmica y por ende una menor pérdida de masa. De estas tres poliimida, la que contiene HFA, fue la que presentó una pérdida de peso del 80 % de su peso total, esto se lo atribuimos a la baja viscosidad inherente que presentó.

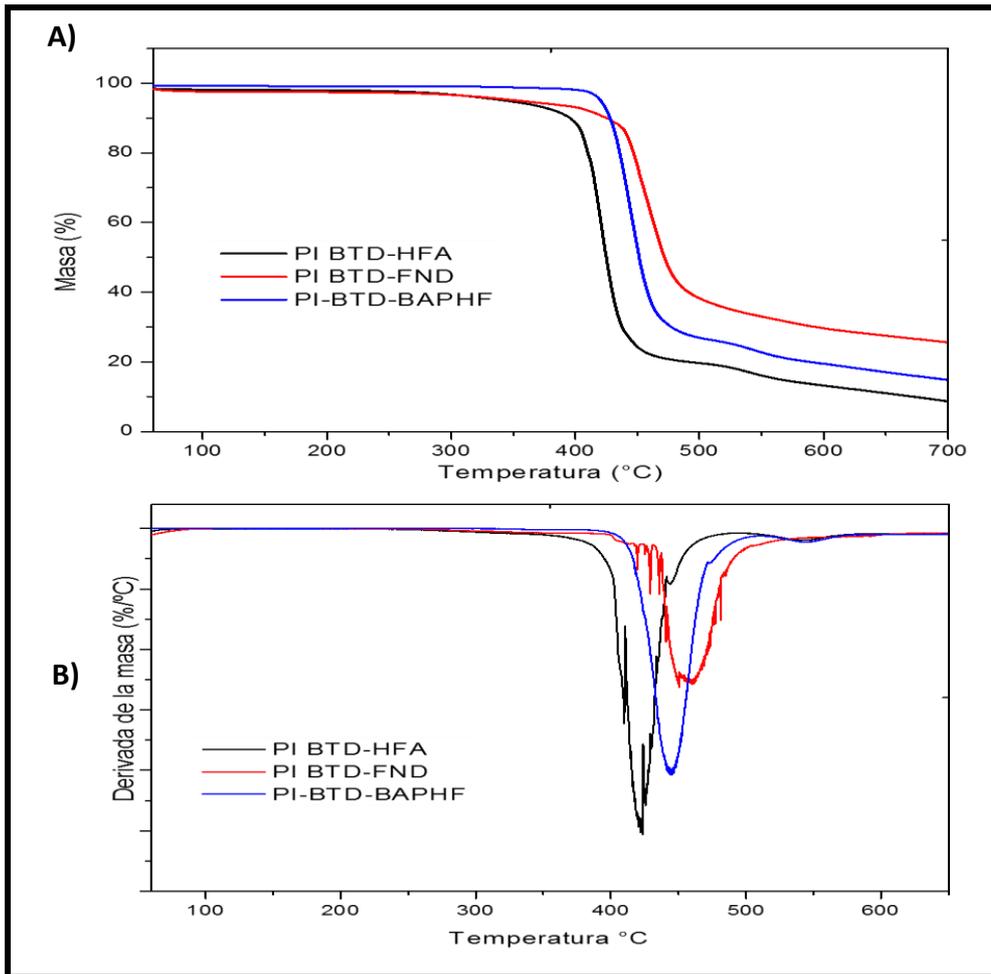


Figura 3.6 Termogramas de porcentaje de masa (A) y derivada de la masa (B) en las poliimidias

### 3.7 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

Una de las características más importantes en los materiales poliméricos amorfos, es la temperatura de transición vítrea o  $T_g$ , dicha transición representa los cambios conformacionales y la movilidad de los eslabones en la cadena polimérica. Esta temperatura de transición puede ser relacionada con la transición de alta temperatura o temperatura de relajación ( $T_\alpha$ ).

En este trabajo se hizo uso del análisis dinámico mecánico para determinar la  $T_\alpha$  y los resultados de este estudio son mostrados en la figura 3.7. donde observamos la relajación  $T_\alpha = 275$  °C para la PI-BTD-BAPHF y  $T_\alpha = 370$  °C para la PI-BTD-HFA. Es de interés mencionar que la poliimida basada en BAPHF tiene una baja  $T_\alpha$ , esto podría ser relacionado a los enlaces flexibles éter (-O-)

), por lo tanto, la  $T_\alpha$  no se encuentra relacionado con en el empaquetamiento de las cadenas, sino que está controlado principalmente por la rigidez del monómero.

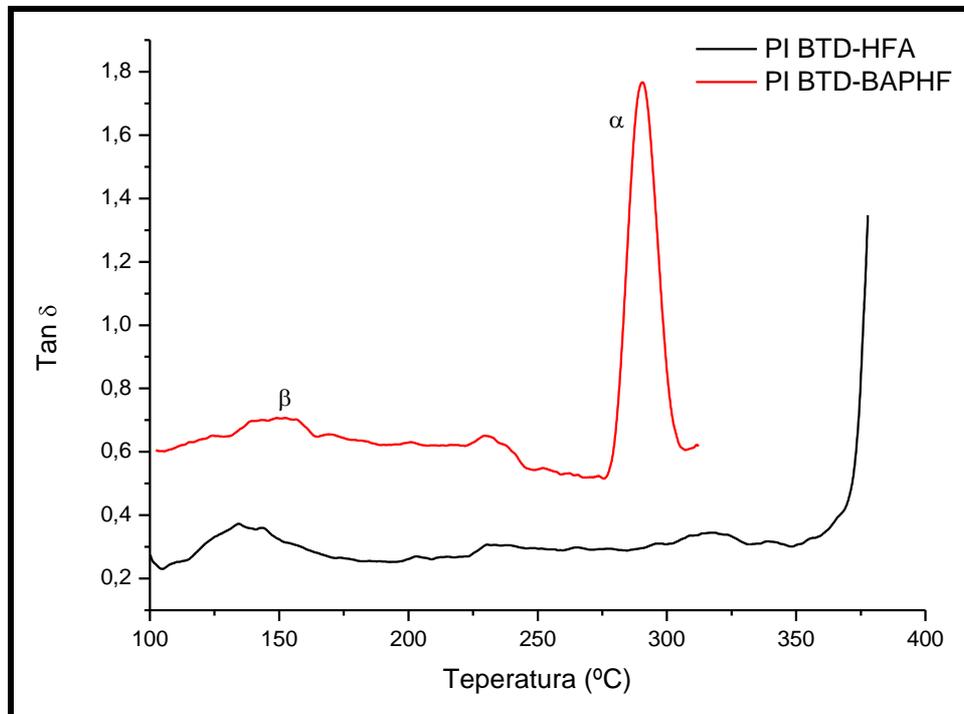


Figura 3.7 Termograma Tan  $\delta$  versus Temperatura a 1 Hz

A través del análisis dinámico mecánico, también se pudo observar otra relajación de moderada temperatura o relajación beta ( $T_\beta$ ) alrededor de los 150 °C y la cual se extiende hasta el inicio de la temperatura de relajación  $\alpha$  (temperatura de transición vítrea). La relajación  $\beta$  está relacionada a la rotación de los segmentos rígidos del p-fenileno y a los anillos de la imida debido a conjugación del fenilo – nitrógeno [41,77,78].

### 3.8 Difracción de rayos X (DRX)

El efecto de las propiedades de empaquetamiento sobre la permeabilidad de un gas en membranas poliméricas amorfas es de gran interés para su desarrollo como materiales usados en la separación de gases. Aunque la técnica de difracción de rayos-X (DRX) consiste principalmente en poder identificar las estructuras de las regiones cristalinas del polímero, esta también puede ser utilizada para identificar

estructuras de polímeros amorfos, no obstante, la información de los patrones es mucho menos definida y precisa que para las estructuras cristalinas. Con esta técnica podemos aproximar el valor del espaciamiento promedio (d-spacing), que podemos interpretar como el espacio intermolecular promedio entre cadenas, el cual está relacionado con los datos de empaquetamiento del polímero y su permeabilidad [70,72].

En la figura 3.8 se muestran los difractogramas de las tres poliimida sintetizadas a partir del dianhídrido biciclo BTB con diferentes diaminas. Observando que las curvas de DRX de cada una de las muestras exhiben un pico ancho y no presentan periodicidad lo que es consistente con la presencia de un carácter amorfo. Esto fue reportado por Miller, quien reporto que la aparición de picos anchos de Van der Waals en perfiles de dispersión de rayos X en muchos polímeros parecía ser la norma para el estado amorfo [71].

En los polímeros amorfos no existe un orden de largo alcance, pero existe un tipo mínimo de orden de corto alcance que consiste en las distancias más probables entre cadenas (d-spacing) vecinas, este orden es responsable del patrón de difracción [72]. Como el de las poliimidias estudiadas en este trabajo. En el máximo del halo amorfo del difractograma se atribuye a la interferencia intersegmental, el cual es representativo de la distancia o separación promedio intersegmental [73], estos espaciamientos pueden calcularse aplicando los ángulos de difracción de los difractogramas en la ecuación de Bragg (ecuación 2.2) [67]. El “d-spacing” determinado de esta manera es una medida promedio de la distancia intersegmental de moléculas poliméricas [73]. Las distancias entre cadenas (d), estimadas están reportados en la tabla 3.3, encontrando ángulos  $2\theta = 15.51^\circ$  (PI BTB-HFA),  $15.56^\circ$  (PI BTB-FND),  $15.83^\circ$  (PI BTB-BAPHF). Este tipo de poliimida con una estructura biciclica en su cadena principal han sido estudiadas por Bas, et al. [41], las cuales se identifican por tener este tipo de picos muy intensos alrededor de los  $2\theta=15^\circ$ .

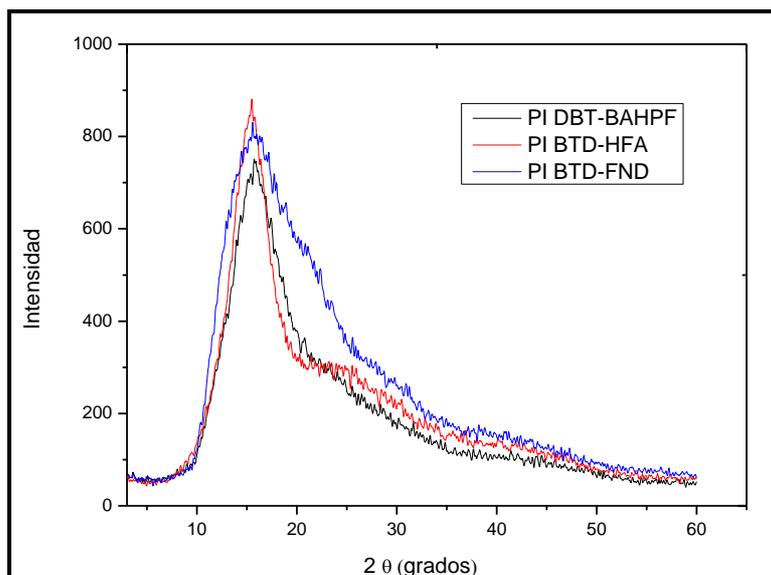


Figura 3.8 Difractogramas de diferentes poliimida a partir del biciclo BTDA

Las distancias intersegmentales presentan la siguiente secuencia PI BTDA-BAPHF < PI BTDA-FND < PI BTDA-HFA. De manera general, se relacionan los valores de los coeficientes de permeabilidad y difusión con la distancia intersegmental. decir se ha observado en diversos estudios [67,72,73,74], que a mayor distancia valor de espacio-d mayor permeabilidad a los gases. Por lo tanto, se esperaría que la poliimida PI BTDA-HFA sea la más permeable. Sin embargo, si bien la PI BTDA-HFA presenta la mayor distancia interplanar promedio, su valor no varía mucho respecto a los valores obtenidos para la PI BTDA-BAPHF y PI BTDA-FND.

### 3.9 Densidad y fracción de volumen libre (FVL)

Los datos correspondientes a las densidades de las poliimida sintetizadas en este trabajo fueron obtenidos de acuerdo al método descrito en la sección 2.4.7 del capítulo de metodología, los cuales se encuentran reportados en la tabla 3.4. Estas mediciones muestran que las poliimidias basadas en BTDA que contiene grupos voluminosos -C-(CF<sub>3</sub>) en la unidad estructural como en el caso de las poliimidias BTDA-HFA y BTDA-BAPHF, presentaron una densidad mayor con respecto a la poliimida BTDA-FND, este resultado es atribuido a la estructura tipo cardo de la amina que contribuye a que las cadenas poliméricas de esta poliimida no se empaqueten con facilidad.

En esta serie de poliimidias analizadas, se observó que la BTDA-BAPHF presenta la mayor apertura de cadenas con una FVL=0.1432, debido a los grupos conectores

como C-O-C entre los anillos aromáticos que hace que las cadenas poliméricas sean más flexibles facilitando los saltos conformacionales entre cadenas y la rotación de enlaces, reduciendo la rigidez de las cadenas. Generalmente los grupos  $-C(CF_3)$  cuando son añadidos a polímeros aromáticos como las poliimidas interrumpen el empaquetamiento entre cadenas y consecuentemente se incrementa la fracción de volumen libre como lo vemos en poliimida BTD-HFA que contiene estos grupos en su cadena principal aumento de apertura entre cadenas con respecto a la poliimida BTD-FND que no contiene grupos conectores, ni grupos voluminosos, lo que hace que las cadenas poliméricas sean más rígidas, lo que disminuye los movimientos rotacionales en esta poliimida.

### 3.10 Propiedades de transporte

Las propiedades de transporte en las membranas poliméricas, se ven afectadas por factores como: la estructura química de las membranas, el tamaño de molécula del gas penetrante y la condensabilidad de estos. Las propiedades de los gases usados para el estudio de las propiedades de transporte en las poliimidas sintetizadas en este trabajo se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.6 Propiedades de los gases

Parámetros	Gas				
	He	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Diámetro Cinético (Å) <sup>a</sup>	2.6	3.3	3.46	3.64	3.80
Volumen molar (cm <sup>3</sup> /mol) <sup>b</sup>	-	55.0	33.0	32.4	52.0
Parámetro de solubilidad (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2b</sup>	-	12.3	8.2	5.3	11.6

<sup>a</sup>Basado en la sorción de zeolitas<sup>[64]</sup>

<sup>b</sup>LaPack et al.<sup>[64]</sup>

#### 3.10.1 Coeficiente de permeabilidad

Los coeficientes de permeabilidad ( $P$ ) fueron medidos a 2 atm de presión y a 35 °C (por ser la temperatura que se usa experimentalmente para realizar la prueba de transporte de gases). Los datos se muestran en la tabla 3.7. El análisis de estos datos muestra que la tendencia en las permeabilidades ( $P$ ) a los diferentes gases estudiados es el siguiente:  $P_{He} > P_{CO_2} > P_{O_2} > P_{N_2} > P_{CH_4}$  y está relacionado con el diámetro cinético de cada uno de los gases (ver Tabla 3.6).

Tabla 3.7 Permeabilidades de las poliimidas con diferentes gases a 35°C y 2 atm

Poliimida	Permeabilidad (Barrer)				
	He	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
PI BTD-HFA	274	213	42	10	7.1
PI BTD-FND	61	48	8.6	1.7	1.7
PI BTD-BAPHF	51	30	6.2	1.6	1.5

Se observó que las permeabilidades de las membranas fueron decreciendo en el siguiente orden PI BTD-HFA (5.71Å) > PI BTD-FND (5.68Å) > PI BTD-BAPHF (5.63Å). La PI BTD-HFA es la poliimida que presenta mayor permeabilidad, debido a la presencia de grupos voluminosos -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en su estructura, los cuales ayudan a que tengan un mayor espacio entre cadenas (d-spacing). Las disminuciones de los coeficientes de permeabilidad de las poliimidas concuerdan con el decremento de las distancias interplanares (d), la cuales se muestran en paréntesis y estos resultados son consistentes con lo mencionado en la sección de difracción de rayos X, que dice que, a mayor distancia entre cadenas, habrá mayor permeabilidad en la membrana.

Por otra parte, se esperaría que la PI BTD-BAPHF presentara una mejor permeabilidad, ya que en su cadena principal contiene grupos voluminosos -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, y grupos conectores éter (C-O-C), los cuales evitan el empaquetamiento y además dan flexibilidad a la cadena respectivamente, sin embargo, es 7 veces menos permeable comparada con la PI BTD-HFA. En este caso, las propiedades de transporte se ven influenciadas por el efecto que los grupos conectores (C-O-C), que aumentan el movimiento torsional dentro de la cadena y el empaquetamiento entre cadena de este polímero [66], provocando que la cantidad de gas que pasa a través de la membrana no sea el esperado.

En el caso de la PI BTD-FND, que solo tiene anillos aromáticos en su cadena principal, los cuales le proporcionan rigidez a la estructura del polímero, presentan valores de permeabilidad intermedios.

### 3.10.2 Coeficiente de Difusión y Coeficiente de Solubilidad

El coeficiente de difusión aparente ( $D$ ) y la selectividad por difusión o “movilidad selectiva” se obtuvieron por el método de “time lag” o tiempo de retraso para las poliimidas basadas en BTDA a 2 atm de presión y a 35 °C, estos datos son mostrados en la tabla 3.8 observando que en las tres poliimida el coeficiente de difusión decrece de igual manera en el siguiente orden:  $D_{O_2} > D_{CO_2} > D_{N_2} > D_{CH_4}$ .

El proceso de difusión nos indica la movilidad de las moléculas del gas penetrante dentro de la membrana, y generalmente al incrementar el tamaño de la molécula penetrante el coeficiente de difusión se ve disminuido. De acuerdo a la información obtenida el  $O_2$  es el que mejor se difunde, aunque se esperaría que la molécula de gas de  $CO_2$  presentara una mejor movilidad dentro de la membrana por tener un tamaño de molécula más pequeño que el oxígeno (ver tabla 3.6), esto es debido a que la forma de la molécula también influye en la difusión de los gases, y el  $CO_2$  al ser una molécula no esférica en su totalidad presenta una sección transversal pequeña; además el fuerte cuadrupolo que presenta que tiende a formar interacciones que hacen que decrezca su difusión [63].

Tabla 3.8 Coeficiente de difusión aparente y selectividad por difusión a 35 °C y 2atm

Poliimida	Coeficiente de Difusión ( $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ )				$D_A/D_B$		
	$CO_2$	$O_2$	$N_2$	$CH_4$	$O_2/N_2$	$CO_2/CH_4$	$N_2/CH_4$
<b>PI BTDA-HFA</b>	10.20	38.91	8.79	1.96	4.42	5.20	4.48
<b>PI BTDA-FND</b>	1.98	4.83	0.62	0.25	7.79	7.92	2.48
<b>PI BTDA-BAPHF</b>	1.69	5.50	0.25	0.08	22	21.13	3.13

La selectividad por difusión ( $D_A/D_B$ ), nos da una idea más clara de la movilidad de los gases penetrantes con respecto a otro gas dentro de la membrana y los valores obtenidos para los pares de gas  $O_2/N_2$ ,  $CO_2/CH_4$  y  $N_2/CH_4$ , se encuentran reportados en la tabla 3.8. Estos datos nos indican que la PI BTDA-BAPHF en el caso de los pares de gas  $O_2/N_2$ ,  $CO_2/CH_4$ , presenta una mayor difusión que la que presentan las PI BTDA-HFA y PI BTDA-FND. En el caso del par de gas  $N_2/CH_4$ , las selectividades por difusión son parecidas en las tres poliimidas.

Los datos de movilidad selectiva para el par de gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, en las tres poliimidas nos muestran que el dióxido de carbono tiene una mejor movilidad dentro de la membrana con respecto al metano, lo que es de esperar debido a que el CO<sub>2</sub> es una molécula más pequeña que el CH<sub>4</sub>. Lo que nos indica que tengamos una buena selectividad ideal en este par de gas.

El coeficiente de solubilidad aparente (S), es calculado de acuerdo a la ecuación 2.8, que es la relación entre el coeficiente de permeabilidad y el coeficiente de difusión, determinados experimentalmente. El coeficiente de solubilidad para las PI BTD-HFA Y PI BTD-FND siguieron la siguiente tendencia:  $S_{CO_2} > S_{CH_4} > S_{O_2} \approx S_{N_2}$ , este comportamiento es consistente con la condensabilidad decreciente de los gases penetrante, mientras que para la PI BTD-BAPHF:  $S_{app CH_4} > S_{app CO_2} > S_{app N_2} > S_{app O_2}$ , los valores de S no siguen un comportamiento de acuerdo a la condensabilidad.

Aunque el coeficiente solubilidad depende en gran parte de la interacción gas – polímero, está también se puede ver influenciada por la fracción de volumen libre (FVL) ya que es un indicativo de que tan abierta se encuentran las cadenas poliméricas, lo que nos explica que en el caso del coeficiente de solubilidad la PI BTD-BAPHF, con una FVL= 0.1432 (ver tabla 3.4), haya presentado una mayor solubilidad de los gases penetrantes.

Estos datos de solubilidad también nos indican que las altas permeabilidades de los penetrante en la membrana PI BTD-HFA, son debidas a los coeficientes de difusión.

Tabla 3.9 Coeficiente de solubilidad aparente y selectividad debida a la solubilidad a 35 °C y 2 atm

Poliimida	Coeficiente de Solubilidad (10 <sup>-2</sup> cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> cm Hg)				S <sub>A</sub> /S <sub>B</sub>		
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
<b>PI BTD-HFA</b>	20.87	3.63	1.08	1.13	0.95	5.75	0.31
<b>PI BTD-FND</b>	24.09	6.62	1.79	2.80	0.64	3.64	0.42
<b>PI BTD-BAPHF</b>	17.86	19.95	1.13	6.32	0.18	0.90	0.31

En la tabla 3.9 se muestran los datos correspondientes a la selectividad por solubilidad (S<sub>A</sub>/S<sub>B</sub>), estos muestran los pares de gases O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> la influencia de la

solubilidad en la capacidad de separación es pequeña o tiende a disminuirla debido a que es fraccionaria particularmente en la PI BT-D-BAPHF. La mezcla del par de gases CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> tiene una mejor separación por solubilidad con la poliiimida PI BT-D-HFA, seguido de la PI BT-D-FND y por último la PI BT-D-BAPHF.

### 3.10.3 Factor de selectividad ideal

Otra característica importante en el estudio de membranas para la separación de gases es la selectividad ideal que es definida por  $\alpha_{A/B}$ , y descrita en la sección 1.12. La tabla 3.7 muestra la selectividad ideal ( $\alpha_{A/B} = P_A/P_B$ ) para los pares de gases O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. De estos resultados se puede ver que la PI BT-D-BAPHF es la poliiimida con más baja selectividad y las PI BT-D-HFA y PI BT-D-FND tienen valores de selectividad altos. Los datos de selectividad para estas poliiimidias no tienen una tendencia regular, pero de los datos encontrados, se puede ver que, para los pares de gases usados, la PI BT-D-FND tiene una permeabilidad razonablemente alta y una alta selectividad, obtenido un equilibrio entre ambos factores. De igual forma la PI BT-D-HFA.

Tabla 3.10 Selectividad ideal para diferentes pares de gases en poliiimidias basadas en BT-D a 35 °C y 2 atm

Poliimida	Selectividad Ideal		
	$\alpha_{O_2/N_2}$	$\alpha_{CO_2/CH_4}$	$\alpha_{CO_2/N_2}$
PI BT-D-HFA	4.22	29.95	21.43
PI BT-D-FND	4.98	28.50	27.47
PI BT-D-BAPHF	3.94	20.02	19.18

De los datos de la sección anterior podemos deducir que la selectividad ideal de las membranas a partir de HFA y FND a los diferentes pares de gases se ven favorecidas principalmente por el coeficiente de difusión, por otra parte, para membrana a partir de BAPHF, la selectividad ideal está gobernada por el coeficiente de solubilidad, como se puede corroborar en las tablas 3.8 y 3.9, teniendo bajas permeabilidades y altas selectividades.

En particular para el par de gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, se puede ver que la PI BT-D-HFA, permite una buena movilidad y solubilidad del CO<sub>2</sub> dentro de la membrana, dando como resultado una alta permeabilidad, y una razonable selectividad con respecto al CH<sub>4</sub>,

### 3.10.4 Límite superior (Upper Bond)

El análisis del factor de separación ideal frente a los datos de coeficiente de permeabilidad, se presenta en una gráfica utilizando la siguiente ecuación:  $P_i = k\alpha_{ij}^n$ .

Donde:

$P_i$ : Es la permeabilidad del gas más permeable.

$k$  y  $n$ : Estos valores son calculados para la relación lineal del límite superior, y son encontrados en los artículos publicados por Robeson en 1991 y 2008.

$\alpha_{ij}$ : Factor de separación  $P_i/P_j$

En la figura 3.9, se muestran las gráficas de permeabilidad contra selectividad para los gases  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  y  $\text{O}_2/\text{N}_2$ , tomando como referencia el límite superior propuestos por Robeson en 2008. Para el par de gases  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , la PI BT-D-HFA, es la que más se acerca a este límite superior, presentando una alta permeabilidad y alta selectividad, En el caso de las PI BT-D-BAPHF Y PI BT-D -FND para  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , tienen permeabilidades altas y bajas selectividades para este par de gases.

Otra área de emergente importancia de estudio podría ser la re-captura del  $\text{CO}_2$  de los procesos industriales, por lo que la separación ideal del par de gas  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ , también son analizados, encontrando que de esta serie de polimidas la PI BT-D-FND tiene buena permeabilidad del  $\text{CO}_2$  con respecto al  $\text{N}_2$ .

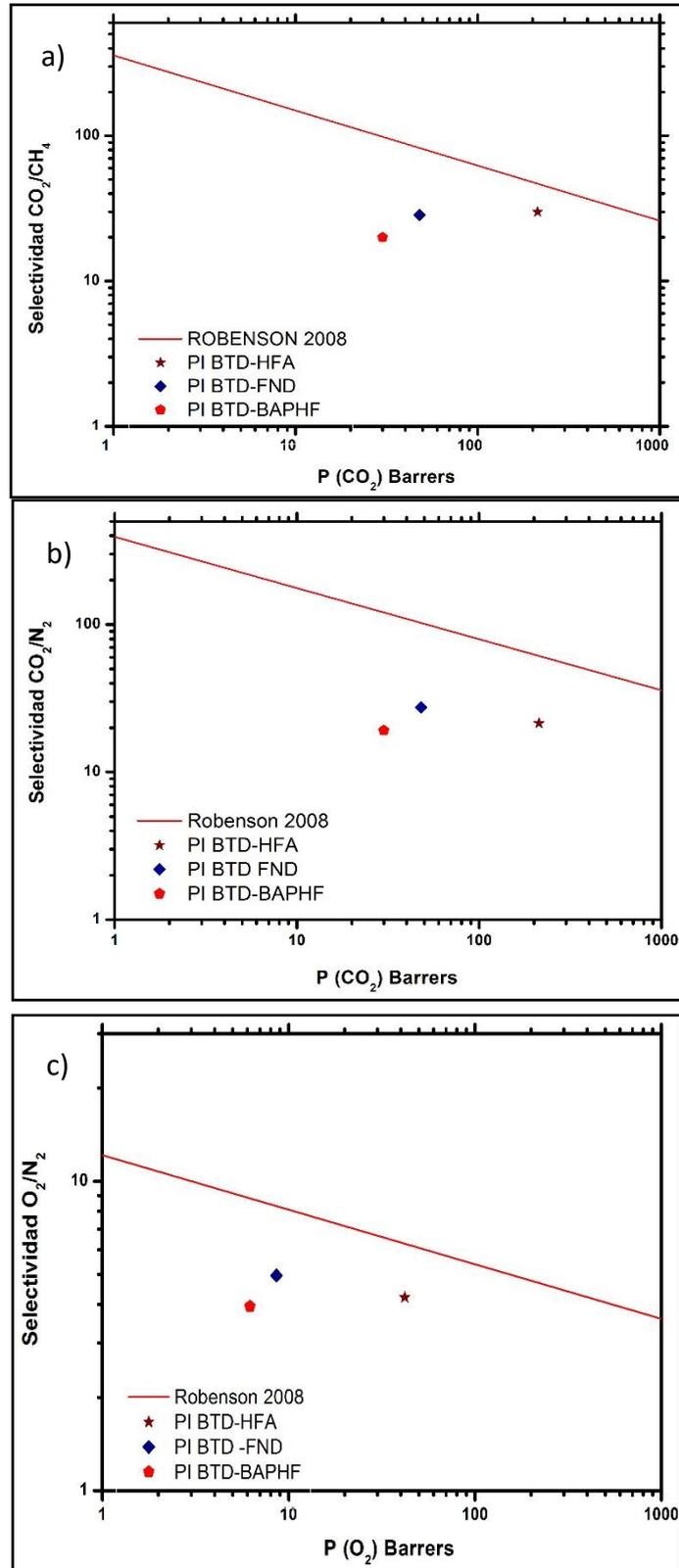


Figura 3.9 a) CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, b) CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y c) O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>; límite superior para las poliimidias

## CONCLUSIONES

Se lograron sintetizar tres poliimidas, a partir de un dianhídrido biciclo BTB con tres diaminas (HFA, FND y BAPHF) con arreglos estructurales diferentes, observando que las variaciones en las estructuras afectan las propiedades finales de los polímeros obtenidos. Estas poliimidas presentan una limitada solubilidad ante los solventes orgánicos, a pesar de tener valores de temperatura de transición vítrea altos. Al menos un enlace flexible en una diamina es necesario para hacer a las poliimidas de BTB mas solubles. Por otra parte, los grupos aromáticos presentes en las tres poliimidas, les proporcionaron una alta estabilidad térmica, comenzado su temperatura de descomposición a partir de 400 °C.

Los resultados de las mediciones de las propiedades de transporte nos dejan en claro que la relación del espacio entre cadenas y los coeficientes de permeabilidad y difusión están fuertemente relacionados, al encontrar que, a mayor espacio entre cadenas, hay una mayor permeabilidad y mejor movilidad de los permeantes dentro de la membrana. Aunque la fracción de volumen libre también se puede correlacionar con el coeficiente de permeabilidad en nuestro estudio se observó que este factor no fue determinante para mejorar esta propiedad de transporte como era de esperarse.

El factor de selectividad es estas poliimidas a partir del BTB, a pesar de no superar el límite superior de Robeson, tienen buenas permeabilidades y razonables selectividades. Siendo la PI BTB-HFA la membrana que mostro mejor resultado de selectividad ideal con respecto al par de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

## RECOMENDACIONES

1. Para un trabajo futuro se recomienda, hacer una simulación de estas poliimididas, para estimar su volumen libre y hacer la comparación con los datos experimentales. Así como realizar pruebas mecánicas, para conocer su resistencia a ante fuerzas de tensión.
2. Realizar pruebas de transporte de gases a diferentes presiones y temperaturas, para observar su comportamiento, ya que las membranas poliméricas son afectadas por estos dos factores, y de igual forma ver el comportamiento de estas poliimididas por la plastificación del CO<sub>2</sub>.
3. También se recomienda hacer pruebas de permeabilidad en un cámara de mezcla de gases, en especial del CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Mirjafari; K. Asghari; N. Mahinpey, Investigating the application of enzyme carbonic anhydrase for CO<sub>2</sub> sequestration purposes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 921–926. 2007
- [2] R. Carapellucci; L. Giordano; M. Vaccarelli, Study of a Natural Gas Combined Cycle with Multi-Stage Membrane Systems for CO<sub>2</sub> Post-Combustion Capture, *Ener. Proce.* 81, 412 – 421. 2015
- [3] J. A. Swisher; A. S. Bhowan; Analysis and optimal design of membrane-based CO<sub>2</sub> capture processes for coal and natural gas-derived flue gas, *Ener. Pro.* 63, 225 – 234, 2014
- [4] C. E. Powell; G. G. Qiao, Polymeric CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases, *J. Membr. Sci.* 279, 1–49, 2006
- [5] J. Huang; J. Zou; W. S. Winston Ho, Carbon Dioxide Capture Using a CO<sub>2</sub>-Selective Facilitated Transport Membrane, *Eng. Chem. Res.* 47, 1261-1267, 2008.
- [6] A. Voleno; M. C. Romano; D. M. Turi; P. Chiesa; M. T. Ho, D. E. Wiley; Post-combustion CO<sub>2</sub> capture from natural gas combined cycles by solvent supported membranes, *Ener. Pro.* 63, 7389 – 7397. 2014
- [7] P. R. Pérez; J. M. Martínez, Ingeniería de gas natural, características y comportamiento de los hidrocarburos. Ing. Consultores, Venezuela.
- [8] J.K. Adewolea; A.L. Ahmada; S. Ismaila; C.P. Leoa, Current challenges in membrane separation of CO<sub>2</sub> from natural gas: A review. In. *J. Greenhouse Gas Control*, 17, 46–65, 2013.
- [9] Recuperado el 6 de agosto de 2015, de [http:// www.pdvsa.com /PESP/ Pages\\_pespe /aspectostecnicos /gasnatural/queeselgas.html](http://www.pdvsa.com/PESP/Pages_pespe/aspectostecnicos/gasnatural/queeselgas.html).
- [10] Recuperado del 1 de mayo de 2016, [http://industria-petrolera.lacomunidadpetrolera .com/2007/11/clasificacin-de-los-yacimientos-de-gas.html](http://industria-petrolera.lacomunidadpetrolera.com/2007/11/clasificacin-de-los-yacimientos-de-gas.html)
- [11] Manual de operación. Endulzadoras de Gas. Pemex gas y petroquímica básica, 2009.
- [12] J. G. Speight, Handbook of petroleum product analysis, 57-58. 2002
- [13] J. L. Ortiz; Potencial del gas natural en México, Universidad Autónoma de México (UNAM), México, 96-101, 2014.

- [14] K. Michalsen; H. S. Nævdal, Fundamentals of natural gas processing - hydrocarbon dew point meter modelling. Norwegian University of Science and Technology. Department of Energy and Process Engineering. Junio 2004.
- [15] M. Wang; D. Yang; Z. Wang; J. Wang; S. Wang, Effects of pressure and temperature on fixed-site carrier membrane for CO<sub>2</sub> separation from natural gas. Higher Education Press and Springer-Verlag. 127-132. 2011.
- [16] M. Porter, Handbook of industrial membrane technology. Noyes publications, 1,559. 1990
- [17] M. Mulder, Basic principles of membrane technology. Kluwer Academic Publ., Dordrecht. 1991.
- [18] K. W. Boddeker, Liquid Separations with Membranes. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 5-7. 2008.
- [19] M. Dinari; H. Ahmadizadegan; P. Asadi, Fabrication and characterization of novel highly transparent and organo-soluble poly (ether imide)s thin film for gas separation. The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique. 2015.
- [20] J. Wilcox; Nitrogen-Permeable membranes and uses thereof. U.S. Patent /0182797, Stanford University, Stanford, CA. 2011
- [21] J. Wilcox, Carbon capture, Stanford University, Stanford, CA. 5, 2012
- [22] P. M. Budd; N. B. McKeown, Highly permeable polymers for gas separation membranes. The Royal Society of Chemistry. 2010.
- [23] F. Yang.; Y. Li; T. Ma; Q. Bu y S. Zhang; "Synthesis and characterization of fluorinated polyimides derived from novel unsymmetrical diamines". J. of Fluorine Chem. 767–775. 2010.
- [24] Y. Guan; D. Wang; G. Song; G. Dang; C. Chen; H. Zhou y X. Zhao, Novel soluble polyimides derived from 2,20-bis [4-(5-amino-2- pyrid noxy) phenyl] hexafluoropropane: Preparation, characterization, and optical, dielectric properties. Polym. 55, 3634-364, 2014.
- [25] M. L. Cecopieri-Gómez; J. Palacios-Alquisira; J. M. Domínguez, On the limits of gas separation in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> binary mixtures using polyimide membranes, J. Membr. Sci. 293, 53–65, 2007.
- [26] A. Hajipour; F. Rafiee; G. Azizi, Polyimides: Synthesis Properties, Characterization and Applications. Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics, 211-288.
- [27] F. Fieser, L.; M. Fieser; Química Orgánica Funcional, 9, 154, 1981.

- [28] T. R. Morrison; N. R. Boyd; Química Orgánica, V Edición. New York University.
- [29] C. Aguilar L.; A. L. Pérez M.; D. Guzmán L.; D. Likhatchev; L. Alexandrova; Polyimides Based on 4-4 Diaminotriphenylmethane (DA-TPM).
- [30] S. S. Kothawade; M. P. Kulkarni; U. K. Kharul; A. S. Patil; S. P. Vernekar; Synthesis, Characterization, and Gas Permeability of Aromatic Polyimides Containing Pendant Phenoxy Group, *J. Appli. Polym. Sci.* 3881–3889. 2008.
- [31] C. E. Scroog, Polyimide, *Macromolecular Reviews*, 11, 161-208. 1976.
- [32] C. E. Scroog; Polyimide, *Prog. Polym. Sci.* 16, 561-694, 1991.
- [33] V. I. Farr V, Synthesis and characterization of novel polyimide gas separation membrane material systems, Virginia Polytechnic Institute and State University. 1999.
- [34] H. B. Zheng, Synthesis and properties of novel polyimides, Department of Chemistry Carleton University, Ottawa, Ontario, Canada. 2001.
- [35] K. Vanherck; G. Koeckelberghs; F. J. Vankelecom, Crosslinking polyimides for membrane applications: A review, *Progress in Polymer Science*, 38, 2013.
- [36] Chapter 1 Polyimides: chemistry & structure-property relationships – literature review.
- [37] F. Hasanain, Synthesis and Characterization of Functional and High Performance Polyimides, Department of Chemistry Carleton University, Ottawa, Ontario, Canada. 11, 2008.
- [38] H. Beyer; W. Water; Manual de química orgánica, Ed. Reverté. 19, 1987.
- [39] L. O. Smith; S. J. Cristol, Química Orgánica, Ed. Reverté, 1, 613-614.
- [40] M. Ghaemy; R. Alizadeh, Synthesis of soluble and thermally stable polyimides from unsymmetrical diamine containing 2,4,5-triaryl imidazole pendent group, *Euro. Polym. J.* 45, 1681–1688. 2009.
- [41] C. Bas; C. Tamagna; T. Pascal; N. D. Alberona; On the Dynamic Mechanical Behavior of Polyimides Based on Aromatic and Alicyclic Dianhydrides; *Polym. Eng. and Sci.* 43, 344-355 .2003.
- [42] M. Ghaemy; R. Alizadeh; F. Hashemi N. Synthesis, Characterization, Thermal and Optical Properties of Soluble Polyimides Derived from an Unsymmetrical Diamine, *J. Appli. Polym. Sci.* 118, 3407–3415. 2010.
- [43] A. I. Barzic; I. Stoica; D. Popovici; S. Vlad; V. Cozan; C. Hulubei, An insight on the effect of rubbing textile fiber on morphology of some semi-alicyclic polyimides for liquid crystal orientation, *Polym. Bull.* 70, 1553–1574, 2013.

- [44] S. Itamura; M. Yamada; S. Tamura; T. Matsumoto; T. Kurosaki, Soluble Polyimides with Polyalicyclic Structure, Polyimides from Bicyclo [2.2.2] oct-7-ene-2-exo,3-exo,5-exo-6-exo-tetracarboxylic 2,3:5,6-Dianhydrides, *Macromolecules*, 26, 3490-3493. 1993.
- [45] L. Zhai; S. Yang; L. Fan, Preparation and characterization of highly transparent and colorless semi-aromatic polyimide films derived from alicyclic dianhydride and aromatic diamines, *Polym.* 53, 3529-3539, 2012.
- [46] A. Suzuki; N. Hojo, Preparation and Properties of Polyimides from Bicyclo [2.2.2] oct-7-ene-2,3:5,6-tetracarboxylic Dianhydride and Various Diamines, *Chem. Soc. Japan*, 5, 749-453, 1980.
- [47] T. Matsumoto; T. Kurosaki, Soluble and Colorless Polyimides from Bicyclo [2.2.2] octane-2,3,5,6-tetracarboxylic 2,3:5,6-Dianhydrides, *Macromolecules*, 30, 993-1000, 1997.
- [48] C. Bas; R. Mercier; J. Sanchez M; S. Neyertz; N. D. Albereola, E. Pinel, Copolyimides Containing Alicyclic and Fluorinated Groups: Solubility and Gas Separation Properties, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 43, 2413–2426. 2005
- [49] J.G. Wijmans; R.W. Baker, The solution-diffusion model: a review. *J. Membr. Sci.* 107, 1-21. 1995.
- [50] A. F. Ismail; D. Rana; T. Matsuura; H. C. Foley, Carbon based membranes for separation processes, New York, 7-9, 2011.
- [51] A. Fauzi I.; K. C. Khulbe; T. Matsuura, Gas Separation Membranes, *Polymeric and Inorganic*. Springer, 19-20, 2015.
- [52] T. Nakagawa; T. Nishimura; A. Higuchi, Morphology and gas permeability in copolyimides containing polydimethylsiloxane block, *J. Membr. Sci.* 206, 49–163. 2002.
- [53] J.L. Santiago G., Síntesis, caracterización y propiedades de transporte de gases de copolieteramidas, Tesis de doctorado, Centro de Investigación Científica de Yucatán, Mérida, Yucatán, 2010.
- [54] P. Tremblay; M. M. Savard; J. Vermette, Gas permeability, diffusivity and solubility of nitrogen, helium, methane, carbon dioxide and formaldehyde in dense polymeric membranes using a new on-line permeation apparatus, *J. Membr. Sci.* 282, 245–256. 2006.
- [55] B. Flaconèche; J. Martin; M.H. Klopffer, Transport properties of gases in polymers: experimental methods. *Oil & gas science and technology*, 56, 245-259, 2001.

- [56] M.I. de los D., Loría, B., Síntesis, caracterización y medición de las propiedades de transporte, de películas de copoliésteres aromáticos. Tesis de maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán, Mérida, Yucatán, 2004.
- [57] D. F. Sanders; Z. P. Smith; R. Guo; Li. M. Robeson; J. E. McGrath; D. R. Paul; B. D. Freeman, Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review, *Polym.* 54, 4729-4761. 2013.
- [58] L.M. Robeson, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *J. Membr. Sci.* 62, 165 – 185, 1991.
- [59] L.M. Robeson, The Upper Bound revisited. *J. Membr. Sci.* 320, 390-400. 2008.
- [60] J. de la Cierva, Ciencia y tecnología de los materiales poliméricos, Instituto de Ciencia y Tecnología de polímeros, Madrid, 1, 495, 2004.
- [61] Byomg-wa Chun, Preparation and characterization of organic-soluble optically transparent polyimides from alicyclic dianhydride, bicyclo [ 2.2.2 ] -oct- 7- en e-2,3,5,6- tetracarboxylic dianhydride. *Polym.* 35, 1994.
- [62] Y. C. Wang; S. H. Huang; C. C. Huc; C. L. Li; K. R. Lee; D. J. Liaw; D. Y. Lai, Sorption and transport properties of gases in aromatic polyimide membranes. *J. Membr. Sci.* 248, 15–25. 2005.
- [63] S. A. Stern; Y. Liu; W. A. Feld; Structure/Permeability relationship of polyimides with branched or extended diamine moieties, *J. Polym. Sci. Part: Polym. Phys.* 31, 939-951. 1993.
- [64] Y. Yampolskii; I. Pinnau; B. D. Freeman, Material Science of Membranes, for Gas and Vapor Separation. John Wiley & sons Ltd. England, 31-35.
- [65] T. Matsumoto; Kurosaki, Soluble Polyimides with Polyalicyclic Structure. 4. Colorless Polyimides from Bicyclo[2.2.1] heptane-2-end0,3-endo,S-exo,- 6-exo-tetracarboxylic 2,3:6,6-Dianhydride. American Chemical Society, 1995.
- [66] C. Hulubei; C. D. Vlad; I. Stoica; D. Popovici; G. Lisa; S. L. Nica; A. I. Barzic, New polyimide-based porous crosslinked beads by suspension polymerization: physical and chemical factors affecting their morphology. *J. Polym. Res.* 514, 2-16, 2014
- [67] Y. Hirayama; T. Yoshinaga; Y. Kusuki; K. Ninomiya; T. Sakakibara; T. Tamari; Relation of gas permeability with structure of aromatic polyimides I. *Journal of Membrane Science.* 111, 169-182, 1996
- [68] S. A. Stern; Y. Liu; W. A. Feld, Structure/ Permeability Relationships of Polyimides with Branched or Extended Diamine Moieties. *J. Polym. Sci.: Part B Polym. Phys.* 31, 939-951, 1993.

- [69] E. R. Hesema; M. H. V. Mulder; C. A. Smolders, On the Mechanism of Gas Transport in Rigid Polymer Membranes, *J. Appli. Polym. Sci.* 49, 2081-2090, 1993.
- [70] A. Shimazu; T. Miyazaki; Kenichi Ikeda, Interpretation of d-spacing determined by wide angle X-ray scattering in 6FDA-based polyimide by molecular modeling, *J. Membr. Sci.* 166, 113–118, 2000.
- [71] R. L. Miller; R. F. Boyer, Regularities in X-Ray Scattering Patterns From Amorphous Polymers, *J. of Polym. Sci.: Polym. Phy.* 22, 2042-2050, 1984.
- [72] M.R. Coleman, W.J. Koros. Isomeric polyimides base don fluorinated dianhydrides and diamunes for gas separation aplications, *J. Membr. Sci.* 50, 285-297, 1990.
- [73] T.H. Kim, W.J. Koros, G.R. Husk, K.C. O`brien. Relationship between gas separations properties and chemical structure in a series of aromatic polyimides, *J. Membr. Sci.* 37, 45-62, 1988.
- [74] S. Huang; Ch. Hu; K. Lee; D. Liaw; J. Lai; Gas separation properties of aromatic poly(amide-imide) membranes, *European Polym. J.* 42, 140–148, 2006.
- [75] E. Pretsch; P. Bühlmann; M. Badertscher; *Structure Determination of Organi Compounds*, Springer.
- [76] R. Wang; Ch. Cao; Tai-Sh. Chung; A critical review on diffusivity and the characterization of diffusivity of 6FDA–6FpDA polyimide membranes for gas separation, *J. Membr. Sci.* 198, 259–271, 2002, 1996.
- [77] Z. Sun; L. Dong; Y. Zhuang, L. Cao; M. Ding; Z. Feng; Beta relaxation in polyimides, *Polym.* 33, 4728-4731, 1992.
- [78] F. Li; J. J. Ge; P. S. Honigfort; S. Fang; J. Ch. Chen; F. W. Harris; S. Z. D. Chen, Dianhydride architectural effects on the relaxations behaviors and termal and optical properties of órgano-soluble aromatic polyimide films, *Polym.* 40, 4987-5002, 1999.
- [79] A. F. M. Barton, *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesive Parame-ters*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1983.
- [80] J. C. Kotz; P. M. Treichel; G. C. Weaver, *Química y reactividad química*, Ed.; Thomson, 2005, Vol. 6, 515.