



Ciencia y Tecnología

Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

**“SÍNTESIS DE BIOPOLIAMIDAS: PROPIEDADES
FISICOQUÍMICAS Y SEPARACIÓN DE GASES”**

Tesis que presenta

ERIK ALEJANDRO UC FERNÁNDEZ

En opción al título de

DOCTORADO EN MATERIALES POLIMÉRICOS

Mérida, Yucatán, México, 2025

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en las secciones de: Materiales y Métodos, Resultados y Discusión de este documento, proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que, a razón de lo anterior, y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley Federal de Protección a la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y se regirán, en todo caso, por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley Federal de Protección a la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Firma:



Nombre: Erik Alejandro Uc Fernández

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



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Erik Alejandro Uc Fernández titulado **Síntesis de biopoliamidas: propiedades fisicoquímicas y separación de gases**, fue realizado en la Unidad de Materiales, en la línea de investigación de materiales para aplicaciones especializadas, en el laboratorio de membranas del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección de la Dra. María Ortencia González Díaz, perteneciente al Programa de Posgrado en Materiales poliméricos de este Centro y la codirección del Dr. Alejandro Ávila Ortega de la Universidad Autónoma de Yucatán.

Atentamente



Dr. José Luis Hernández-Stefanoni
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 17 de junio de 2025

AGRADECIMIENTOS

Al centro de Investigación Científica de Yucatán A.C. (CICY), por permitirme realizar mis estudios de posgrado en la Unidad de Materiales Poliméricos, en específico en el laboratorio de membranas.

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología ahora conocido como SECIHTI por el financiamiento de la beca otorgada No. 928605 para realizar mis estudios de posgrado.

A la Dra. María Ortencia González Díaz por todos estos años de formación profesional, enseñanza y tiempo y al codirector Dr. Alejandro Ávila Ortega por brindarme su ayuda durante todo el trabajo, dándome los mejores consejos y los nuevos aprendizajes.

Al comité de revisión, el Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega, Dr. Carlos Rolando Ríos Soberanis, Dr. Humberto Vázquez Torres y al Dr. Enoc Cetina Mancilla por su tiempo para la revisión y corrección de la tesis.

A los técnicos M.C María Isabel de los Dolores Loría Bastarrachea y la Dra. Rita Sulub Sulub por su apoyo en algunas actividades realizadas en el laboratorio de membranas, al Q.I Santiago Duarte Aranda por su apoyo técnico en el análisis en SEM

A mis amigos del laboratorio, Paulina, Mónica, Stephania, Mauricio, Marcial, Jesús, por el apoyo y consejos en el laboratorio.

A mi esposa Jhoselin, por siempre animarme a seguir trabajando, que a pesar de sentirme muy cansado y estresado, siempre me animaba a dar lo mejor de mí, fuiste mi pilar durante todo este tiempo.

A todos los que de una u otra forma hicieron posible la realización del trabajo.

Gracias.

INDICE GENERAL

RESUMEN.....	1
ABSTRACT	2
CAPÍTULO 1.....	3
1. INTRODUCCIÓN.....	3
2. JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA	5
3. ANTECEDENTES.....	6
3.1 Definición de membrana.....	6
3.2 Clasificación de las membranas	6
3.3 Funcionamiento de la membrana para la separación de gases	7
3.4 Membranas aplicadas en la separación de gases a nivel industrial	9
3.5 Preparación de membranas a partir de polímeros derivados del petróleo.	10
3.6 Poliamidas aromáticas	11
3.7 Uso de poliamidas para aplicación en la separación de gases.....	13
3.8 Ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA)	14
4. HIPÓTESIS.....	17
5. OBJETIVO GENERAL	17
5.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
CAPÍTULO 2.....	18
6. METODOLOGÍA.....	18
6.1 Síntesis de las homopoliamidas y copoliamidas	19
6.1.1 Síntesis de las homopoliamidas:	19
6.1.1.1 Preparación del sistema usado para la síntesis de las homopoliamidas y copoliamidas	20
6.1.1.2 Síntesis del poli(trimetilfenilen furanoamida) (PTFA)	20
6.1.1.3 Síntesis de poli(hexafluoroisopropiliden-bisfenilen furanoamida) (PHFA)	21
6.1.1.4 Síntesis de poli(metilen-bisdimetilfenilen furanoamida) (PMBD).....	21

6.1.1.5 Síntesis de poli(dihidro-etanoantracenilen furanoamida) (PDED)	21
6.1.2 Síntesis de las copoliamidas:	22
6.1.2.1 Síntesis del poli(trimetilfenilen hexafluoroisopropilidenbenzamida-co-furanoamida) (co-PTFA).....	23
6.1.2.2 Síntesis del poli(hexafluoroisopropiliden-bisfenilen hexafluoroisopropilidenbenzamida-co-furanoamida) (co-PHFA).....	23
6.1.2.3 Síntesis del poli(metilen-bisdimetilfenilen hexafluoroisopropilidenbenzamida-co-furanoamida) (co-PMBD).....	23
6.1.2.4 Síntesis del poli (dihidro-etanoantracenilen hexafluoroisopropilidenbenzamida-co-furanoamida) (co-PDED)	23
6.2 Caracterización de las homopoliamidas y copoliamidas	24
6.2.1 Pruebas de solubilidad	24
6.2.2 Caracterización mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN ¹ H)....	24
6.2.3 Caracterización mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	24
6.2.4 Determinación de pesos moleculares	25
6.2.5 Viscosidad inherente	25
6.3 Elaboración y caracterización de las membranas.....	26
6.4 Pruebas de biodegradación con enzimas	27
6.5 Desempeño de las membranas en la separación de gases.....	28
CAPÍTULO 3.....	30
7. RESULTADOS	30
7.1 Síntesis de las homopoliamidas	30
7.2 Síntesis de las copoliamidas.....	31
7.3 Pruebas de solubilidad.....	32
7.4 Caracterización mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN ¹ H).....	33
7.5 Caracterización mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	39

7.6 Determinación del peso molecular (M_n) y polidispersidad (PD) mediante cromatografía por permeación en gel	43
7.7 Obtención de las membranas densas	45
7.8 Difracción de rayos X.....	45
7.9 Densidad y FVL de las poliamidas	47
7.10 Caracterización térmica de las membranas mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	48
7.11 Propiedades mecánicas	51
7.12 Propiedades de transporte de gases puros.....	51
7.12.1 Comparación con membranas previamente reportadas	53
7.13 Envejecimiento	56
7.14 Plastificación.....	57
7.15 Degradación enzimática.....	59
8. CONCLUSIONES	60
9. REFERENCIAS	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de las membranas poliméricas según su morfología

Figura 2. Representación del funcionamiento de separación de gases a través de una membrana, se observa cómo la mezcla de dos gases atraviesa la membrana obteniendo un solo gas.

Figura 3. Comportamiento de las membranas cuando son comparados con el límite superior de Robeson.

Figura 4. Poliamidas. A) Representación general de las aminas. B) Estructura de una poliamida correspondiente al Nylon 6,6.

Figura 5. Representación esquemática de la metodología experimental.

Figura 6. Esquema general de la síntesis de las homopoliamidas

Figura 7. Montaje del sistema utilizado para la síntesis de las homopoliamidas.

Figura 8. Esquema general de la síntesis de las copoliamidas

Figura 9. Preparación de las poliamidas para el análisis en FTIR. A) Trituración de la muestra. B) Fabricación de las pastillas. C) Análisis en FTIR.

Figura 10. Preparación del molde para la elaboración de las membranas poliméricas.

Figura 11. Obtención de las homopoliamidas obtenidas mediante la síntesis de policondensación directa. A) PTFA, B) PHFA, C) PMBD y D) PDED.

Figura 12. Obtención de las copoliamidas obtenidas mediante la síntesis de policondensación directa A) co-PTFA, B) co-PHFA, C) co-PMBD y D) co-PDED.

Figura 13. Espectro correspondiente a PTFA disuelto en DMSO-d₆.

Figura 14. Espectro correspondiente a PHFA disuelto en DMSO-d₆.

Figura 15. Espectro correspondiente a PDED disuelto en DMSO-d₆.

Figura 16. Espectro correspondiente a co-PTFA disuelto en DMSO-d₆.

Figura 17. Espectro correspondiente a co-PHFA disuelto en DMSO-d₆.

Figura 18. Espectro correspondiente a co-PMBD disuelto en DMSO-d₆.

Figura 19. Espectro correspondiente a co-PDED disuelto en DMSO-d₆.

Figura 20. Espectros correspondientes a la homopoliamida PTFA y la copoliamida co-PTFA mediante FTIR.

Figura 21. Espectros correspondientes a la homopoliamida PHFA y a copoliamida co-PHFA mediante FTIR.

Figura 22. Espectros correspondientes a la homopoliamida PMBD y a la copoliamida co-PMBD mediante FTIR.

Figura 23. Espectro correspondiente a la homopoliamida PDED y a la copoliamida co-PDED mediante FTIR.

Figura 24. Membranas densas obtenidas mediante evaporación lenta de disolvente. A) PHFA, B) co-PTFA, C) co-PHFA y D) co-PMBD.

Figura 25. Patrones de difracción de las membranas aplicadas para la separación de gases.

Figura 26. Espectro del análisis termogravimétrico (TGA) de las membranas obtenidas (PHFA, co-PTFA, co-PHFA y co-PMBD).

Figura 27. Estructuras químicas de HFA-TERT (Carrera-Figueiras *et al.*, 2005), DAIA-6F (Santiago-García *et al.*, 2015) y Matrimid 5218 (Guiver *et al.*, 2002) que contienen grupos CF_3 voluminosos, usados para la comparación (Tabla 11).

Figura 28. Selectividad H_2/CH_4 vs permeabilidad H_2 de PHFA, co-PHFA, co-PMBD y co-PTFA con otros polímeros.

Figura 29. Selectividad CO_2/CH_4 vs permeabilidad CO_2 de PHFA, co-PHFA, co-PMBD y co-PTFA con otros polímeros comerciales.

Figura 30. Comportamientos en la permeabilidad de las membranas PHFA, co-PHFA y co-PMBD a diferentes presiones.

Figura 31. Proceso de degradación de las membranas expuestas a enzima pancreática durante 30 días.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Uso de membranas de separación de gases en la industria (Pereira, 2006).

Tabla 2. Condiciones de reacción para la síntesis de las homopoliamidas derivadas de FDCA.

Tabla 3. Rendimientos obtenidos para las homopoliamidas.

Tabla 4. Rendimientos obtenidos para las copoliamidas

Tabla 5. Prueba de solubilidad de los polímeros obtenidos, parcialmente soluble ($\pm$), soluble al calentar (+), soluble a temperatura ambiente (++), no soluble (-), soluble en bromuro de litio ($\pm^*$).

Tabla 6. Valores de las masas moleculares (M_n) de las homopoliamidas y copoliamidas mediante GPC.

Tabla 7. Espaciamiento d , de las membranas para la separación de gases.

Tabla 8. Densidad y fracción de volumen libre (FVL) de las poliamidas obtenidas.

Tabla 9. T_g y T_{d10} de las membranas obtenidas.

Tabla 10. Propiedades mecánicas de las membranas PHFA, co-PHFA, co-PMBD y co-PTFA.

Tabla 11. Coeficientes de permeabilidad a los gases y selectividad ideal para las membranas obtenidas.

Tabla 12. Coeficientes de solubilidad para las membranas obtenidas.

RESUMEN

En los últimos años, el uso de biomasa como materia prima para la obtención de productos químicos ha despertado un creciente interés a nivel global. En este contexto, el ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) ha sido identificado como un monómero de alto potencial para la síntesis de diversos polímeros con aplicaciones industriales. En este estudio, se sintetizaron cuatro homopoliamidas y cuatro copoliamidas mediante policondensación directa entre FDCA y cuatro diaminas rígidas con grupos laterales voluminosos, como tetraciclo, $-\text{CH}_3$ y $-\text{C}(\text{CF}_3)$. Las semibio poliamidas obtenidas fueron caracterizadas mediante resonancia magnética nuclear de protón (^1H -RMN), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y cromatografía de permeación en gel (GPC).

Cuatro de estas poliamidas aromáticas demostraron capacidad para formar membranas transparentes y flexibles: una homopoliamida poli(hexafluoroisopropiliden-bisfenilen furanoamida) (PHFA) y tres copoliamidas: poli(trimetilfenilen hexafluoroisopropilidenbenzamida-co-furanoamida) (co-PTFA), poli(metilen-bisdimetilfenilen hexafluoroisopropilidenbenzamida-co-furanoamida) (co-PMBD) y poli(hexafluoroisopropiliden-bisfenilen hexafluoroisopropilidenbenzamida-co-furanoamida) (co-PHFA). Estas membranas exhibieron buena estabilidad térmica, con temperaturas de degradación superiores a $380\text{ }^\circ\text{C}$. Las temperaturas de transición vítrea (T_g) se ubicaron en un rango elevado, entre $281\text{ }^\circ\text{C}$ y $305\text{ }^\circ\text{C}$, lo que refleja una alta rigidez térmica y resistencia a la deformación a temperaturas elevadas.

Las copoliamidas presentaron una mayor fracción de volumen libre (FVL), lo que facilitó la difusión de gases y elevó la permeabilidad en comparación con la homopoliamida PHFA. En particular, la copoliamida co-PMBD presentó la mayor permeabilidad, con coeficientes destacados para CO_2 ($P = 26.9$ Barrer) y H_2 ($P = 69.8$ Barrer), y una selectividad H_2/CH_4 de 23.6. En general, todas las membranas derivadas de FDCA mostraron una permeabilidad superior, manteniendo niveles comparables de selectividad H_2/CH_4 y CO_2/CH_4 respecto a membranas comerciales como Matrimid y acetato de celulosa.

Tras 90 días de envejecimiento ambiental, las membranas conservaron su integridad estructural, con una disminución en la permeabilidad inferior al 30 % y sin evidencia de plastificación en el rango de presión de 2 a 10 bar. Además, luego de 30 días de exposición a degradación enzimática, se observaron cavidades y superficies irregulares, lo que sugiere cierto grado de biodegradabilidad de las membranas.

ABSTRACT

In recent years, the use of biomass as a raw material for the production of chemicals has attracted growing global interest. In this context, 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) has been identified as a high-potential monomer for the synthesis of several polymers with industrial applications. In this study, four semibio-based homopolyamides and four copolyamides were synthesized via direct polycondensation between FDCA and four rigid diamines bearing bulky side groups such as tetracyclic structures, $-\text{CH}_3$, and $-\text{C}(\text{CF}_3)$. The resulting polyamides were characterized by proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and gel permeation chromatography (GPC).

Four of the synthesized semibio aromatic polyamides demonstrated the ability to form transparent and flexible membranes: one homopolyamide, poly(hexafluoroisopropylidene-bisphenylene furaneamide) (PHFA), and three copolyamides: poly(trimethylphenylene hexafluoroisopropylidenebenzamide-co-furaneamide) (co-PTFA), poly(methylene-bisdimethylphenylene hexafluoroisopropylidenebenzamide-co-furaneamide) (co-PMBD), and poly(hexafluoroisopropylidene-bisphenylene hexafluoroisopropylidenebenzamide-co-furaneamide) (co-PHFA). These membranes exhibited good thermal stability, with degradation temperatures above 380°C . The glass transition temperatures (T_g) ranged from 281°C to 305°C , indicating high thermal rigidity and resistance to deformation at elevated temperatures.

The copolyamides showed a higher fractional free volume (FFV), which facilitated gas diffusion and enhanced permeability compared to the PHFA homopolymer. Notably, the co-PMBD copolyamide exhibited the highest gas permeability, with significant coefficients for CO_2 ($P = 26.9$ Barrer) and H_2 ($P = 69.8$ Barrer), and a selectivity of $\text{H}_2/\text{CH}_4 = 23.6$. Overall, all FDCA-based membranes demonstrated superior permeability while maintaining comparable H_2/CH_4 and CO_2/CH_4 selectivity levels to commercial membranes such as Matrimid and cellulose acetate.

After 90 days of ambient aging, the membranes retained their structural integrity, with less than 30 % loss in gas permeability and no signs of plasticization within the pressure range of 2 to 10 bar. Furthermore, after 30 days of enzymatic degradation, visible cavities and irregular surface textures were observed, suggesting a certain degree of membrane biodegradability.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

Las membranas poliméricas para separación de gases han surgido como alternativa atractiva a los métodos tradicionales de separación, gracias a su capacidad para reducir el consumo energético y disminuir las emisiones de CO₂ (Kertik *et al.*, 2020) (Sholl *et al.*, 2016). Estas ventajas no solo responden a una necesidad económica, sino también a una creciente preocupación ambiental y regulatoria que impulsa la búsqueda de tecnologías más sostenibles en la industria química y energética. Por ejemplo, la tecnología de separación por membranas puede utilizar hasta un 90% menos de energía que la destilación, lo que conlleva una considerable reducción de emisiones de CO₂ (Sholl *et al.*, 2016).

En este contexto, cientos de materiales tales como, polímeros de microporosidad intrínseca (PMI), polímeros térmicamente reordenados (TR), polímeros entrecruzados y membranas de malla molecular (MMM) han sido evaluados como materiales para separación de gases (Hu *et al.*, 2020). El incremento en el desempeño en la separación de gases de los polímeros altamente permeables como PMI o MMM conlleva además un aumento considerable en el costo del material. La búsqueda de materiales que mejoren simultáneamente la permeabilidad y la selectividad es clave para optimizar la eficiencia del proceso; sin embargo, estos avances suelen implicar un aumento significativo en los costos del material y mayores desafíos para su fabricación a escala industrial.

De entre los numerosos materiales desarrollados, menos de diez polímeros han logrado ser comercializados (González *et al.*, 2020), (González *et al.*, 2020), debido a la dificultad de alcanzar un equilibrio adecuado entre permeabilidad y selectividad, resistencia al envejecimiento y a la plastificación, así como viabilidad en términos de fabricación y costo. Las poliamidas aromáticas han sido ampliamente estudiadas en procesos de separación de gases debido a su destacada resistencia térmica y mecánica (Bera *et al.*, 2021). Sin embargo, las poliamidas presentan dificultades de procesabilidad y solubilidad debido a su alto nivel de empaquetamiento molecular y energía cohesiva ocasionado por la presencia de enlaces tipo puente de hidrógeno (Santiago-García *et al.*, 2017). Estas características limitan su aplicación industrial y requieren el desarrollo de nuevas estrategias para mejorar su manipulación sin sacrificar sus propiedades funcionales. Diversas estrategias han sido utilizadas para mejorar su procesabilidad y solubilidad, así como para mejorar algunas de sus propiedades para aplicaciones que requieren alta estabilidad térmica y mecánica. Estas estrategias incluyen la modificación de su estructura química, la introducción

de segmentos flexibles, la copolimerización y la incorporación de grupos pendientes voluminosos, entre otros (Bera *et al.*, 2021).

Por otro lado, el desarrollo sostenible, la creciente preocupación por el medio ambiente, la eliminación de desechos, así como el agotamiento de recursos no renovables, está impulsando el desarrollo de materiales macromoleculares alternativos a los productos químicos derivados del petróleo (Sousa *et al.*, 2012). La producción de materiales a partir de FDCA no solo contribuye a la reducción de la dependencia del petróleo, sino que también ofrece propiedades únicas derivadas de su estructura heterocíclica, como rigidez y resistencia química. Dentro de este contexto, el monómero ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) de origen biológico ha emergido como una alternativa para la obtención de biopoliamidas de alto rendimiento con aplicación en embalajes, textiles y recubrimientos (Sousa *et al.*, 2015). A la fecha, su uso se ha enfocado en la producción de poliésteres, en particular en la síntesis del polietileno furanodicarboxilato (PEF) para sustituir al polietileno tereftalato (PET) (Jiang *et al.*, 2020). Sin embargo, el diácido FDCA también es un monómero adecuado para la obtención de biopoliamidas y poliuretanos.

Con base en lo anterior, en este proyecto se sintetizaron una nueva serie de poliamidas a partir del ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) con diversas diaminas con grupos pendientes voluminosos como $^{-}\text{CF}_3$, grupos cardo y grupos *ter*-butilo que impiden el eficiente empaquetamiento molecular y disminuyen las interacciones de tipo puente de hidrógeno. Se estudiaron sus propiedades fisicoquímicas, su desempeño en la separación de gases puros, su resistencia al envejecimiento, así como su biodegradabilidad enzimática. Esta investigación pretende contribuir al desarrollo de membranas poliméricas sostenibles y de alto desempeño, combinando la innovación en síntesis con criterios de sustentabilidad ambiental y funcionalidad industrial.

2. JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA

Los métodos tradicionales de separación como la destilación, representan entre el 10-15% del consumo energético mundial (Sholl *et al.*, 2016). Sin embargo, encontrar alternativas a estos procesos resulta difícil, ya que las mezclas que deben separarse suelen contener moléculas complejas y una elevada cantidad de contaminantes. Los métodos de separación con base en membranas, que no requieren cambios de fase, podrían reducir la intensidad energética del proceso hasta en un factor de diez (en términos de energía utilizada por unidad de volumen o peso del producto) y disminuir las emisiones de carbono en una magnitud similar, en comparación con los métodos tradicionales.

Aunque en la literatura existen diversos reportes sobre el desarrollo de membranas para separación de gases a partir de materiales poliméricos derivados del petróleo, pocos materiales son capaces de superar la compensación permeabilidad/selectividad (Ito *et al.*, 2020) y la resistencia al envejecimiento.

En los últimos años, el empleo de la biomasa como materia prima para la obtención de productos químicos, con el fin de reemplazar los derivados del petróleo, ha generado un interés notable a nivel mundial. Se han obtenido diversos productos químicos derivados de la biomasa, como polisacáridos, aceites vegetales, terpenos y derivados del azúcar, como posibles monómeros para la química de polímeros. En este contexto, el presente trabajo de investigación propuso la síntesis de una serie de bio-poliámidas altamente aromáticas derivadas de ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), que funcionen como sustitutos de los polímeros aromáticos derivados de combustibles fósiles en la elaboración de membranas para separación de gases. Por ello, se seleccionaron monómeros que contienen segmentos rígidos y aromáticos, con grupos voluminosos, con el fin de reducir la formación de enlaces de hidrógeno e incrementar tanto la capacidad de separación de gases, como la resistencia al envejecimiento. Además, se investigó su capacidad de formar membranas, y su desempeño en la separación de gases.

3. ANTECEDENTES

3.1 Definición de membrana

Una membrana es una interface de sistema con espesor muy pequeño que separa dos fases macroscópicas (líquidos, gases o sólidos), actuando como una barrera selectiva que regula la transferencia de materia a través de ella (Ramírez, 2013). El uso de membranas en la vida diaria es muy común debido a sus aplicaciones en diferentes campos tecnológicos e industriales (tanques de oxígeno, agua potable, obtención de gases específicos, etc.). La importancia de estudiarlas radica en la permeación (cantidad de flujo que pasa a través de la membrana) y la selectividad (capacidad de la membrana para separar los componentes de una mezcla) que puedan tener, además, la composición y formas de sintetizarlas son otros parámetros que afectan directamente a las propiedades de la membrana.

La membrana, al actuar como barrera debe ser permselectiva, es decir, que el movimiento de las moléculas se encuentre restringido de una forma específica. Para el proceso de permselectividad de la barrera, las separaciones de los distintos componentes pueden provenir de la diferencia de tamaños, de cargas electrostáticas de las sustancias a separar, de la diferencia de solubilidad o bien de las diferencias en la adsorción y/o reacción sobre la superficie (Palacio *et al.*, 2014). Además, las separaciones de los componentes mediante membranas cubren un amplio intervalo de medidas que van desde angstrom (Å) hasta micrómetros (µm), dependiendo de la aplicación.

3.2 Clasificación de las membranas

Por el tipo de material empleado, las membranas se pueden clasificar en:

- Biológicas: Forman partes de organismos vivos y participan en fenómenos de transporte dentro de las células.
- Sintéticas: Son membranas obtenidas a partir de compuestos orgánicos (mallas de carbón molecular), inorgánicos (cerámicas, zeolitas, sílice) o híbridos.

Algunas características importantes a considerar en las membranas sintéticas son:

- Su espesor

El espesor de la membrana puede variar desde varios nanómetros hasta 1 cm, lo que permite dividirlos en gruesas (superiores a un micrómetro) y delgadas (Ramírez, 2013).

- Su morfología (Figura 1)

Pueden ser porosas, en donde el transporte de masa tiene lugar a través de poros existentes en la membrana, mientras que, en las densas o no porosas donde el transporte ocurre a través del material que constituye la membrana. Por otra parte, las membranas compuestas que consisten en una capa superior densa sobre una estructura porosa, se elaboran mediante el método de inversión de fases. Las membranas pueden ser elaboradas en forma de membranas planas o como fibras huecas.

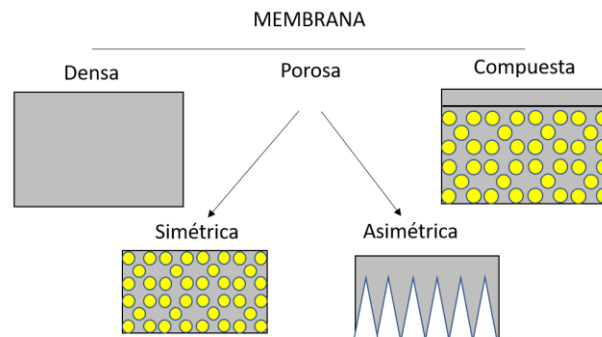


Figura 1. Clasificación de las membranas poliméricas según su morfología.

Los polímeros son los materiales más utilizados para la elaboración de membranas, ya que presentan diversas ventajas sobre los materiales inorgánicos, estas ventajas incluyen la facilidad de procesamiento y su elevado desempeño en la separación de componentes. Las membranas poliméricas densas y homogéneas se preparan mediante la técnica conocida como evaporación lenta de disolvente o mediante extrusión del polímero fundido. Para su aplicación en procesos de separación de gases, es importante que las membranas homogéneas densas estén elaboradas de polímeros altamente permeables. La preparación de membranas con tamaño de poro controlado se ve afectada por el tipo de monómero y método de polimerización empleado para la síntesis de los polímeros (Nunes *et al.*, 2006).

En función de su capacidad de separación, las membranas poliméricas se pueden usar en tecnologías como: ultrafiltración (UF), ósmosis inversa (OI), nanofiltración (NF), microfiltración (MF) y separación de gases, entre otras.

3.3 Funcionamiento de la membrana para la separación de gases

Una membrana polimérica aplicada para la separación de gases debe tener dos características primordiales, la primera es que tenga un alto coeficiente de permeabilidad (P), que se define como

el flujo de gas que pasa a través de la membrana por unidad de superficie, y la segunda es la selectividad (α), que representa el paso selectivo de un determinado componente y limitando el paso de otro. Estas características dependen de la interacción entre las moléculas de gas y los grupos funcionales (grupos polares) presentes en la cadena del polímero, la densidad de empaquetamiento de la cadena polimérica y la fracción de volumen libre (FVL) en la membrana densa polimérica (Bera *et al.*, 2021). Ambos factores son esenciales para determinar la eficiencia de una membrana en aplicaciones de separación de gases, ya que deben equilibrarse de manera óptima para lograr un alto desempeño en el proceso de separación. En general, la permeabilidad de una membrana polimérica es directamente proporcional a la difusividad del gas que atraviesa la membrana y a su solubilidad, la cual está relacionada con la afinidad entre el gas y la membrana (Yampolkii, 2012).

En el proceso de separación de gases, la membrana polimérica densa funciona como una barrera selectiva entre el gas de alimentación y la corriente de gas permeado. Los componentes del gas alimentado son separados en una corriente de gas permeado enriquecido con el componente más permeable, mientras que los componentes menos permeables se mantienen retenidos y separados (Figura 2).

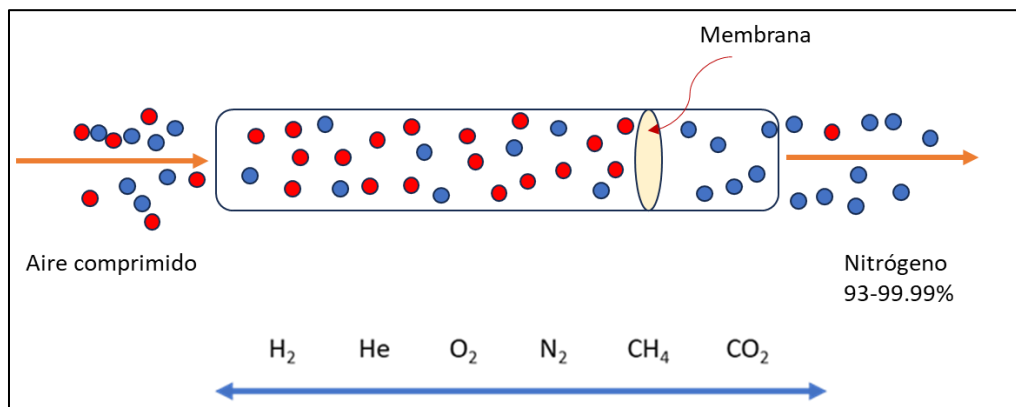


Figura 2. Representación del funcionamiento de separación de gases a través de una membrana, se observa cómo la mezcla de dos gases atraviesa la membrana obteniendo un solo gas.

En procesos de separación, una membrana óptima es aquella que posee altos valores de permeabilidad y selectividad al mismo tiempo. Sin embargo, en la realidad, resulta complicado obtener polímeros que posean al mismo tiempo alta permeabilidad y alta selectividad, pues existe una compensación típica (trade off) entre ambas. A la fecha, se han logrado sintetizar polímeros que exhiben un valor alto en alguno de los dos parámetros, ya sea permeabilidad o selectividad,

pero es difícil encontrar materiales que destaquen en ambos aspectos de manera simultánea. En 2008, Robeson evaluó una serie de membranas poliméricas y observó que algunas presentaban elevada selectividad, pero en comparación, su permeabilidad era baja. Por otro lado, otras membranas presentaban un comportamiento inverso, con alta permeabilidad, pero baja selectividad. Robeson graficó los valores recopilados de permeabilidad y selectividad a diferentes pares de gases y con base en ello creó una recta de pendiente negativa que representa el límite superior de Robeson (Figura 3). En la actualidad todas las membranas capaces de superar este límite son consideradas altamente permeables y selectivas (Roberson, 2008).

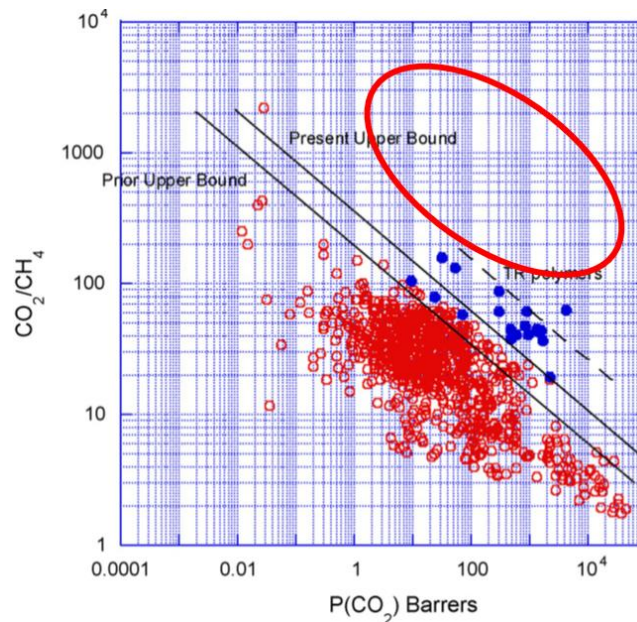


Figura 3. Comportamiento de las membranas cuando son comparadas con el límite superior de Robeson.

3.4 Membranas aplicadas en la separación de gases a nivel industrial

La creciente demanda de gases puros a nivel industrial ha impulsado la mejora continua de los sistemas de producción, y la tecnología de membranas (TM) para separación de gases no ha sido la excepción. Esta tecnología busca desarrollar membranas que ofrezcan una mayor eficiencia tanto en difusividad como en solubilidad, optimizando así el proceso de separación y mejorando el rendimiento en aplicaciones industriales. El desarrollo de la TM en las últimas décadas se refleja en los numerosos trabajos de investigación realizados en este campo, que abarcan tanto el desarrollo de nuevos materiales para membranas, como la simulación de diversos procesos de separación por membranas, además del análisis de las variables

involucradas en dichos procesos (Muñoz, 2010). Sin embargo, solo un número limitado de membranas ha sido patentado y comercializado en la industria, debido a la compleja relación entre la selectividad y permeabilidad que presentan. En la Tabla 1 se presentan algunas aplicaciones usando membranas para separación de gases, destacando su aplicación en la generación de N₂, la recuperación de hidrógeno y el endulzamiento de gas, entre otros.

Tabla 1. Uso de membranas de separación de gases en la industria (Pereira, 2006).

Tipo de gases	Aplicación	Proveedor
O₂ N₂	Enriquecimiento de oxígeno, generación de nitrógeno	- Permea (Air Products) - Generon (IGS) - IMS (Praxair) - Medal (Air Liquide)
H₂ Hidrocarburos	Recuperación de hidrógeno de refinerías	- Air Products - Air Liquide - Praxair - Ube
CO₂ CH₄	Tratamiento de gas ácido, mejora de gas de vertederos	- Cynara (NATCO) - Kvaerner, Air Products
Hidrocarburos Aire	Control de contaminación, recuperación de hidrocarburos	- Borsing - MTR y GMT

3.5 Preparación de membranas a partir de polímeros derivados del petróleo.

A pesar de la gran cantidad de materiales poliméricos investigados para separación de gases, el número de los polímeros empleados comercialmente es bastante reducido. Entre ellos se encuentran los polímeros vítreos (polímeros de ingeniería) como son polieterimidias (PEI), polióxidos de fenileno (POF), policarbonatos (PC), poliimidias (PI), polieter-sulfonas (PES), poli(acetato de celulosa) (CA) y polisulfonas (PS), los cuales operan a temperaturas muy por debajo de su temperatura de transición vítrea (T_g) y, por tanto, poseen muy poca movilidad segmental, actuando como eficaces tamices a nivel molecular (Powell *et al.*, 2006). También han sido empleados polímeros de tipo caucho o de naturaleza elastomérica, como son

polidimetilsiloxano (PDMS), polióxidos de etileno (PEO) polióxidos de propileno (PPO), o politrimetilsililpropino (PTMSP), entre otros, a los cuales comúnmente se les denominan polímeros ultrapermeables. Una característica particular en todos estos polímeros mencionados es que se obtienen a partir de monómeros derivados del petróleo, los cuales presentan un grave problema al ser eliminados.

Dentro de los materiales con características interesantes para preparar membranas se encuentran las poliamidas aromáticas, estos materiales ofrecen excelentes propiedades térmicas y buena resistencia mecánica. Las poliamidas aromáticas presentan una energía cohesiva alta y muestran una fuerte predisposición a un empaquetamiento eficiente de sus cadenas, lo que provoca que cristalicen fácilmente, dificultando la preparación de membranas; pero cuando se logran preparar, son materiales poliméricos que normalmente exhiben baja permeabilidad a gases. Diversos estudios se han llevado a cabo para mejorar su procesabilidad y solubilidad, así como para incrementar sus propiedades de separación de gases. Estas investigaciones incluyen la modificación de su estructura química, la introducción de segmentos flexibles, la copolimerización y la incorporación de grupos pendientes voluminosos, entre otros (Bera *et al.*, 2021). En particular, se ha observado que la adición de grupos pendientes voluminosos en las poliamidas impide el eficiente empaquetamiento y el movimiento rotacional de las cadenas poliméricas (Bera *et al.*, 2021) e incrementa la fracción de volumen libre de la membrana, mejorando sus propiedades de separación de gases (Ito *et al.*, 2020).

3.6 Poliamidas aromáticas

Las poliamidas (Figura 4 A) son polímeros que se encuentran en la naturaleza dentro de los seres vivos en forma de polipéptidos (proteínas) así como en fibras naturales como la seda o la lana. La búsqueda de alternativas artificiales a estas fibras condujo a las primeras poliamidas alifáticas conocidas como nylon (Figura 4B).

La diferencia de las poliamidas aromáticas y alifáticas (por ejemplo, el nylon,) es su composición química y sus propiedades. Las poliamidas aromáticas o aramidas se caracterizan por poseer módulos de elasticidad extremadamente altos, excelente resistencia térmica, puntos de fusión elevados, en muchos casos mayores de 500 °C que se encuentra a veces por encima del punto de descomposición, baja inflamabilidad y mejor resistencia a la oxidación que las poliamidas alifáticas.

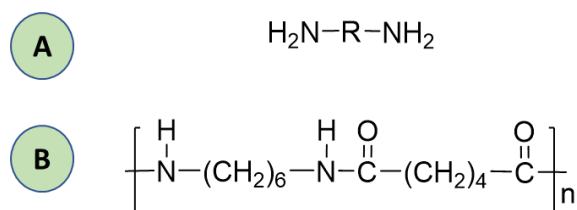


Figura 4. Poliamidas. A) Representación general de las aminas. B) Estructura de una poliamida correspondiente al Nylon 6,6.

La estructura general de las poliamidas o aramidas están unidos directamente a anillos aromáticos, lo que les permite ser materiales de alto rendimiento debido a su excelente resistencia mecánica y su alta resistencia térmica. Se pueden hilar para formar fibras para tejidos como ropa de protección deportiva, chalecos antibalas, compuestos avanzados en la industria de armamentos y aeroespacial (García *et al.*, 2010). Se caracterizan por la presencia del enlace amida, que es responsable de las excelentes propiedades de estos materiales. Sin embargo, dichos enlaces tienden a formar enlaces tipo puente de hidrógeno, produciendo materiales con alta tendencia a la cristalización y densidad de energía cohesiva extremadamente alta.

El proceso más común para sintetizar este tipo de polímeros es la policondensación, que consiste en la reacción de dos monómeros bifuncionales (en este caso diácidos y diaminas) para formar el polímero, con la eliminación simultánea de moléculas pequeñas, como el H_2O y el HCl . Este proceso permite la síntesis de polímeros con estructuras repetitivas y características específicas, según los monómeros utilizados.

Algunas poliamidas aromáticas tienen la capacidad de formar membranas, sin embargo, las características antes mencionadas también les confiere ciertas desventajas. Por ejemplo, sus cadenas rígidas tienden a interactuar entre sí mediante enlaces fuertes de hidrógeno. Estos enlaces tienden a crear microdominios cristalinos efectivos, resultando en un elevado empaquetamiento intermolecular (Santiago *et al.*, 2017). Su elevado punto de fusión de los polímeros aromáticos, no permite su síntesis en fundido por los métodos en masa tradicionales, debido a que, por encima de su punto de fusión, los diácidos y diaminas aromáticas se pueden degradar, haciendo que la producción en masa sea ineficiente. En la actualidad, esta dificultad se superó con el desarrollo de los procedimientos de policondensación en disolución a baja y alta temperatura (Bera *et al.*, 2021), que da lugar a polímeros de elevado peso molecular.

3.7 Uso de poliamidas para aplicación en la separación de gases.

Las poliamidas aromáticas poseen excelentes propiedades térmicas y mecánicas, lo que favorece su uso en distintas áreas de conocimiento. Sin embargo, su aplicación en la separación de gases no es particularmente eficiente, debido a su alta capacidad de empaquetamiento, lo que reduce su permeabilidad a los gases. Este empaquetamiento impide un paso libre y selectivo de los gases a través de la membrana, limitando su desempeño en procesos de separación. El uso de mezclas de poliamidas es una estrategia comúnmente utilizada en la elaboración de membranas, ya que reduce el empaquetamiento de las cadenas, favoreciendo el incremento la permeabilidad hacia los gases de interés. Al combinar diferentes tipos de poliamidas o introduciendo grupos voluminosos, se pueden optimizar las propiedades de la membrana, logrando un mejor balance entre las características deseadas.

Ding *et al.*, elaboraron una serie de membranas de matriz mixta, incorporando nanopartículas huecas de poliamida mediante la técnica de foto-polimerización inducida por UV. Estas membranas presentaron una permeabilidad al CO₂ de 1898 Barrer y una selectividad CO₂/N₂ de 43.9, superando así el límite superior de Robeson. Por otro lado, Bera *et al.*, 2015, sintetizaron una serie de poliamidas aromáticas con unidades de trifenilamina sustituida con tri-*ter*-butilfenol (TPA), las cuales mostraron una combinación favorable de propiedades térmicas y mecánicas. Además, estas poliamidas mejoraron sus propiedades de transporte de gases, con una permeabilidad moderada y una selectividad de CO₂/CH₄= 37.19 y O₂/N₂= 9.67. Los autores establecieron una relación estructura/propiedad para este tipo de materiales, lo que puede servir como guía para el diseño de membranas de separación de gases basados en poliamidas. Zarshenas *et al.*, 2014, estudiaron el comportamiento de una membrana compuesta por una doble capa de poliamida, demostrando selectividades de CO₂/N₂ y O₂/N₂ superiores a 13.31 y 4.86.

De manera similar, se han desarrollado copoliaramidas con distintos grupos pendientes voluminosos, tal como lo reportan González-Díaz *et al.*, 2017, estos autores sintetizaron una serie de copoliaramidas al azar (CTB-75/25, CTB-50/50, CTB-25/75 y PA-100) con diferentes cantidades de grupos *ter*-butilo (TERT) y 3,5-bis(trifluorometil) benzoilo (BTFB). Las poliamidas obtenidas presentaron una excelente estabilidad térmica, superior a los 400 °C, así como un módulo elástico por arriba de los 1.4 GPa. Entre ellas, la copoliaramida CTB-25/75 que contiene un 75% de BTFB, destacó por su mayor permeabilidad a gases puros, con valores de P_{CO_2} =134.2 y P_{CH_4} =5.86 Barrer y α =22.9. Los autores señalaron que este comportamiento es debido a la introducción de los grupos voluminosos TERT y BTFB, los cuales aumentan la FVL y disminuye la rotación de las cadenas poliméricas, aumentando la selectividad del gas.

En otro estudio reportado por González-Díaz *et al.*, 2018, se sintetizó una serie de poliamidas aromáticas, a las cuales, mediante una modificación post-polimerización, se introdujeron diferentes grupos voluminosos. Las membranas de poliamidas obtenidas demostraron un buen rendimiento en la separación de gases, especialmente para la separación de CO₂ y H₂. La muestra más permeable fue para P3, que contiene 4-*ter*-butilbelzoilo (TBB) como grupo voluminoso, mostrando una permeabilidad de CO₂=88.1 y H₂=101 Barrer y una selectividad para CO₂/CH₄=19.2 y H₂/N₂=21.5.

Otros autores han reportado que la introducción de grupos adamantina (Bera *et al.*, 2015), y grupos que contienen flúor y sustituyentes laterales voluminosos (Bandyopadhyay *et al.*, 2013) en poliamidas tiende a inhibir el empaquetamiento de las cadenas poliméricas y a reducir la cristalinidad del polímero, lo que resulta en una mejor procesabilidad mientras se mantienen sus propiedades térmicas. Además, mejora significativamente la permeabilidad a gases debido al aumento de la fracción de volumen libre y la distancia entre cadenas.

En general, el uso de poliamidas en la elaboración de membranas para separar de gases es muy diverso, y su comportamiento en términos de permeabilidad y selectividad varía según su composición. Dado que la mayoría de los productos usados para la síntesis de poliamidas provienen de compuestos químicos derivados del petróleo, actualmente, se busca explorar alternativas basadas en materiales renovables con el fin de hacer estos procesos más sostenibles y reducir la dependencia de recursos no renovables. En este contexto, ha surgido la iniciativa de desarrollar membranas para la separación de gases a partir de polímeros obtenidos de biomasa, lo que no solo ofrece una opción más sostenible, sino que también contribuye a la reducción de la huella de carbono en los procesos industriales de separación.

3.8 Ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA)

La biomasa es una fuente abundante de carbono renovable que puede proporcionar un suministro sostenible de valiosos intermediarios para la fabricación de combustibles, productos químicos y plásticos de base biológica. Se obtienen diversos productos químicos derivados de la biomasa, como polisacáridos y sus derivados, aceites vegetales, terpenos e isosorbida, entre otros. Dentro de estas alternativas, los monómeros derivados del azúcar, especialmente basados en el furano, resultan especialmente atractivos para la síntesis de polímeros debido a sus características estructurales y su potencial para generar polímeros de alto rendimiento como las poliamidas.

Uno de los monómeros más destacados derivados del azúcar es el ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA), el cual se puede producir a gran escala mediante un proceso de varios pasos que incluye

la hidrólisis ácida del azúcar, la deshidratación y un proceso de oxidación selectiva (Liu *et al.*, 2015). El FDCA se caracteriza por tener dos grupos carboxílicos ubicados en posiciones opuestas del anillo de furano, de manera similar a la estructura química del ácido tereftálico y el ácido adípico. Por esta razón, se considera un sustituto prometedor para estos ácidos en la fabricación de polímeros y otros productos químicos (Boussie *et al.*, 2013).

El FDCA ha sido identificado como producto químico de gran potencial para la obtención de una gran variedad de polímeros de interés industrial. Sus aplicaciones potenciales incluyen poliésteres, poliuretanos y poliamidas (Knoop *et al.*, 2013). Además, el FDCA es usado en la producción de plásticos biodegradables, nylons semi-aromáticos, resinas y polímeros sintéticos modificados, con un gran potencial en el mercado. Por ejemplo, se ha reportado la preparación y caracterización de una serie de poliamidas aromáticas con base en FDCA y diversas diaminas aromáticas mediante policondensación directa. Las poliamidas obtenidas presentaron alta solubilidad en disolventes orgánicos, y buenas propiedades térmicas y mecánicas en comparación con las de sus contrapartes a base de petróleo (Luo *et al.*, 2016).

Además, se reportó la síntesis y caracterización de una nueva familia de copoliésteres insaturados (UPs) y resinas entrecruzadas (UPRs) con base en FDCA, completamente derivados de recursos renovables. Estas resinas, sintetizadas sin catalizadores mediante una reacción de policondensación por fusión, muestran buenas propiedades térmicas y mecánicas, con descomposición térmica de hasta 231 °C y una temperatura de transición vítrea de 87-104 °C. Además, se utilizó 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA) en lugar de estireno para el entrecruzamiento, evitando el uso de disolventes peligrosos. Los autores reportaron que estas propiedades, junto con la composición biocompatible de los polímeros, hacen que estas resinas tengan potencial como biomateriales, especialmente en el campo biomédico (Sousa *et al.*, 2016).

Recientemente, se sintetizó una serie de poliésteres semiaromáticos con base en dimetil furano-2,5-dicarboxilato y diaminas alifáticas de cadena larga que contienen oxalamida con enlaces de hidrógeno dobles (LADOs). Se investigó sistemáticamente una policondensación por fusión en dos pasos. El análisis termogravimétrico mostró temperaturas de descomposición de 338 a 412 °C ($T_{d,5\%}$) y de 446 a 473 °C ($T_{d,max}$). Además, los polímeros exhibieron excelentes características de fluorescencia y resistencia química. En resumen, estas poliamidas presentan un gran potencial como materiales basados en biorecursos, sustituyendo a los polímeros derivados de combustibles fósiles, y esta estrategia proporciona un enfoque para materiales de alto rendimiento (Zhan *et al.*, 2025).

Para lograr el objetivo de vivir en una sociedad más verde y sostenible, será necesario que la industria química transite de las refinerías basadas en el petróleo hacia las biorrefinerías. Este

cambio se puede lograr utilizando biomasa como materia prima para producir productos químicos de interés industrial. En este sentido, el ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) ha ganado una atención considerable en los últimos años debido a sus atributos químicos, ya que puede usarse para producir polímeros verdes como el polietileno 2,5-furandicarboxilato (PEF), una alternativa sostenible al polietilenotereftalato (PET) (Deshan *et al.*, 2020).

4. HIPÓTESIS

La obtención de homopoliamidas y copoliamidas partir del ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) y 4,4'-(hexafluoroisopropiliden) bis(ácido benzoico) (HFBA) con diferentes diaminas de estructuras rígidas y voluminosas, permitirá obtener membranas poliméricas como una alternativa a las membranas de polímeros sintéticos derivados del petróleo, usados en los procesos de separación.

5. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar homopoliamidas y copoliamidas a partir del ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) y 4,4'-(hexafluoroisopropiliden) bis (ácido benzoico) (HFBA) con monómeros diaminas de segmentos rígidos y grupos pendientes voluminosos, y estudiar sus propiedades fisicoquímicas, transporte de gases y biodegradabilidad.

5.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar homopoliamidas a partir del ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) con cuatro diferentes diaminas de estructura rígida y con grupos voluminosos, mediante policondensación directa.
- Sintetizar copoliamidas empleando el ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) y 4,4'-(hexafluoroisopropiliden) bis (ácido benzoico) (HFBA).
- Caracterizar los polímeros mediante resonancia magnética nuclear (RMN ^1H), espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y cromatografía de permeación en gel (GPC).
- Elaborar membranas densas mediante la técnica de evaporación lenta de disolvente.
- Caracterizar térmica, mecánica y fisicoquímicamente las membranas obtenidas (DRX, TGA, DSC, pruebas mecánicas, densidad).
- Evaluar el desempeño de las membranas obtenidas en el transporte de gases puros.
- Estudiar el efecto del envejecimiento de las membranas expuestas al aire por 90 días.
- Realizar estudios de biodegradabilidad exponiendo las membranas a una solución que contenga lipasa porcina durante 30 días.

CAPÍTULO 2

6. METODOLOGÍA

En la Figura 5 se representa un esquema general de la metodología experimental para la síntesis y caracterización de las homopoliamidas y copoliamidas, la elaboración de membranas densas, la evaluación de separación de gases y la degradación mediante la aplicación de enzimas (lipasa pancreática porcina).

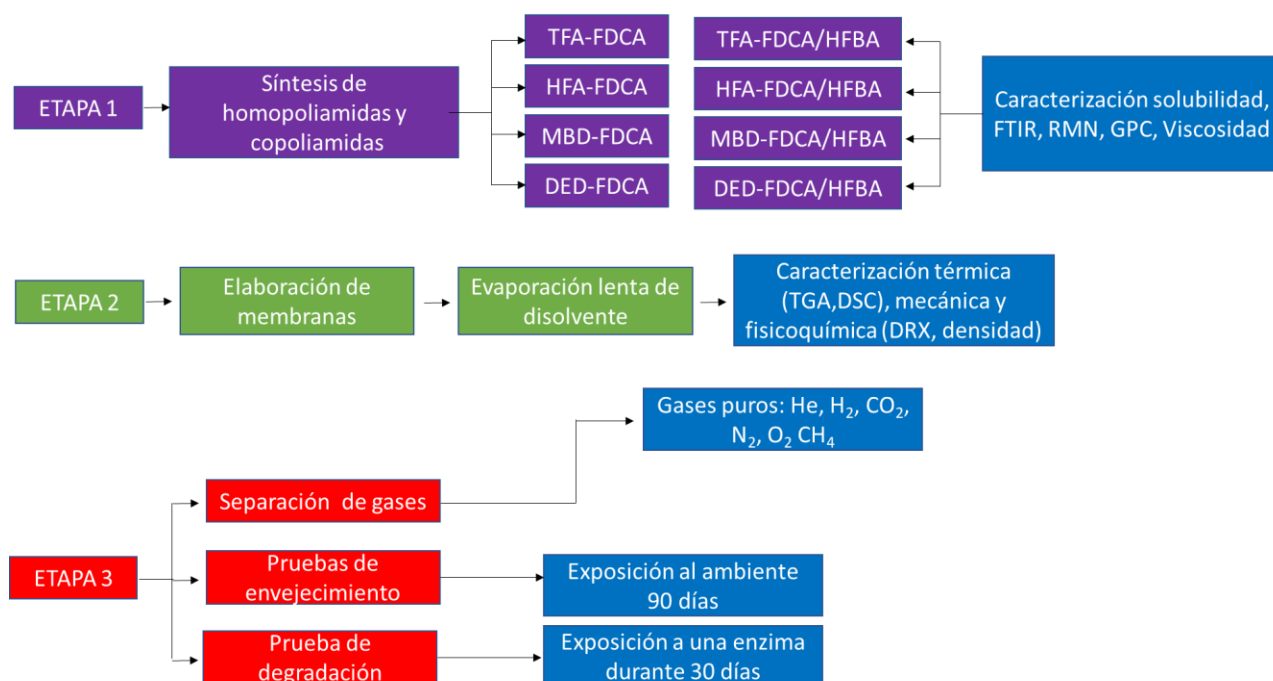


Figura 5. Representación esquemática de la metodología experimental.

El proyecto fue dividido en tres etapas. En la primera, se sintetizaron las homopoliamidas a partir del monómero ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) con cuatro diferentes diaminas: 2,4,6-trimetil-1,3-fenilen-diamina (TFA), 4,4'-(hexafluoroisopropiliden) dianilina (HFA), 4,4'-metilen bis(2,6-dimetil-anilina) (MBD) y (11*R*,12*R*)-9,10-dihidro-9,10-etanoantraceno-11,12-diamina (DED). Para la síntesis de las copoliamidas se utilizaron las mismas diaminas, y una mezcla de los diácidos FDCA y HFBA en proporción molar 50/50. Las homopoliamidas y copoliamidas sintetizadas se caracterizaron por resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H) y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). En la segunda etapa, se elaboraron las membranas densas de las homopoliamidas y copoliamidas por el método de evaporación lenta de disolvente,

analizando sus propiedades mecánicas, fisicoquímicas y térmicas, finalmente, en la tercera etapa se evaluó el comportamiento de separación de gases antes y después de un período de envejecimiento. Las pruebas de degradación se realizaron en un tiempo de 30 días.

6.1 Síntesis de las homopoliamidas y copoliamidas

6.1.1 Síntesis de las homopoliamidas:

La síntesis de las homopoliamidas se realizó por la técnica de policondensación directa entre el ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) con cuatro diaminas diferentes: 2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamina (TFA), 4,4'-hexafluoroisopropilideno- dianilina (HFA), 4,4'-metileno bis(2,6-dimetil-anilina) (MBD) y (11*R*,12*R*)-9,10-dihidro-9,10-etanoantraceno-11,12-diamina (DED). La Figura 6 representa el esquema general de la síntesis.

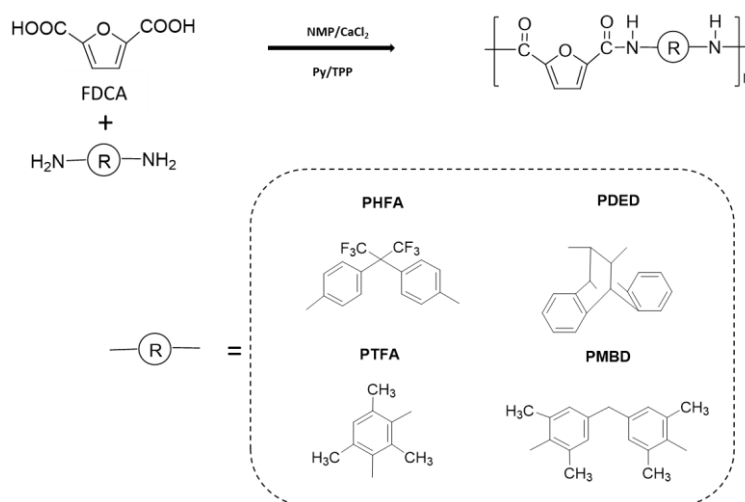


Figura 6. Esquema general de la síntesis de las homopoliamidas.

Las reacciones de policondensación se llevaron a cabo en una relación molar 1:1 entre la diamina y el diácido, de acuerdo con el método reportado por Yamazaki (1975). Las condiciones de reacción se resumen en la Tabla 2. Para la síntesis de las copoliamidas se utilizaron las mismas condiciones experimentales, con la excepción de la etapa de precipitación, ya que no en todos los casos se utilizó agua destilada.

Tabla 2. Condiciones de reacción para la síntesis de las homopoliamidas con FDCA.

Reacción	Diamina	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Finalización
1	TFA	120 ± 5	4	Agua destilada
2	HFA	120 ± 5	4	Metanol
3	MBD	120 ± 5	4	Agua destilada
4	DED	120 ± 5	4	Metanol

A continuación, se describe en detalle la síntesis de cada una de las homopoliamidas.

6.1.1.1 Preparación del sistema usado para la síntesis de las homopoliamidas y copoliamidas

Se preparó un sistema de matraz de 3 bocas de 50 mL, en las bocas laterales se colocaron 2 válvulas de cierre y en la boca del centro se introdujo una varilla unida a una propela (Figura 7). El matraz armado se conectó a un agitador mecánico y se colocó sobre una canasta de calentamiento. Por último, se conectó a una fuente de nitrógeno gaseoso para desplazar las moléculas generadas durante la reacción de condensación y el oxígeno.

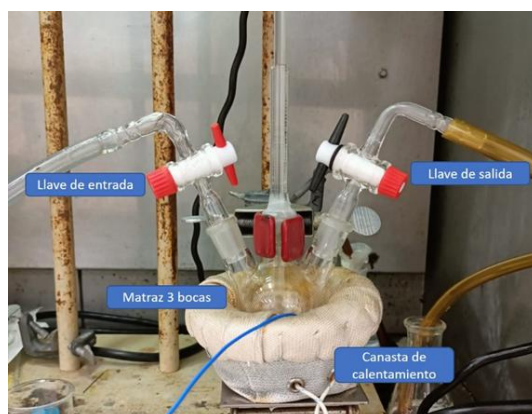


Figura 7. Montaje del sistema utilizado para la síntesis de las poliamidas.

6.1.1.2 Síntesis del poli(trimetilfenilen furanoamida) (PTFA)

En el matraz de 3 bocas se agregó 2 mmol (0.321 g) de FDCA y 2 mmol (0.303 g) de TFA previamente sublimado a 105 °C. Posteriormente, se agregó 0.913 mL de trifenilfosfina (TPP), 0.913 mL de piridina (Py), 3.654 mL de N-metil-2-pirrolidona (NMP) y 0.559 g de CaCl₂. Se dejó agitando hasta tener una mezcla homogénea, una vez obtenida la mezcla se comenzó a calentar

hasta $120\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, alcanzada la temperatura se dejó reaccionar durante 4 horas. El material obtenido se precipitó en agua destilada, se lavó varias veces con agua caliente para eliminar el exceso de piridina y se filtró. El polímero obtenido se dejó sumergido en etanol durante 24h. Finalizado el tiempo, el polímero se filtró y secó en una estufa de vacío a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6.1.1.3 Síntesis de poli(hexafluoroisopropiliden-bisfenilen furanoamida) (PHFA)

Se agregó en el matraz 2 mmol (0.321 g) de FDCA, 2 mmol (0.852 g) de HFA, 0.913 mL de TPP, 0.913 mL de piridina, 3.654 mL de N-metil-2-pirrolidona (NMP) y por último 0.559 g de CaCl_2 . Se agitó hasta tener una mezcla homogénea, una vez obtenida la mezcla se comenzó a calentar hasta $120\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, alcanzada la temperatura se dejó reaccionar durante 4 horas. El polímero obtenido se precipitó en metanol, se lavó varias veces con agua caliente y se filtró. Las fibras de polímero filtrado se dejaron remojando en etanol durante 24 horas. Posteriormente, el polímero se filtró y secó en una estufa de vacío a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6.1.1.4 Síntesis de poli(metilen-bisdimetilfenilen furanoamida) (PMBD)

En un sistema de matraz de tres bocas se agregó 2 mmol (0.513 g) de MBD, 2 mmol (0.321 g) de FDCA, 0.913 mL de TPP, 0.913 mL de Py, 3.654 mL de NMP y por último 0.559 g de CaCl_2 . Se dejó agitando hasta tener una mezcla homogénea, se incrementó la temperatura hasta $120\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se dejó reaccionar durante 4 h. El material obtenido se precipitó en agua destilada, se lavó varias veces con agua caliente para eliminar el exceso de piridina y se filtró. Al igual que los otros polímeros descritos anteriormente, este polímero se dejó sumergido en etanol durante 24 horas para remover el disolvente NMP, se filtró y secó en una estufa de vacío a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6.1.1.5 Síntesis de poli(dihidro-etanoantracenilen furanoamida) (PDED)

Se sintetizó usando 1 mmol (0.160 g) de FDCA, 1 mmol (0.248 g) de DED, 0.456 mL de TPP, 0.456 mL de Py, 1.826 mL de NMP y 0.281 g de CaCl_2 . Se agitó la mezcla de reactivos en el matraz, hasta tener una solución homogénea y se dejó reaccionar por 4 h a $120\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. El material obtenido se precipitó en metanol, se lavó con agua caliente para eliminar el exceso de piridina y se filtró. Se siguió el mismo procedimiento de secado descrito para las poliamidas arriba mencionadas.

6.1.2 Síntesis de las copoliamidas:

La síntesis de las copoliamidas se realizó mediante policondensación directa entre el ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) (50%mol) y el 4,4'-(hexafluoroisopropiliden) bis(ácido benzoico) (HFBA) (50 %mol) con cuatro diaminas diferentes: 2,4,6-trimetil-1,3-fenilen-diamina (TFA), 4,4'-(hexafluoroisopropiliden) dianilina (HFA), 4,4'-metilenbis(2,6-dimetil-anilina) (MBD) y (11*R*,12*R*)-9,10-dihidro-9,10-etanoantraceno-11,12-diamina (DED). La Figura 8 representa el esquema general de la síntesis. Cabe mencionar que para las síntesis de las copoliamidas se utilizó el mismo sistema de matraz de tres bocas mencionado en el apartado 6.1.1.1.

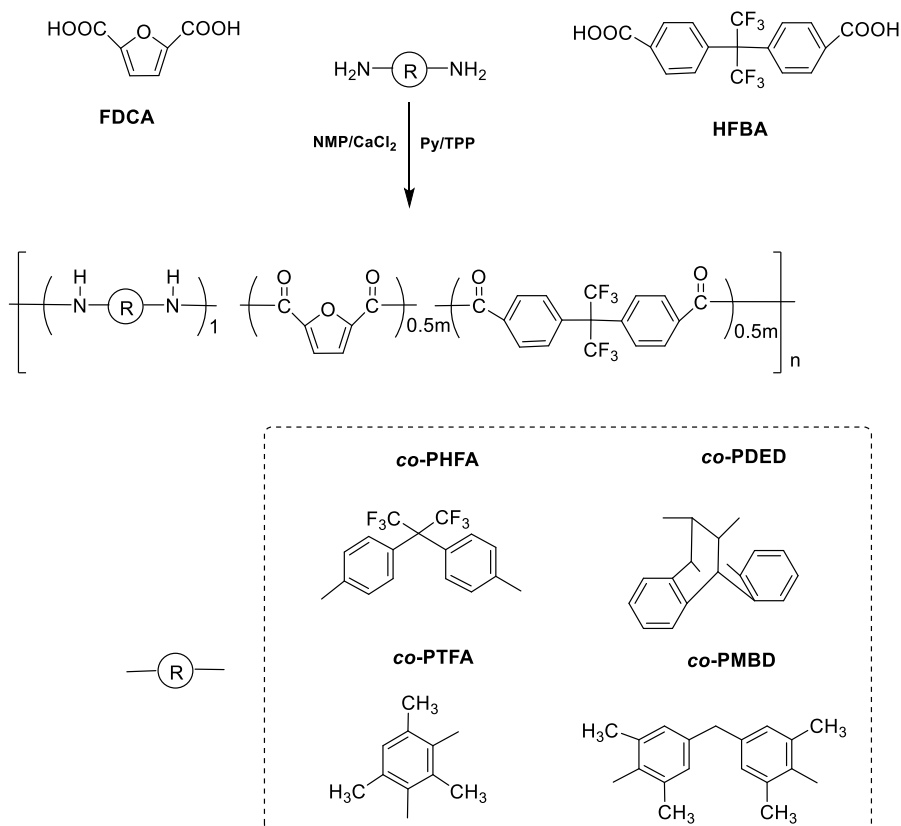


Figura 8. Esquema general de la síntesis de las copoliamidas.

6.1.2.1 Síntesis del poli(trimetilfenilen hexafluoroisopropilidenbenzamida-co-furanoamida) (co-PTFA)

En el sistema de matraz de tres bocas se agregó 2 mmol (0.303 g) de TFA, 1 mmol (0.160 g) FDCA, 1 mmol (0.400 g) de HFBA, 0.913 mL de TPP, 0.913 mL de Py, 3.654 mL de NMP y por último 0.559 g de CaCl_2 . Se dejó agitando y se calentó hasta $120\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$, alcanzada la temperatura se dejó reaccionar durante 4 horas. El material obtenido se precipitó en agua destilada, se lavó varias veces con agua caliente para eliminar el exceso de piridina y se filtró.

6.1.2.2 Síntesis del poli(hexafluoroisopropiliden-bisfenilen hexafluoroisopropilidenbenzamida-co-furanoamida) (co-PHFA)

Se agregó 2 mmol (0.682 g) de HFA en el matraz de tres bocas junto con 1 mmol (0.160 g) FDCA, 1 mmol (0.400 g) HFBA, 0.913 mL de TPP, 0.913 mL de piridina, 3.654 mL de N-metil-2-pirrolidona (NMP) y por último 0.559 g de CaCl_2 . Se agitó hasta tener una mezcla homogénea, una vez obtenida la mezcla se comenzó a calentar hasta $120\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ y se dejó reaccionar durante 4 h. Se precipitó en agua destilada, se lavó varias veces con agua caliente para eliminar el exceso de piridina y se filtró.

6.1.2.3 Síntesis del poli(metilen-bisdimetilfenilen hexafluoroisopropilidenbenzamida-co-furanoamida) (co-PMBD)

2 mmol (0.513 g) de MBD, 1 mmol (0.161 g) FDCA, 1 mmol (0.400 g) HFBA, 0.913 mL de TPP, 0.913 mL de Py, 3.654 mL de NMP y 0.559 g de CaCl_2 fueron agregados en el matraz. Se calentó hasta $120\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$, y se dejó reaccionar por 4 h. La mezcla viscosa se precipitó en agua destilada, se lavó varias veces con agua caliente y se filtró.

6.1.2.4 Síntesis del poli (dihidro-etanoantracenilen hexafluoroisopropilidenbenzamida-co-furanoamida) (co-PDED)

Para sintetizar la última copoliamida, en el matraz se agregó y mezcló 1 mmol (0.248 g) de DED, 0.525 mmol (0.084 g) FDCA, 0.525 mmol (0.210 g) HFBA, 0.456 mL de TPP, 0.456 mL de Py, 1.826 mL de NMP y 0.281 g de CaCl_2 hasta obtener una mezcla homogénea. La mezcla de

reactivos se mantuvo en agitación por 5 horas a $120\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. El material obtenido se precipitó en agua destilada, se lavó varias veces con agua caliente para eliminar el exceso de piridina y se filtró.

En todos los casos, los polímeros sintetizados se sumergieron en etanol durante 24 horas para llevar a cabo un intercambio de disolvente con el NMP. Finalizado el tiempo, se filtraron y secaron en una estufa de vacío a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6.2 Caracterización de las homopoliamidas y copoliamidas

6.2.1 Pruebas de solubilidad

Todos los polímeros fueron sometidos a pruebas de solubilidad en los siguientes disolventes: DMAc (N,N-dimetilacetamina), DMF (N,N-dimetilformamida), NMP (1-metil-2-pirrolidona), CHCl_3 (cloroformo), THF (tetrahidrofurano) y DMSO (dimetilsulfóxido). En un vial se agregó 5 mg de polímero seguido de 1 mL de disolvente, dejando reposar durante 2 horas. Los polímeros que no se disolvieron a temperatura ambiente, se calentaron a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ en una placa de calentamiento durante 15 minutos.

6.2.2 Caracterización mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H)

Para corroborar la estructura química de cada uno de los polímeros se realizó el análisis de cada muestra polimérica mediante resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H usando un espectrómetro Varian-600 MHz. Las muestras se prepararon en tubos para resonancia, agregando 15 mg de polímero disueltos en 0.6 mL de dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6).

6.2.3 Caracterización mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Se completó la caracterización de la estructura química de las homopoliamidas y copoliamidas por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) en un intervalo de $4000\text{ a }650\text{ cm}^{-1}$, en un equipo Nicolet 8700 FTIR-Thermo Scientific.

Se prepararon pastillas con los polímeros sintetizados, para ello se pesaron 100 mg de bromuro de potasio junto con 2 mg de polímero para luego ser triturado en un mortero obteniendo una

consistencia polvosa (Figura 9 A). Dicho polvo se colocó en una prensa (Figura 9 B) para formar las pastillas y seguido se analizó en el equipo de FTIR (Figura 9 C).



Figura 9. Preparación de las poliamidas para el análisis en FTIR. A) Trituración de la muestra. B) Fabricación de las pastillas. C) Análisis en FTIR.

6.2.4 Determinación de pesos moleculares

Los pesos moleculares (PM) y su distribución (DPM) se determinaron en un cromatógrafo de permeación en gel (GPC) Agilent 1100 HPLC equipado con un detector de índice de refracción (IR) y 2 columnas Zorbax PSM 60-S y PSM 1000-S. Se utilizó DMF con 0.05% de LiBr como fase móvil a una velocidad de flujo de 1.0 mL/min usando poliestireno como estándar de calibración.

6.2.5 Viscosidad inherente

Se analizó la viscosidad inherente (η_{inh}) de todos los polímeros utilizando un viscosímetro Cannon-Ubbelohde de 50 mL, con una solución polimérica concentrada de 0.5 g/dL y DMAc como disolvente. Esta técnica consiste en evaluar el tiempo de fluidez que tarda el disolvente en atravesar el viscosímetro, siguiendo la siguiente ecuación se pueden calcular los valores.

Ecuación 1:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c} = \frac{\ln(t/t_1)}{c}$$

donde η_{inh} es la viscosidad inherente (dl/g), η_r es la viscosidad relativa (t/t_1), t es el tiempo de flujo promedio de la solución polimérica, t_1 es el tiempo promedio del flujo del disolvente y c es la concentración de la solución.

6.3 Elaboración y caracterización de las membranas

Las membranas densas se elaboraron por medio de la técnica de evaporación lenta de disolvente (González *et al.*, 2020). Se preparó una solución polimérica al 5% agregando 300 mg del polímero en 6 mL de dimetilacetamida (DMAc). Se preparó un molde de aluminio como se observa en la Figura 10 (con la ayuda de un anillo metálico y papel aluminio). La solución polimérica previamente filtrada se vertió en el molde de aluminio (Figura 10) y se dejó a 70 °C durante 24 horas para la evaporación lenta del disolvente.

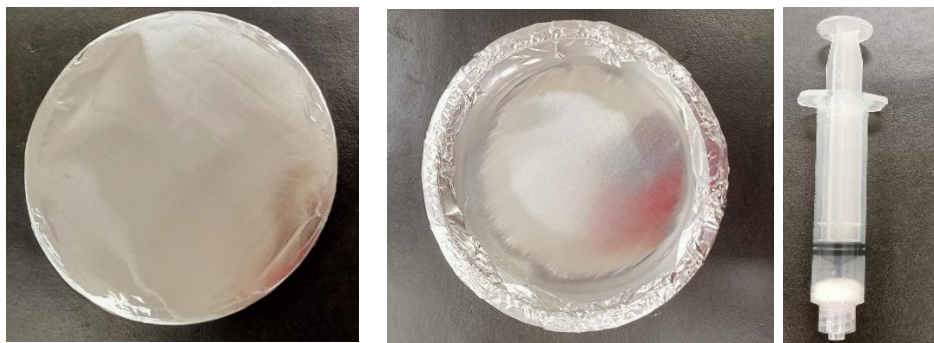


Figura 10. Preparación del molde para la elaboración de las membranas poliméricas.

La estabilidad térmica de las membranas se determinó en un analizador termogravimétrico TGA-7 (Perkin Elmer Co.) en un intervalo de 50 a 700 °C a 10 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno. La temperatura de transición vítrea (T_g) de las membranas se determinó en un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer DSC-7 a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno, entre 50 °C y 350 °C. La distancia entre cadenas (d -spacing) se determinó en un difractómetro de RX D-8 Advance en intervalo de 0-60° 2 θ con radiación CuK α a una longitud de

onda de 1.54 Å. Las propiedades mecánicas de las membranas se realizaron bajo tensión usando una máquina de pruebas universales Shimadzu AGS-X con una celda de carga de 100 N a 1 mm/min, con base en la norma ASTM D882-02. La fracción de volumen libre se calculó de manera indirecta a partir de las densidades de los polímeros de acuerdo a la siguiente ecuación:

Ecuación 2:

$$FVL = \frac{V - V_w}{V}$$

donde V es el volumen específico molar de la unidad monomérica (cm^3/mol) y es determinada a través de la densidad de las membranas (g/cm^3). V_w es el volumen molar específico ocupado por las cadenas poliméricas con la siguiente ecuación:

Ecuación 3:

$$V_w \left(\frac{A^3}{\text{moléculas}} \right) = \sum \text{contribución de todos los átomos} - 5.92N_B - 14.7R_A - 3.8R_{NA}$$

donde R_A es el número de anillos aromáticos y R_{NA} es el número de anillos no aromáticos. N_B es el número de enlaces y es calculador a través de la siguiente ecuación $N_B = N - 1 + R$; siendo N el número de átomos presentes en la unidad repetitiva y R_g es el número total de anillos.

La densidad de las membranas poliméricas se realizó en una columna de gradiente de densidad (Techne Corp) rellena con una solución acuosa de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y usando estándares de densidad conocida.

6.4 Pruebas de biodegradación con enzimas

Las pruebas de biodegradación se realizaron sumergiendo las membranas en una solución buffer de fosfatos (pH 7.2) que contiene una concentración 5 mg/mL de lipasa pancreática porcina durante un periodo de 30 días a una temperatura de 37 °C (Zhou, 2013). Finalizado ese tiempo, las membranas se lavaron con agua destilada para luego ser analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) antes y después de la exposición a la enzima.

6.5 Desempeño de las membranas en la separación de gases

Se determinaron las propiedades de transporte de 6 gases puros (H_2 , He, CO_2 , O_2 , N_2 y CH_4). El análisis de los gases puros a través de la membrana se llevó a cabo en una celda de permeación de gases a volumen constante a un diferencial de presión de 2, 4, 6, 8 y 10 atm y 35 °C. Para la resistencia al envejecimiento se dejaron al ambiente las membranas y se analizaron nuevamente a los 90 días.

Los coeficientes de permeabilidad (P) se determinaron a partir de la pendiente de la gráfica de presión aguas abajo en función del tiempo $(dp/dt)_{ss}$, bajo condiciones de estado estacionario a una presión aguas arriba de 2.02 bar y una temperatura de 35 °C para cada gas puro, utilizando la siguiente ecuación:

Ecuación 4.

$$P = \frac{V R^N l}{A R T \Delta p} \left(\frac{dp}{dt} \right)_{ss}$$

Donde V es el volumen aguas abajo (cm^3) de la celda, RN es el volumen molar del gas en condiciones estándar (STP), l y A corresponden al espesor de la película (cm) y al área efectiva de la membrana expuesta al gas (cm^2), respectivamente. R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta (°K), y Δp es la diferencia de presión entre los lados aguas arriba y aguas abajo (cm Hg). Respecto a $(dp/dt)_{ss}$, representa el aumento de presión en estado estacionario en el lado aguas abajo (cm Hg/s).

Comúnmente la permeabilidad es expresada en Barrer donde:

Ecuación 5.

$$1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{10} \frac{cm^3(STP)cm}{cm^2 \cdot s \cdot cm.Hg}$$

Los coeficientes aparentes de difusión, D, se determinaron mediante el método del *time lag*, según lo descrito en la ecuación 6, donde l es el espesor de la película (cm) y θ es el tiempo de retardo (*time lag*) antes de alcanzar el estado estacionario de permeación.

Ecuación 6.

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

El coeficiente de solubilidad, S, se determinó como la relación entre P y D utilizando la siguiente ecuación:

Ecuación 7.

$$S = P/D$$

La selectividad ideal, es la relación de las permeabilidades de los gases individuales y refleja la eficiencia de una membrana polimérica para separar un par de gases. Para una mezcla de gas A y B, la selectividad ideal se describe como:

Ecuación 8

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

CAPÍTULO 3

7. RESULTADOS

7.1 Síntesis de las homopoliamidas

En la Tabla 3 se muestra el rendimiento de las homopoliamidas sintetizadas mediante policondensación directa. Después de 4 horas de reacción, los polímeros PTFA, PHFA y PMBD se obtuvieron con rendimientos entre 82 y 88%, mientras que la poliamida PDED presentó un rendimiento considerablemente más bajo, del 45%. El bajo rendimiento de la poliamida PDED (45%) puede deberse a varios factores: dificultades en la solubilidad de los monómeros y productos, reacciones secundarias, o una menor reactividad de la diamina utilizada.

Tabla 3. Rendimientos obtenidos para las homopoliamidas.

Homopoliamidas	Forma	Rendimiento (%)	Rendimiento (g)
PTFA	Gránulos pequeños (Figura 11 A)	82.30	0.513
PHFA	Conglomerados (Figura 11 B)	87.83	1.101
PMBD	Fibras (Figura 11 C)	87.61	0.917
PDED	Gránulos pequeños (Figura 11 D)	45	0.184

En la Figura 11 se observan las homopoliamidas obtenidas, algunas en forma de gránulos y otras en forma de fibras.

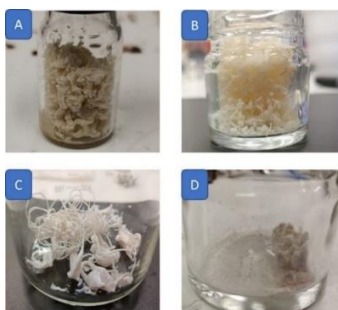


Figura 11. Obtención de las homopoliamidas obtenidas mediante la síntesis de policondensación directa. A) PTFA, B) PHFA, C) PMBD y D) PDED.

7.2 Síntesis de las copoliamidas

En la Tabla 4 se presenta el rendimiento de las copoliamidas sintetizadas. Al disminuir la concentración molar del FDCA al 50%, el rendimiento aumentó en comparación con las homopoliamidas, alcanzando valores entre 91 y 96%. Este comportamiento puede atribuirse a una mayor reactividad del diácido HFBA en comparación con el FDCA, lo que favorece una reacción de policondensación más eficiente. Las reacciones de policondensación entre diácidos y diaminas son muy sensibles a las concentraciones y la naturaleza de los reactivos.

Tabla 4. Rendimientos obtenidos para las copoliamidas.

Copoliamidas	Forma	Rendimiento (%)	Rendimiento (g)
co-PTFA	Fibra (Figura 12 A)	92.89	0.80
co-PHFA	Conglomerado (Figura 12 B)	95.62	1.18
co-PMBD	Fibras (Figura 12 C)	91.88	0.98
co-PDED	Escamas (Figura 12 D)	96.02	0.52

En la Figura 12 se observan los copolímeros obtenidos, los cuales se obtuvieron principalmente en forma de fibra. Cuando la apariencia es mayoritariamente en forma de fibra, puede indicar una estructura con mayor peso molecular. Las fibras a menudo son útiles en la elaboración de membranas.



Figura 12. Obtención de las copoliamidas obtenidas mediante la síntesis de policondensación directa. A) co-PTFA, B) co-PHFA, C) co-PMBD y D) co-PDED.

7.3 Pruebas de solubilidad

La solubilidad es una propiedad intensiva fundamental que está estrechamente relacionada con el cambio de energía interna durante la disolución del polímero y las interacciones intermoleculares entre las moléculas del polímero y del disolvente. La solubilidad es importante porque determina cómo se puede procesar el polímero, ya sea en términos de disolución para formar una película, fibra o en la preparación de soluciones viscosas para aplicaciones como recubrimientos, extrusión, o formación de membranas. Existen varios factores que afectan la solubilidad de un polímero, siendo las más relevantes la estructura química, el peso molecular, las interacciones intermoleculares, la polaridad, tipo de disolvente y la temperatura.

La Tabla 5 muestra los resultados obtenidos de la prueba de solubilidad para las homopoliamidas y copoliamidas en disolventes orgánicos comúnmente usados. Se observó que las homopoliamidas PHFA y PDED presentaron alta solubilidad en DMSO, DMAc, THF y CHCl₃ a temperatura ambiente. Sin embargo, se dio una excepción para el PHFA, que fue soluble en todos estos disolventes, excepto en CHCl₃. Por otro lado, PDED mostró ser parcialmente soluble en NMP y DMF.

Tabla 5. Prueba de solubilidad de los polímeros obtenidos, parcialmente soluble (±), soluble al calentar (+), soluble a temperatura ambiente (++) , no soluble (-), soluble con bromuro de litio (±*).

Polímero	Solventes					
	DMSO	NMP	DMAc	DMF	CHCl ₃	THF
PTFA	±	±	±	±	+	±
PHFA	++	++	++	++	-	++
PMBD	-	-	-	±*	-	-
PDED	++	±	++	±	++	++
co-PTFA	++	++	++	++	-	-
co-PHFA	+	++	++	++	-	++
co-PMBD	++	++	++	++	-	-
co-PDED	++	++	++	++	-	±

La alta solubilidad observada en estos polímeros se puede atribuir a la presencia de grupos pendientes fluorados y/o voluminosos como el ⁻CF₃ y el etanoantraceno. Estos grupos voluminosos tienen un efecto significativo en la estructura y propiedades del polímero. En primer

lugar, los grupos $-CF_3$ son conocidos por su naturaleza hidrofóbica y electronegativa, lo que puede disminuir la formación de enlaces de hidrógeno entre las cadenas poliméricas, facilitando la disolución. Además, la presencia de estos grupos aumenta la distancia entre cadenas, debilitando la interacción entre cadenas, lo que reduce el empaquetamiento molecular y aumenta la fracción de volumen libre dentro de la estructura del polímero (Benarjee *et al.*, 2011). El etanoantraceno, por su parte, es un grupo voluminoso que también puede interferir con el empaquetamiento denso de las cadenas poliméricas debido a su tamaño y rigidez. Esto puede llevar a una mayor fracción de volumen libre en la estructura del polímero, lo que contribuye aún más a su solubilidad.

La homopoliamida PTFA presentó solubilidad parcial en todos los disolventes usados, incluso al calentarlos, con la excepción del $CHCl_3$, en el que mostró ser soluble después de calentarlo. En contraste, el homopolímero PMBD resultó insoluble en todos los disolventes usados, lo cual puede ser atribuido a su estructura química. Aunque contiene grupos laterales CH_3 no es suficiente para disminuir las interacciones moleculares y la energía cohesiva entre las cadenas, lo que dificulta su disolución. El polímero PMBD solo fue soluble en DMF cuando se añadió bromuro de litio. En cuanto a las copoliamidas, tanto el co-PTFA y el co-PMBD fueron solubles en la mayoría de los solventes, con excepción del cloroformo y THF. Además, el agregar el monómero HFBA al polímero PMBD, se obtuvo un copolímero con elevada solubilidad en disolventes apróticos. Este comportamiento se asocia con la introducción grupos pendientes voluminosos ($-CF_3$) provenientes de la fracción HFBA. La presencia de estos grupos voluminosos afecta varias propiedades del polímero, como la solubilidad y la procesabilidad, al disminuir el empaquetamiento de las cadenas, así como la estabilidad térmica y la constante dieléctrica (Debaditya *et al.*, 2021). Por último, tanto el co-PHFA como el co-PDED fueron solubles en la mayoría de los disolventes, con excepción del cloroformo. En general, la incorporación del HFBA como segundo diácido mejoró la solubilidad de los polímeros.

7.4 Caracterización mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN 1H)

La estructura química de las homopoliamidas y copoliamidas se confirmó por RMN 1H . En la Figura 13 se observa el espectro de resonancia correspondiente a la homopoliamida PTFA. Se identificaron las señales de resonancia características de los protones del anillo del furano a 7.37 ppm (señal e), las señales correspondientes a los protones de los grupos metilos del fragmento TFA (señales b y c) a 2.2 y 2.3 ppm y la señal del protón localizado en el anillo aromático del TFA

a 7.3 ppm (señal d). La señal de resonancia a 10.20 ppm (señal a) es atribuida a los protones amida. Cabe mencionar que la integración de las señales coincidió con el número de protones en la unidad repetitiva.

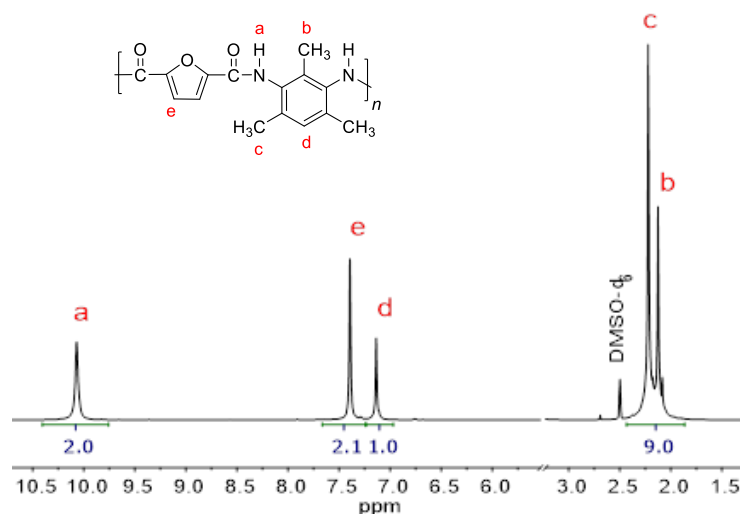


Figura 13. Espectro correspondiente a PTFA disuelto en DMSO-d₆.

El espectro de la homopoliamida PHFA se muestra en la Figura 14. Se observa la presencia de los protones amida a 10.99 ppm (señal a), los protones aromáticos del fragmento del HFA se localizaron a 7.3 ppm (señal b) y a 7.9 ppm (señal c), lo cual concuerda con lo reportado por Liu *et al.*, 2016. La señal a 7.50 ppm (señal d) corresponde a los 2 protones del anillo de furano. La integración de las señales coincidió con el número de protones en la unidad repetitiva.

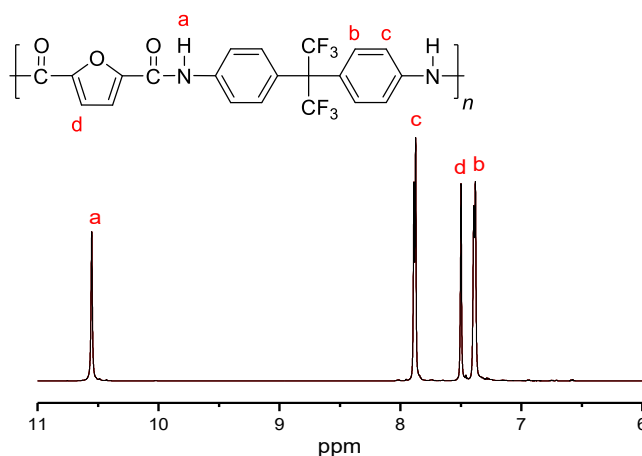


Figura 14. Espectro correspondiente al PHFA disuelto en DMSO-d₆.

El homopolímero PMBD, al ser una poliamida resistente a la disolución en disolventes apróticos, no fue posible su análisis mediante RMN. En este caso, fue necesario recurrir a otras técnicas de caracterización que no dependan de la disolución, como FTIR, que se discutirá en la siguiente sección.

En la Figura 15 se puede observar el espectro de resonancia de la homopoliamida PDED, el cual ofrece información detallada sobre los desplazamientos de los protones presentes en la estructura molecular del polímero. El desplazamiento de los protones del enlace grupo amida se encontró a 8.21 ppm (señal a), lo cual es característico de estos protones, debido a que se encuentran en un ambiente químico relativamente desprotegido debido a la alta electronegatividad del átomo de oxígeno que causa una deficiencia de densidad electrónica sobre el carbono del grupo C=O.

Las señales de los protones de los grupos fenilo aparecen a 7.21 ppm, 7.11 ppm y 7.04 ppm (señales d, e y f, respectivamente), mientras que las señales localizadas a 4.48 ppm y 4.26 ppm corresponden a los protones alifáticos CH (señales b y c). En este caso, el desplazamiento de estos protones se debe al ambiente químico provocado por la presencia de los grupos amida.

Por último, a 7.36 ppm encontramos la señal de los protones del anillo de furano (señal g). Este desplazamiento es típico de los protones en los anillos heterocíclicos, como el furano, y refleja la influencia de la resonancia del anillo sobre los protones en esas posiciones. Además, los grupos amidas que están unido al anillo a través del carbono del carbonilo desprotegen aún más estos protones.

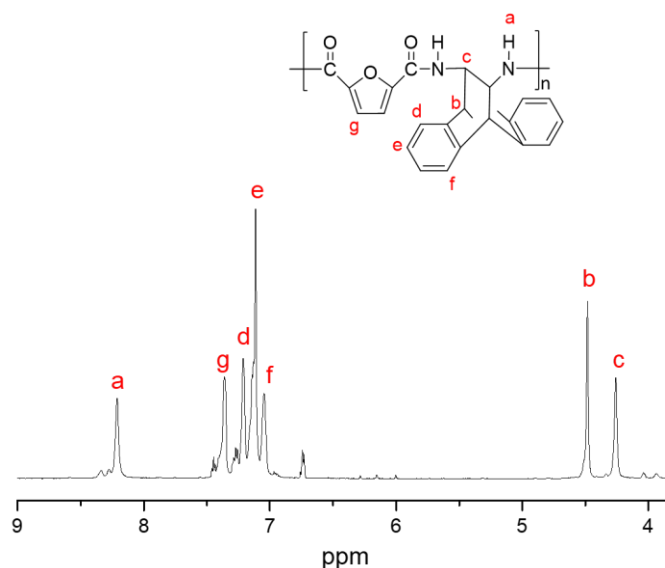


Figura 15. Espectro correspondiente al PDED disuelto en DMSO-d₆.

En la Figura 16 podemos observar la resonancia de la copoliáida *co*-PTFA, la señal encontrada a 10.01 ppm corresponde a los protones amida (señal a), a 2.10 ppm y 2.20 ppm encontramos los protones de los CH₃ del fragmento TFA (señal b y c). La resonancia a 7.10 ppm corresponde al C-H del anillo aromático del TFA (señal d), mientras que a 7.40 ppm los protones del furano (señal e). Por último, las señales a 7.6 ppm y 8.1 ppm corresponden a los anillos aromáticos del fragmento proveniente del monómero HFBA (señales f y g). En todos los casos, la integración de las señales coincidió con el número de protones en la unidad repetitiva.

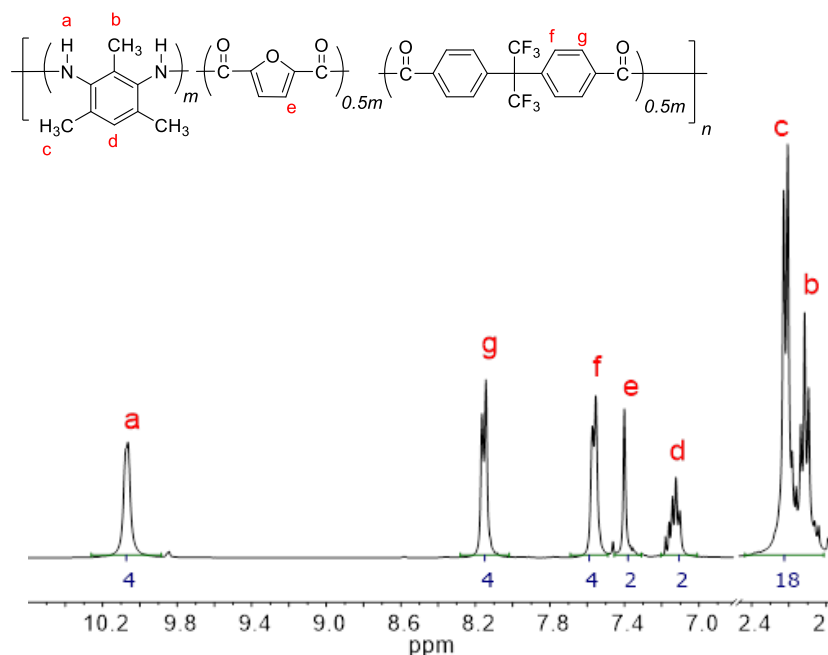


Figura 16. Espectro correspondiente al *co*-PTFA disuelto en DMSO-d₆.

En el espectro de la copoliáida *co*-PHFA (Figura 17), se observó una señal a 10.70 ppm correspondiente a los protones amida (señal a). A 8.10 ppm y 7.60 ppm se encuentran las señales de los protones del anillo aromático del fragmento de HFBA (señal f y e). Por otro lado, a 7.4 ppm y 7.9 ppm se identifican los protones de los anillos aromáticos del fragmento HFA (señal b y c). Finalmente, a 7.55 ppm se detectan los dos protones del anillo de furano (señal d).

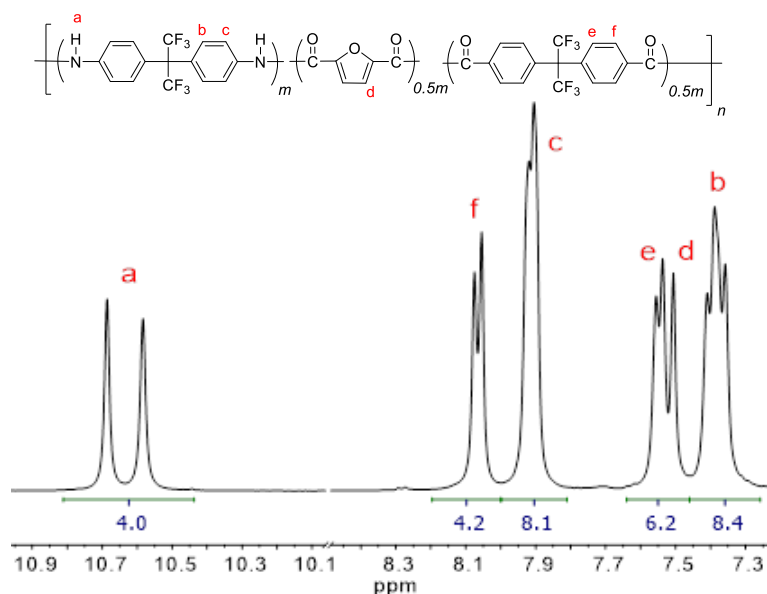


Figura 17. Espectro correspondiente al co-PHFA disuelto en DMSO-d₆.

La Figura 18 muestra el espectro de resonancia de la copoliámida co-PMBD. La señal a 9.70 ppm corresponde a los protones de la amida (señal a), mientras que las señales a 8.20 ppm y 7.50 ppm se atribuyen a los protones del fragmento del HFBA (señal g y f, respectivamente). La señal a 7.0 ppm está asociada con los protones de los anillos aromáticos del fragmento del MBD (señal d), y a 2.30 ppm pertenece a los protones de los CH₃ (señal b). Los protones del anillo de furano se localizan a 7.40 ppm (señal e). Por último, la señal a 3.90 ppm corresponde al CH₂ del fragmento MBD. En general, las interacciones entre los grupos funcionales (como los enlaces amida y el anillo de furano) modifican el ambiente químico de los protones en cada copoliámida, lo que se refleja en los diferentes desplazamientos químicos de las señales en cada espectro.

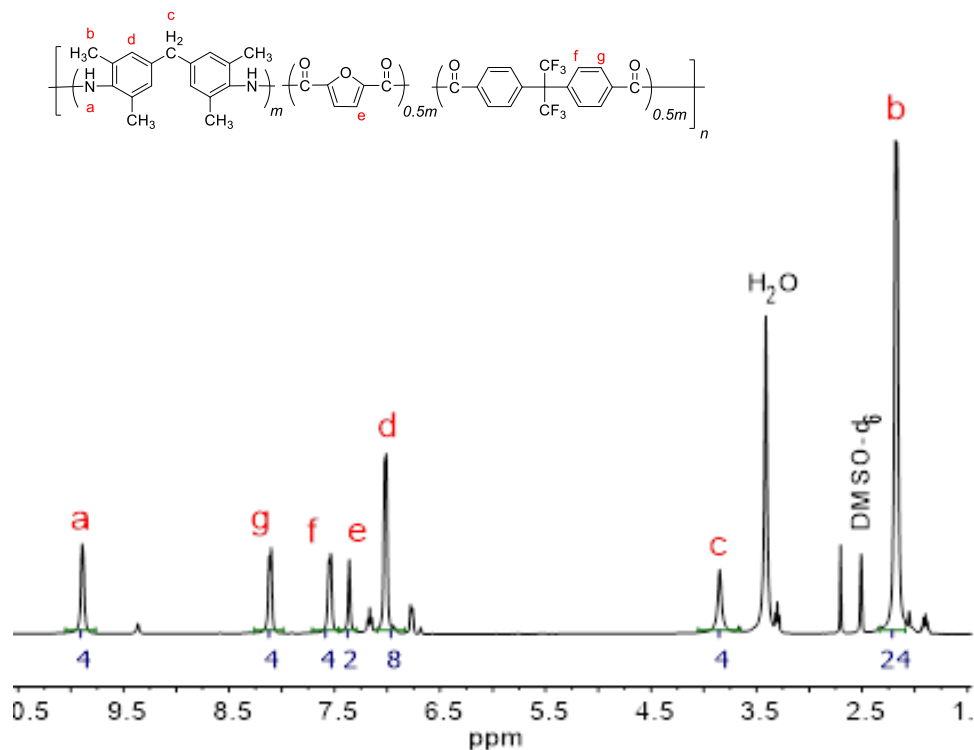


Figura 18. Espectro correspondiente al co-PMBD disuelto en DMSO- d_6 .

La copoliámida co-PDED (Figura 19) muestra a 8.45 ppm la señal debida a los protones amida (señal a). A 4.59 ppm y 4.26 ppm se observan los protones CH del fragmento de DED (señal b y c). También se identifican a 7.27 ppm, 6.75 ppm y 7.05 ppm, los protones de los anillos aromáticos correspondientes al fragmento de DED (señales d, e y f). Además, a 7.32 ppm encontramos los dos protones del anillo de furano (señal g) y a 8.40 ppm (h) y 7.52 ppm (i) las señales atribuidas a los protones de los anillos aromáticos del fragmento del HFBA. En todos los casos analizados, la integración de las señales coincidió con el número de protones en la unidad repetitiva.

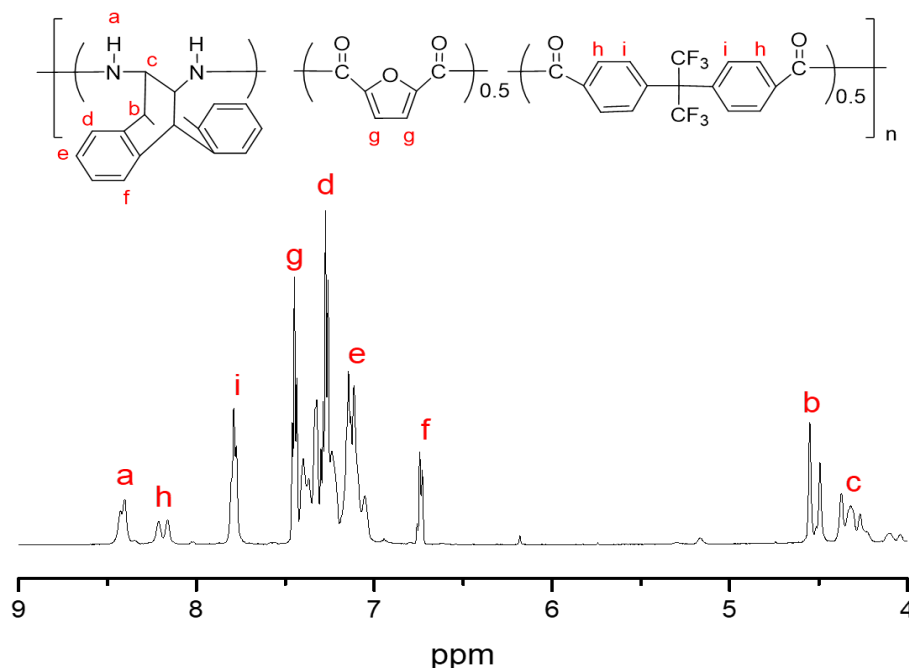


Figura 19. Espectro correspondiente al co-PDED disuelto en DMSO-d₆.

7.5 Caracterización mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La caracterización por FTIR es una herramienta para confirmar la formación de polímeros, ya que permite identificar los grupos funcionales presentes en la estructura molecular de los materiales. En este caso, confirmó la obtención de las homopoliamidas y copoliamidas basadas en FDCA. En la Figura 20 se presenta el espectro de la homopoliamida y copoliamida empleando el monómero TFA. En el espectro de la muestra PTFA, se observan las bandas características para el anillo de furano: a 1012 cm^{-1} , atribuido al enlace C-O-C de acuerdo con Lu, *et al.*, 2016, y a 1590 cm^{-1} asociado al enlace C=C. Además, se identificaron las vibraciones de los enlaces C-H de los metilos provenientes de la diamina a 2966 cm^{-1} , la presencia del N-H del grupo amida a 3265 cm^{-1} y el enlace C=O a 1666 cm^{-1} . Para la copoliamida co-PTFA, las vibraciones a 3233 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} indican la presencia del N-H y C=O de los grupos amida, respectivamente, mientras que las vibraciones del anillo de furano se observaron a 1019 cm^{-1} (C-O-C) lo que coincide con lo reportado en la literatura (Lu *et al.*, 2016). Además, a 2933 cm^{-1} se detectaron las vibraciones de los enlaces C-H de los grupos CH₃ y en el intervalo de 1176 cm^{-1} a 1246 cm^{-1} se identificó la banda debida al grupo CF₃.

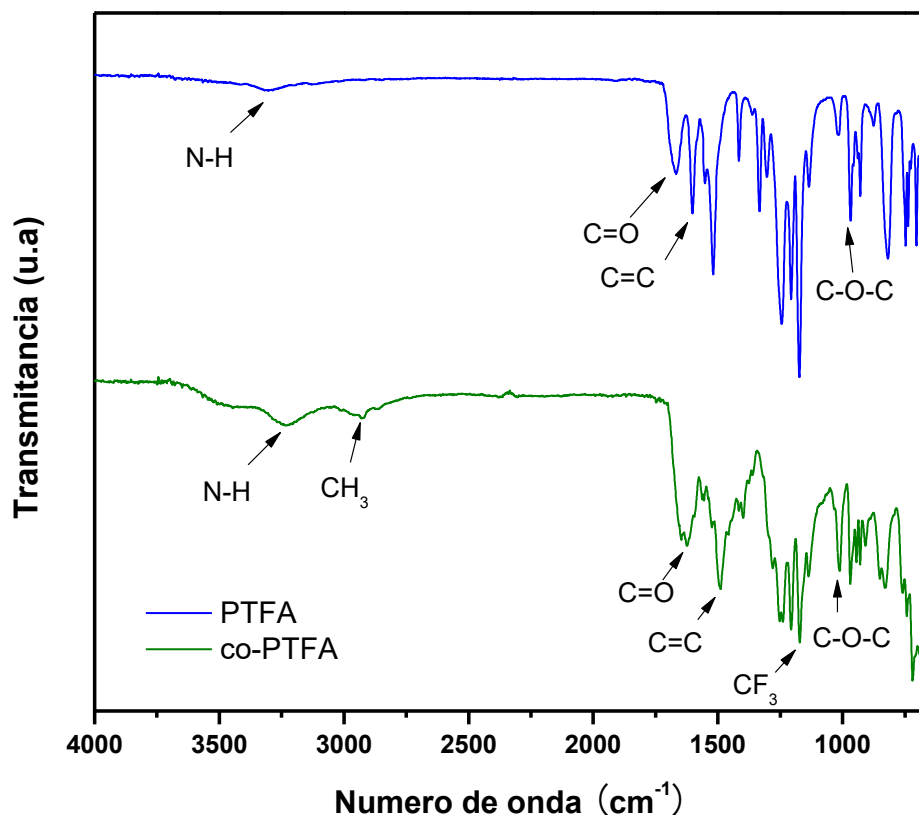


Figura 20. Espectros correspondientes a la homopoliamida PTFA y la copoliamida co-PTFA mediante FTIR.

El espectro mostrado en la Figura 21 corresponde a la homopoliamida y la copoliamida derivados del monómero HFA. En el espectro del PHFA, se observa la a 1019 cm^{-1} (C-O-C) la banda característica del anillo de furano y a 1675 cm^{-1} el correspondiente al grupo C=O en la cadena polimérica. La presencia del grupo amida se identifica a 3288 cm^{-1} (N-H), mientras que el grupo carbonilo aparece a 1675 cm^{-1} . Además, entre 1174 y 1246 cm^{-1} se detecta la presencia de los grupos CF_3 . En la copoliamida co-PHFA, la banda característica de los grupos amida se encontró a 3257 cm^{-1} (N-H), de los grupos carbonilo a 1608 cm^{-1} y del C-O-C en el anillo de furano a 1019 cm^{-1} . Las vibraciones asociadas a los grupos CF_3 se localizan entre 1174 cm^{-1} y 1241 cm^{-1} .

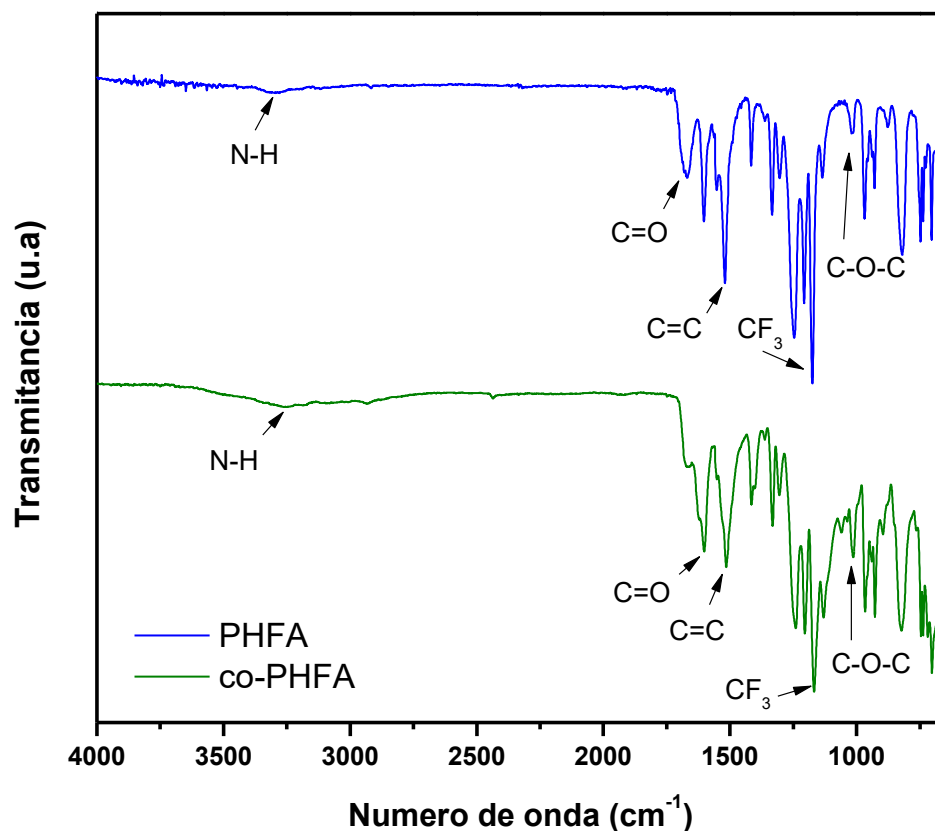


Figura 21. Espectros correspondientes a la homopoliamida PHFA y la copoliamida co-PHFA mediante FTIR.

En la Figura 22 se presenta el espectro FTIR de la homopoliamida y copoliamida derivada del monómero MBD. Del PMBD se localizaron a 1027 cm^{-1} (C-O-C) y 1450 cm^{-1} (C=C), los grupos del anillo de furano. Las bandas características del grupo amida se ubicaron a 3411 cm^{-1} (N-H) y a 1673 cm^{-1} (C=O), mientras que la banda del grupo metilo se localizó a 2850 cm^{-1} . Las vibraciones a 1620 cm^{-1} (C=O), 1493 cm^{-1} (C=C) y 1009 cm^{-1} (C-O-C) en la copoliamida co-PMBD se desplazaron ligeramente con respecto a su homopoliamida. El estiramiento del grupo CH_3 se detectó a 2923 cm^{-1} , una del grupo CF_3 entre 1174 cm^{-1} y 1256 cm^{-1} , y las vibraciones del grupo amida a 3252 cm^{-1} (N-H) y 1620 cm^{-1} (C=O).

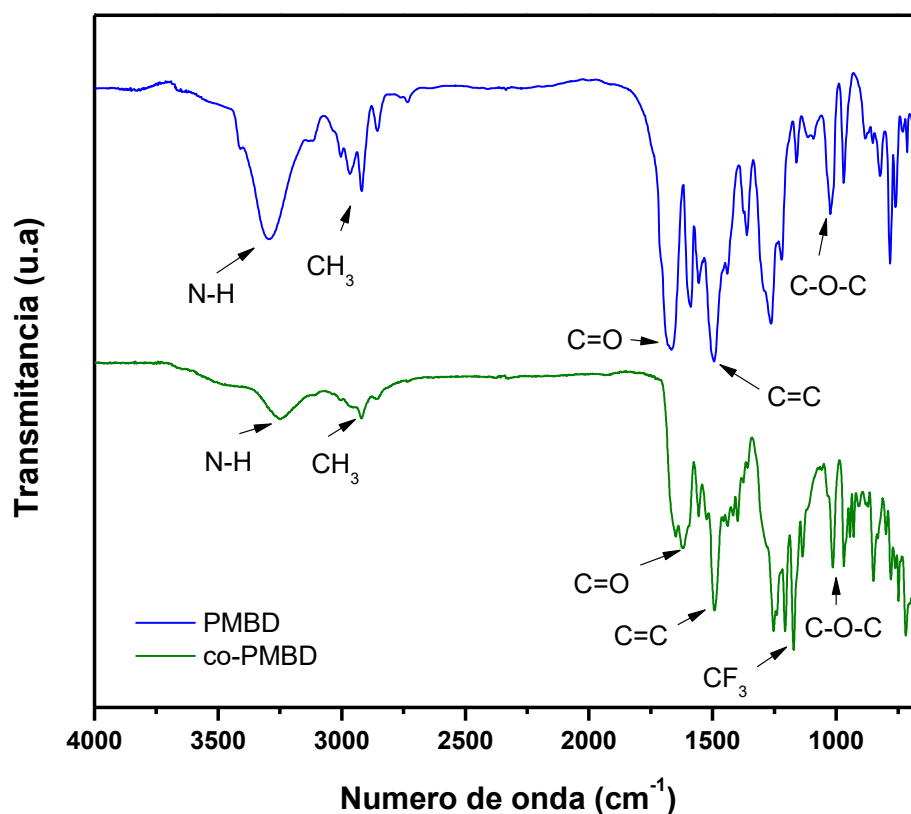


Figura 22. Espectros correspondientes a la homopoliamida PMBD y la copoliamida co-PMBD mediante FTIR.

La Figura 23 corresponde a los espectros de la homopoliamida y copoliamida obtenidas a partir de DED. El estiramiento correspondiente al grupo amida se observa a 3295 cm^{-1} (N-H), mientras que el estiramiento C=C del DED se localiza a 1491 cm^{-1} , acompañado de las vibraciones fuera del plano (*oop*) de los enlaces C-H aromáticos a 756 cm^{-1} . La banda del estiramiento C=C del furano aparece a 1584 cm^{-1} , el C=O del grupo amida a 1668 cm^{-1} , y la banda del C-O-C a 1025 cm^{-1} . En el espectro de la copoliamida co-PDED encontramos las vibraciones de los grupos amida en 3295 cm^{-1} (N-H), las vibraciones de los anillos aromáticos a 1481 cm^{-1} (C=C), a 742 cm^{-1} (C-H *oop*), a 1658 cm^{-1} (C=O) del grupo amida, y las correspondientes al anillo furano a 1539 cm^{-1} (C=C) y 1015 cm^{-1} (C-O-C). Finalmente, la banda entre 1181 cm^{-1} y 1294 cm^{-1} corresponde al grupo CF_3 .

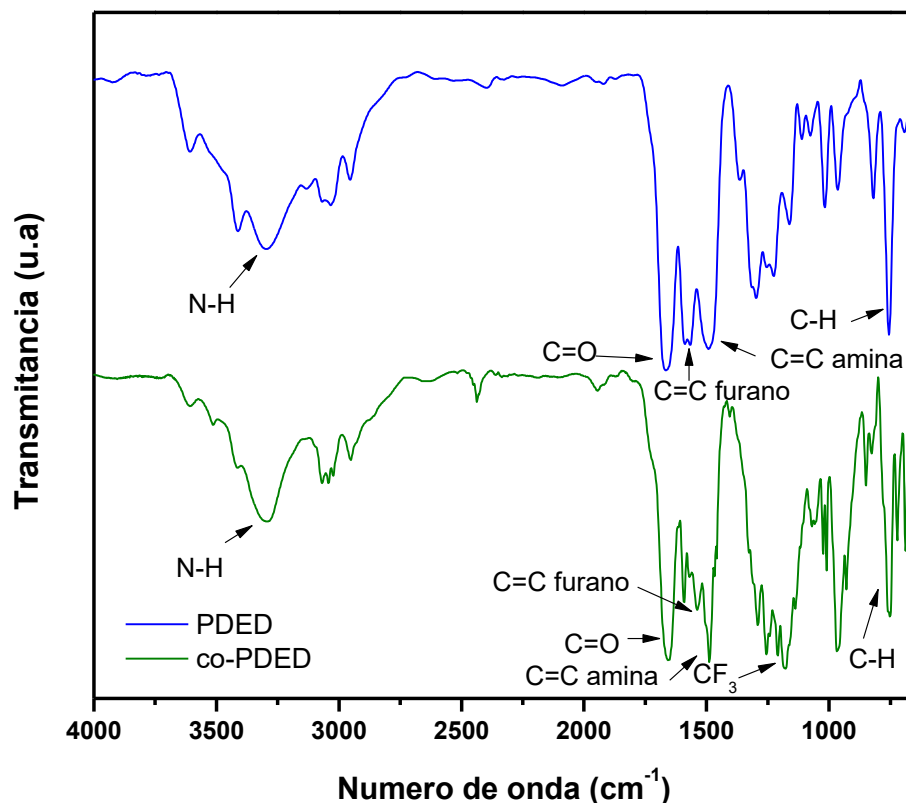


Figura 23. Espectros correspondientes a la homopoliamida PDED y a la copoliamida co-PDED mediante FTIR.

7.6 Determinación del peso molecular (M_n) y polidispersidad (PD) mediante cromatografía por permeación en gel

La determinación del peso molecular (M_n) y el índice de polidispersidad (PD) mediante cromatografía por permeación en gel (GPC) es fundamental para caracterizar los polímeros y entender su comportamiento en diversas aplicaciones. Esta técnica proporciona información sobre la distribución de pesos moleculares y la homogeneidad del crecimiento de las cadenas del polímero, lo que influye directamente en sus propiedades físicas y mecánicas. En la Tabla 6 se muestra los pesos moleculares (M_n), el índice de polidispersidad (PD) y la viscosidad inherente. El PHFA y PTFA presentaron M_n similares, de 28,079 g/mol y 29,613 g/mol, respectivamente, mientras que el homopolímero PDED presentó un peso molecular inferior, de 10,268 g/mol. En el caso del PMBD, no se pudo determinar su peso molecular debido a su nula solubilidad en los disolventes probados.

En las copoliamidas, se observó un aumento en el M_n en comparación con sus respectivas homopoliamidas, lo que es típico de los copolímeros, ya que la incorporación de monómeros adicionales puede influir en la regularidad y longitud de las cadenas poliméricas. Los copolímeros co-PMBD y co-PTFA presentaron valores de M_n de 32,700 g/mol y 31,900 g/mol, respectivamente, mientras que co-PHFA y co-PDED tuvieron valores de 15,831 g/mol y 14,707 g/mol. Para todas las muestras, el índice de polidispersidad (PD) se mantuvo entre 1.29 y 1.60. La PD, que describe la distribución de masas moleculares en una muestra. Valores cercanos a 1.0 indican una distribución de masas muy estrecha, mientras que valores más altos indican una mayor dispersidad. En este caso, los valores obtenidos sugieren que las muestras tienen una distribución de peso molecular relativamente estrecha, lo que es una característica típica de los procesos de polimerización utilizados.

Por otro lado, la viscosidad inherente está directamente relacionada con su peso molecular. Se calcula a partir de la viscosidad de la solución del polímero y proporciona información sobre el tamaño de las cadenas macromoleculares, su interacción con el solvente y, en general, sobre la estructura del polímero. En este estudio, los valores de viscosidad inherente para las homopoliamidas fueron de 0.13 dL/g, 0.37 dL/g y 0.61 dL/g, en orden de PDED, PHFA y PTFA. En el caso de las copoliamidas, los valores fueron mayores, con 0.20 dL/g, 0.59 dL/g, 0.72 dL/g y 0.86 dL/g, en orden de co-PDED, co-PHFA, co-PMBD y co-PTFA. Este incremento en la viscosidad inherente de las copoliamidas, en comparación con sus homopoliamidas correspondientes, está relacionado con un aumento en el valor de M_n (peso molecular promedio en número). Este fenómeno puede atribuirse a una mayor reactividad del monómero HFBA en la copolimerización, lo que facilita la formación de cadenas poliméricas más grandes.

Tabla 6. Valores de las masas moleculares (M_n) de las homopoliamidas y copoliamidas mediante GPC.

Polímeros	M_n (g/mol)	PD	η_{inh} (dL/g)
co-PHFA	15,831	1.31	0.59
co-PTFA	31,935	1.52	0.86
co-PMBD	32,747	1.60	0.72
co-PDED	14,707	1.42	0.20
PHFA	28,079	1.46	0.37
PTFA	29,613	1.31	0.61
PMBD	-	-	-
PDED	10,268	1.29	0.13

7.7 Obtención de las membranas densas

En la Figura 24 se observan las membranas obtenidas mediante el método de evaporación lenta de disolvente. De las cuatro homopoliamidas sintetizadas, solo dos lograron formar membranas. A partir del PHFA se obtuvo una membrana transparente (Figura 24 A), mientras que a partir del PTFA se obtuvo una membrana que resultó quebradiza al tacto. Por otro lado, del polímero PDED se obtuvo un polvo, con bajo rendimiento y bajo peso molecular, por lo que no fue posible elaborar sus membranas. Del polímero PMBD, al ser insoluble, no se pudo preparar membrana.

En cuanto a las copoliamidas, tres de las cuatro copoliamidas mostraron capacidad de formación de membranas transparentes, estables y fáciles de manejar: las copoliamidas co-PMBD, co-PHFA, y co-PTFA (B, C y D). Sin embargo, la copoliamida co-PDED formó una membrana quebradiza. En general, los polímeros que presentan la capacidad de formar membrana se caracterizan por su alto peso molecular, lo que favorece la formación de estructuras más estables. Además, la disminución de la cristalinidad y de las interacciones moleculares tipo puente de hidrogeno, provocada por la introducción de grupos voluminosos en la macromolécula, contribuye también a mejorar la capacidad de formación de las membranas.

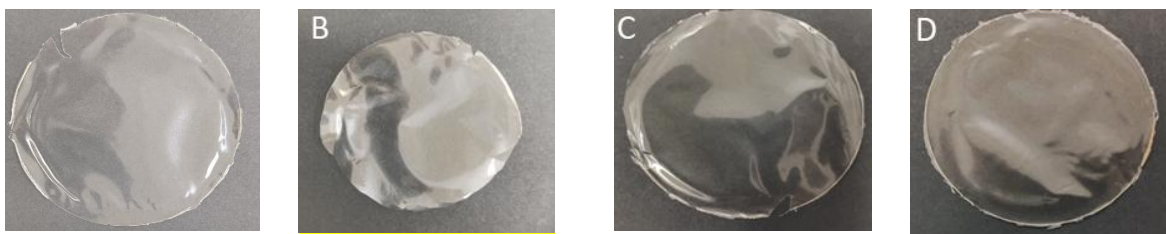


Figura 24. Membranas densas obtenidas mediante evaporación lenta de disolvente. A) PHFA, B) co-PTFA, C) co-PHFA y D) co-PMBD.

7.8 Difracción de rayos X

En la Figura 25 se observan los patrones de difracción de rayos X para las muestras que formaron membranas (PHFA, co-PTFA, co-PHFA y co-PMBD) y en la Tabla 7 se detallan los valores del espaciamiento entre cadenas (*d-spacing*), que, según la literatura, está relacionado con la distancia promedio entre cadenas y la densidad de empaquetamiento de los polímeros (Qiu, 2013). Para todas las membranas se observan halos amorfos, con un halo principal con un máximo entre 5.99 Å ($2\theta=14.76$) y 7.23 Å ($2\theta=12.21$) y un halo secundario en el intervalo de 3.61

($2\theta=24.58$) a $4.48 \text{ \AA}$ ($2\theta=19.73$). Estos halos corresponden a diferentes dominios de arreglos de empaquetamiento, lo que sugiere una disminución de la interacción molecular debido a la presencia de grupos CF_3 y CH_3 , que restringen el empaquetamiento de las cadenas poliméricas.

La membrana del homopolímero PHFA presentó picos de difracción con máximos a $5.99 \text{ \AA}$ ($2\theta=16.40$) y $3.63 \text{ \AA}$ ($2\theta=24.45$), mientras que su copoliámida co-PHFA presentó un aumento en el espaciamiento d de su halo principal, con un valor de $7.23 \text{ \AA}$ ($2\theta=13.57$), mientras que el halo secundario se desplazó ligeramente a $3.79 \text{ \AA}$ ($2\theta=25.98$). El incremento en el halo principal se atribuye a un menor empaquetamiento en las cadenas del co-PHFA, debido a la mayor cantidad de grupos voluminosos (CF_3), que interfieren con el empaquetamiento eficiente de las cadenas poliméricas.

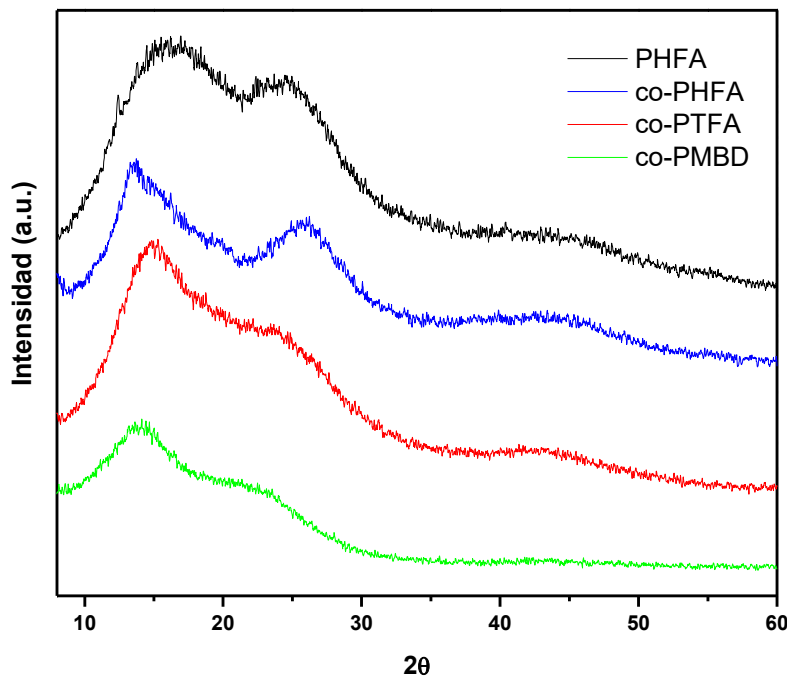


Figura 25. Patrones de difracción de las membranas aplicadas para la separación de gases.

En las demás copoliámidas, se observan espaciamientos a $7.04 \text{ \AA}$ ($2\theta=13.95$) y $4.48 \text{ \AA}$ ($2\theta=21.96$) para co-PMBD y $6.71 \text{ \AA}$ ($2\theta=15.12$) y $3.90 \text{ \AA}$ ($2\theta=25.29$) para co-PTFA. Las muestras que contienen el fragmento de HFBA, presentan mayor distanciamiento entre cadenas en comparación con la homopoliamida PHFA, debido a la presencia de grupos funcionales adicionales que afectan el empaquetamiento molecular.

Tabla 7. Espaciamiento “d” de las membranas para la separación de gases.

Membrana	Espaciamiento d (Å)	
	d_1	d_2
PHFA	5.99	3.63
co-PHFA	7.23	3.79
co-PMBD	7.04	4.48
co-PTFA	6.71	3.90

7.9 Densidad y FVL de las poliamidas

Las membranas formadas a partir de las homopoliamidas y copolimiadas presentaron densidades que oscilan entre 1.21 g/mL y 1.44 g/mL, en el orden de $\text{co-PMBD} < \text{co-PTFA} < \text{co-PHFA} < \text{PHFA}$. La fracción de volumen libre (FVL) se calculó utilizando los datos obtenidos de la densidad y la determinación teórica del volumen de Vander Waals (Yuan, 2003). Las poliamidas presentaron un FVL en un rango de 0.105 a 0.126, distribuidas en el siguiente orden: de $\text{co-PTFA} < \text{PHFA} < \text{co-PMBD} < \text{co-PHFA}$. Las copoliamidas co-PHFA y co-PMBD presentaron los mayores valores de FVL (0.126 y 0.124, respectivamente). Este comportamiento se debe a la presencia de los fragmentos de grupos CF_3 en la cadena polimérica, que genera un mayor espacio entre las cadenas del polímero, favoreciendo la formación de un volumen libre más grande. Por otro lado, la copoliamida co-PTFA presentó el menor valor de FVL (0.105), a pesar de también contener grupos CF_3 debido a tener una menor longitud en comparación con los demás polímeros. Por último, el PHFA mostró un valor de FVL de 0.111, lo que puede atribuirse a los grupos laterales voluminosos presentes tanto en la diamina como en el diácido.

Tabla 8. Densidad y fracción de volumen libre (FVL) de las poliamidas obtenidas

Membranas	Densidad (g/mL)	FVL
PHFA	1.440	0.111
co-PHFA	1.418	0.126
co-PMBD	1.218	0.124
co-PTFA	1.287	0.105

7.10 Caracterización térmica de las membranas mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis termogravimétrico (TGA) proporciona información valiosa sobre las propiedades térmicas de los materiales, como su estabilidad térmica, el contenido de humedad y otros componentes volátiles, y la descomposición de sus estructuras. En el caso de las membranas poliméricas, ofrece detalles sobre su degradación térmica y la relación entre su estructura química y su comportamiento térmico. En la Figura 26 se presentan los termogramas obtenidos a partir de las membranas PHFA, *co*-PHFA, *co*-PMBD y *co*-PTFA, y en la Tabla 9 se visualizan los resultados de la temperatura de degradación a 10% (T_{d10}) y la temperatura de transición vítrea (T_g). Solo se analizaron las membranas debido a la aplicación específica de las mismas en la separación de gases.

La homopoliamida PHFA presentó una primera caída de peso en el rango de temperatura entre 408 °C y 522 °C, correspondiente a una pérdida de peso del 40%, seguido de una segunda pérdida de masa del 55% entre 522 °C a 617 °C.

En el caso de las copoliamidas, el *co*-PHFA presentó una pérdida de masa del 30% en el rango de temperatura de 430 °C y 525 °C y una segunda pérdida de masa entre 525 °C y 604 °C del 55%. El *co*-PMBD presentó una pérdida del 24% de masa entre 420 °C y 536 °C, con una segunda pérdida de masa 40% en un intervalo de 536 °C a 610 °C. A su vez, esta segunda pérdida de masa se divide en dos caídas, lo cual puede ser atribuida a procesos de degradación más complicados con algunos rearrreglos que conducen a este tipo de comportamiento. Por otro lado, el *co*-PTFA presenta una pérdida de masa del 20% a una temperatura inicial de 383 °C y una final de 481 °C, seguido de una segunda pérdida de masa del 40% entre 481 °C y 538 °C.

En todas las membranas, la primera pérdida de peso se asocia con la degradación del furano, mientras que la segunda pérdida de masa se atribuye a la degradación de la cadena polimérica (Bandyopadhyay, 2013). Este patrón de degradación es común en materiales que contienen unidades funcionales como el furano que son más susceptibles a la descomposición térmica que la cadena principal del polímero.

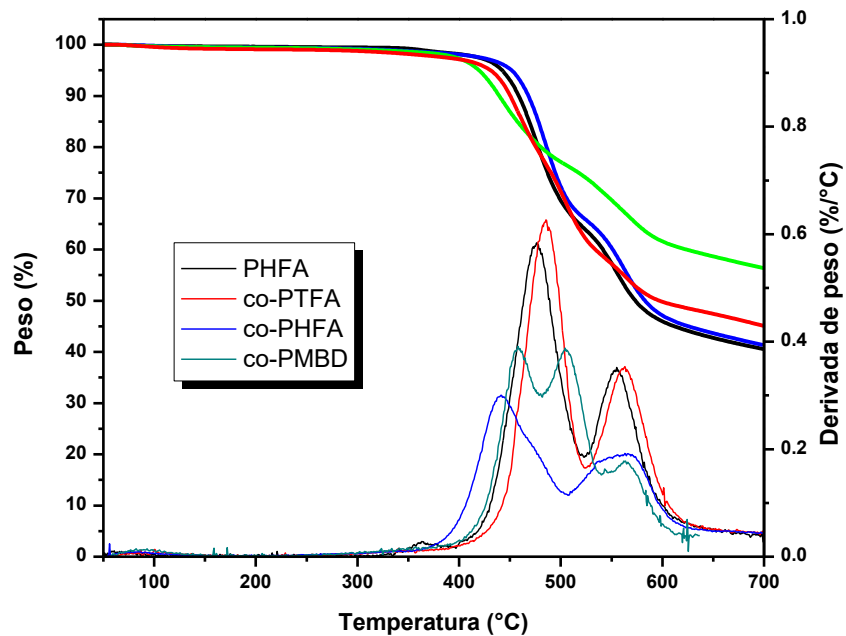


Figura 26. Termograma del análisis termogravimétrico (TGA) de las membranas obtenidas (PHFA, co-PTFA, co-PHFA y co-PMBD).

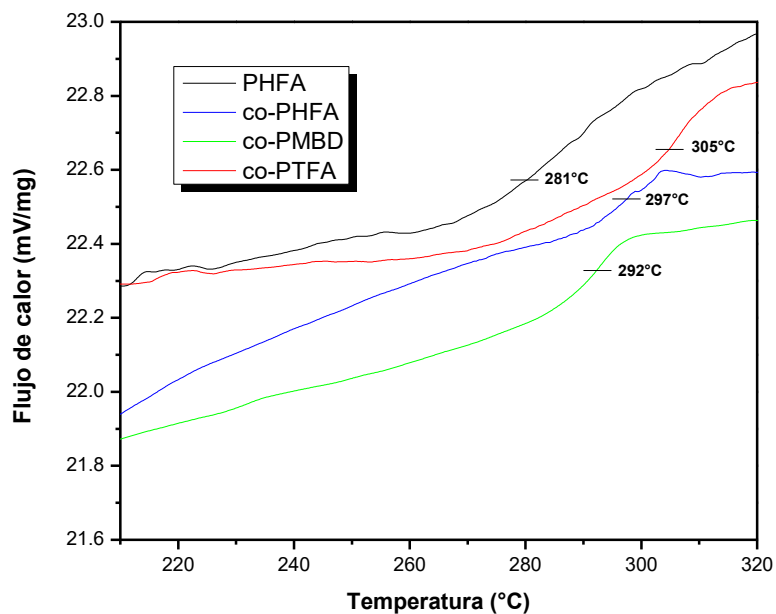


Figura 27. Termograma del análisis DCS de las membranas obtenidas (PHFA, co-PTFA, co-PHFA y co-PMBD)

La degradación del furano normalmente ocurre a temperaturas más bajas porque sus enlaces C-O-C (del anillo de furano) son más lábiles bajo condiciones térmicas. En contraste,

la descomposición de la cadena polimérica suele ocurrir a temperaturas más altas, dado que los enlaces covalentes en la cadena principal del polímero, como por ejemplo los enlaces C-C de los anillos de benceno o C-N son más fuertes.

En general, todas las membranas mostraron una estabilidad térmica, con temperaturas de degradación superiores a los 380 °C y un alto contenido de carbono debido a los residuos aromáticos, dicho comportamiento se debe a las estructuras rígidas que se conforman con la unión de los monómeros aromáticos utilizados. Cabe mencionar que la T_{d10} para todas las membranas se mostraron en un intervalo de 242 y 421 °C en el siguiente orden PHFA < co-PMBD < co-PTFA < co-PHFA, siendo este último, la membrana con mayor T_{d10} . Los polímeros con una T_{d10} alta tienen una mayor estabilidad térmica, lo que es crucial para aplicaciones en las que se requiere que el material mantenga su integridad estructural a temperaturas elevadas, como en la separación de gases o en procesos industriales a altas temperaturas.

Por otro lado, la T_g es un parámetro importante para evaluar la flexibilidad y la aplicabilidad de los materiales en condiciones ambientales específicas. En este caso, las semibio copoliamidas exhiben los siguientes valores de T_g : el co-PHFA de 297 °C, co-PMBD de 292 °C y co-PTFA una T_g de 305 °C (Figura 27), las cuales son mayores que la presentada por la homopoliamida PHFA (281 °C), lo que indica que las copoliamidas son más resistentes a la deformación térmica, probablemente debido a la inclusión de mayor cantidad de grupos voluminosos CF_3 , que contribuyen a la rigidez estructural del polímero.

Tabla 9. T_g y T_{d10} de las membranas obtenidas

Membranas	T_g (°C)	T_{d10} (°C)
PHFA	281	242.13
co-PHFA	297	421.71
co-PMBD	292	375.68
co-PTFA	305	420.95

La temperatura de transición vítrea se considera una medida de la rigidez de la cadena principal de un polímero, donde una mayor rigidez puede conducir a una mayor permeabilidad selectiva en el transporte de gases. Esto significa que, a medida que aumenta la rigidez de la cadena del polímero (lo que se refleja en una temperatura de transición vítrea más alta), el material tiende a

ser más eficaz en separar diferentes gases debido a su mayor capacidad para controlar el paso de moléculas a través de su estructura.

7.11 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas indican la resistencia de un material al aplicarle un esfuerzo externo. En la Tabla 10 se presenta los valores obtenidos mediante una prueba de tensión. Las membranas presentaron valores de resistencia a la tracción en el rango de 27.7 a 46.9 MPa, módulos de Young entre 1.20 y 1.78 GPa y un porcentaje de elongación entre 3.18 y 4.39 %. El aumento en las propiedades mecánicas de los copolímeros está estrechamente relacionado con el incremento del peso molecular, ya que este factor influye directamente en la estructura y la cohesión interna del material. A medida que el peso molecular aumenta, las cadenas macromoleculares se vuelven más largas, lo que mejora la interacción entre ellas y fortalece el enredo macromolecular.

En general, estas membranas presentaron características mecánicas suficientes que las hacen aptas para aplicaciones de separación de gases, donde la resistencia y la estabilidad mecánica del material son cruciales para su desempeño eficiente.

Tabla 10. Propiedades mecánicas de las membranas PHFA, co-PHFA, co-PMBD y co-PTFA.

Membranas	Módulo (GPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación (%)
PHFA	1.20 ± 0.19	27.75 ± 4.34	3.18 ± 0.88
co-PHFA	1.37 ± 0.18	46.92 ± 6.52	4.39 ± 0.91
co-PMBD	1.78 ± 0.24	45.32 ± 6.9	4.27 ± 0.02
co-PTFA	1.55 ± 0.82	42.08 ± 4.98	4.25 ± 1.37

7.12 Propiedades de transporte de gases puros

Se evaluaron las propiedades de transporte de seis gases puros (He, H₂, O₂, N₂, CH₄ y CO₂) a 2 atm de presión y 35 °C. En la Tabla 11 se muestra los valores obtenidos de los coeficientes de permeabilidad y selectividad de las membranas analizadas. La permeabilidad fue mayor para los gases de menor diámetro cinético, en el siguiente orden: He > H₂ > CO₂, mientras que fue menor para los gases de mayor diámetro cinético en el orden: O₂ > N₂ > CH₄. La muestra co-PTFA fue

la que presentó menor permeabilidad y co-PMBD fue la que presentó mayor permeabilidad a estos gases puros. En las copoliamidas se observó un incremento en la fracción de volumen libre (FVL) en comparación con la homopoliamida PHFA, lo cual facilita la difusión de las moléculas de gas a través de la membrana (Budd, 2005), aumentando la permeabilidad. Aunque la FVL es un factor importante para explicar las diferencias en la permeabilidad de las membranas a los gases, no es suficiente para explicar todos los aspectos del fenómeno en detalle. Una mayor distancia entre cadena (*d-spacing*), también conlleva a un incremento de la permeabilidad, tal como lo describe Cetina-Mancilla, *et al.*, 2024.

Los valores de coeficientes de permeabilidad de las membranas PHFA y co-PHFA disminuyeron en el siguiente orden $P(\text{He}) > P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2) > P(\text{CH}_4)$. Se observó un incremento general en los valores de permeabilidad de la copoliamida co-PHFA en comparación con el homopolímero PHFA, lo cual se atribuye a la incorporación del monómero HFBA, que introduce una mayor cantidad de grupos CF_3 disponibles en la cadena polimérica.

Se ha reportado que la introducción de grupos CF_3 mejora considerablemente diversas propiedades de los polímeros, como la permeabilidad, la solubilidad, la estabilidad térmica, y la transparencia óptica, mientras disminuye la cristalinidad, la constante dieléctrica y la absorción de agua (Santiago-Garcia, 2017). En este caso, se evidencia no solo un incremento en el coeficiente de permeabilidad, sino también un aumento en la selectividad ideal. La selectividad ideal para CO_2/CH_4 fue de 20 en PHFA y 29.62 para co-PHFA, mientras que la selectividad H_2/CH_4 fue de 31.66 en PHFA y 67.63 en co-PHFA. Según los resultados de DRX, se observa que el espaciado d_2 fue de 3.79 en co-PHFA, lo que podría explicar la mejora en la separación de gases en comparación con su homopoliamida PHFA.

La copoliamida co-PMBD presentó valores similares al co-PHFA con altos coeficientes de permeabilidad ($P_{\text{H}_2}=69.86$, $P_{\text{He}}=71.88$, $P_{\text{O}_2}=6.47$, $P_{\text{N}_2}=1.30$, $P_{\text{CH}_4}=0.94$ y $P_{\text{CO}_2}=26.44$ Barrer) y de selectividad ideal ($P_{\text{H}_2}/P_{\text{CH}_4}=74.31$ y $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4}=28.12$). En contraste, co-PTFA presentó solo valores mayores de coeficiente de permeabilidad para H_2 y He, pero menores para O_2 , N_2 , CH_4 y CO_2 ($P_{\text{H}_2}=42.55$, $P_{\text{He}}=52.40$, $P_{\text{O}_2}=2.93$, $P_{\text{N}_2}=0.65$, $P_{\text{CH}_4}=0.57$ y $P_{\text{CO}_2}=11.69$ Barrer) y mayor selectividad para $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CH}_4}=74$ y menor para $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4}=20.50$. Al comparar los valores de FVL de todas las membranas, se observa que co-PTFA presentó el menor valor de FVL, lo que indica una mayor difusión a los gases de menor diámetro (H_2 , He) y menor difusión a gases de mayor tamaño (O_2 , N_2 , CH_4 y CO_2).

Se sabe que la introducción de grupos pendientes voluminosos como el $-\text{CF}_3$ conduce a un incremento en la FVL y en consecuencia un incremento en la permeabilidad de las membranas poliméricas (Espeso, 2006). En general, la incorporación de grupos $-\text{CF}_3$ puede mejorar el

rendimiento de las membranas en aplicaciones que priorizan la permeación, pero también plantea el reto de mantener una alta selectividad, especialmente para gases de diferentes tamaños y polaridades.

7.12.1 Comparación con membranas previamente reportadas

Se realizó una comparación con las membranas propuestas en la Tabla 11, evaluando los valores de permeabilidad de gases para HFA-TERT, DAIA-6F y Matrimid (Figura 28), las cuales comparten los fragmentos hexafluoroisopropiliden bis(fenilo). En esta comparación, las membranas co-PHFA y co-PMBD mostraron los mayores valores de permeabilidad a gases (O_2 , CH_4 y CO_2) en comparación con las membranas HFA-TERT (Carrera-Figueiras, *et al.*, 2005), DAIA-6F (Santiago-García, *et al.*, 2015) y Matrimid (Guiver, *et al.*, 2002). Aunque las membranas PHFA y co-PTFA no presentaron los valores más altos de permeabilidad, sus resultados fueron competitivos con los de las membranas comparadas, destacando que estas contienen una fracción de origen biológico, lo que podría considerarse una ventaja como sustituto renovable en estos sistemas.

En cuanto a la selectividad, las membranas co-PHFA y co-PMBD presentaron valores de selectividad CO_2/CH_4 similares o incluso mayor que la de HFA-TERT, DAIA-6F y Matrimid, lo que resalta su potencial competitivo para aplicaciones en separación de gases.

Tabla 11. Coeficientes de permeabilidad a los gases y selectividad ideal para las membranas obtenidas.

Membrana	Permeabilidad (Barrer)						Selectividad ($\alpha_{\frac{A}{B}}$)		
	H_2	He	O_2	N_2	CH_4	CO_2	H_2/CH_4	CO_2/CH_4	H_2/N_2
PHFA	24.70	34.14	3.09	0.78	0.78	15.60	31.66	20	31.66
co-PHFA	59.52	81.16	6.08	1.33	0.88	25.81	67.63	29.62	44.75
co-PMBD	69.86	71.88	6.47	1.30	0.94	26.44	74.31	28.12	53.73
co-PTFA	42.55	52.40	2.93	0.65	0.57	11.69	74.64	20.50	65.46
HFA-TERT^A	-	66.00	5.80	1.10	0.86	26.08	-	31.18	-
DAIA-6F^B	-	-	2.38	0.71	0.65	9.66	-	14.9	-
Matrimid^C	-	-	1.90	0.27	0.24	8.70	-	28.93	-

1 Barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$

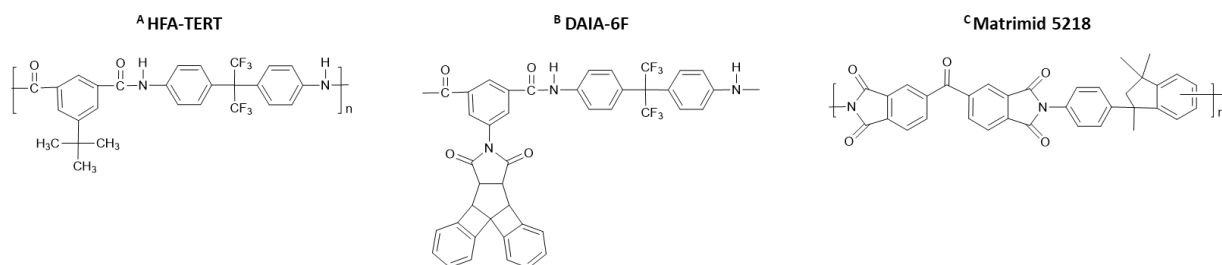


Figura 28. Estructuras químicas de HFA-TERT (Carrera-Figueiras, *et al.*, 2005), DAIA-6F (Santiago-García, *et al.*, 2015) que contienen grupos CF₃ voluminosos y Matrimid 5218 (Guiver, *et al.*, 2002), usados para la comparación (Tabla 11).

La Figura 29 muestra la correlación entre el par de gases H₂/CH₄ en el diagrama de Robeson, 2008, para las poliamidas elaboradas con FDCA y dos poliamidas comerciales que contienen grupos pendientes voluminosos. Todas las poliamidas sintetizadas en este trabajo muestran un incremento en la permeabilidad en comparación con Matrimid y acetato de celulosa (Puleo *et al.*, 1989).

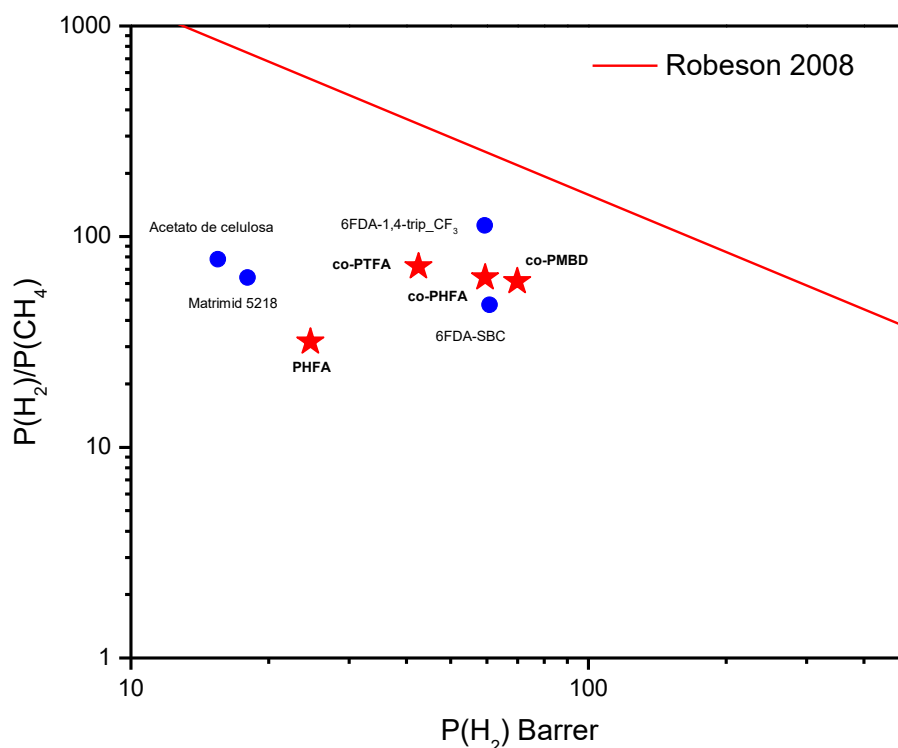


Figura 29. Selectividad H₂/CH₄ vs permeabilidad H₂ de PHFA, co-PHFA, co-PMBD y co-PTFA con polímeros de la Tabla 11.

En la Figura 30 se observa una gráfica de selectividad del P_{CO_2}/P_{CH_4} frente a P_{CO_2} , en la que se comparan las cuatro membranas obtenidas con tres membranas comerciales. De las cuatro membranas sintetizadas, co-PMBD y co-PHFA presentan los valores más cercanos al límite de Robeson, y tienen una mayor permeabilidad sin pérdida de selectividad en comparación con el acetato de celulosa.

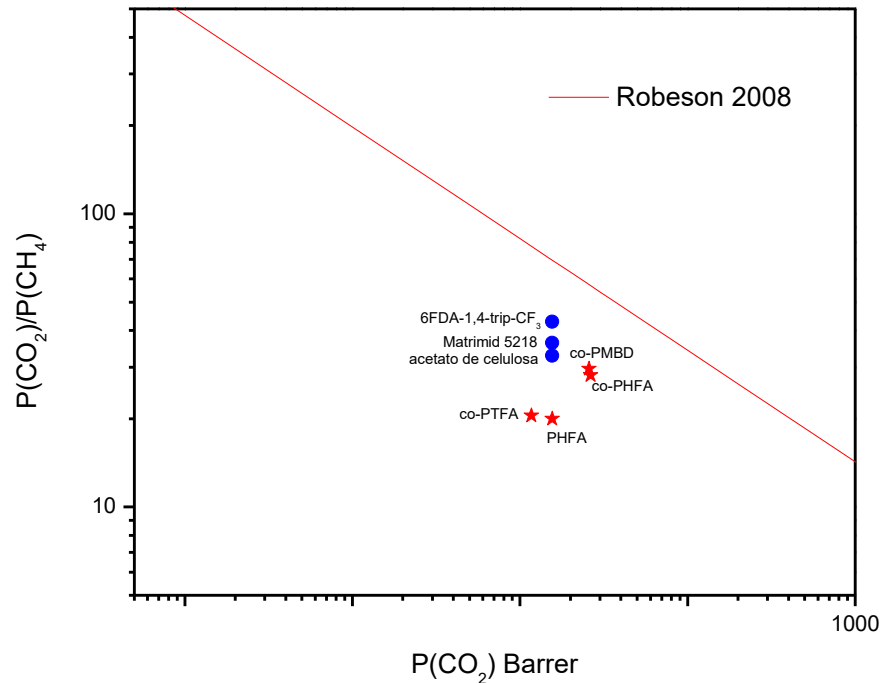


Figura 30. Selectividad CO_2/CH_4 vs permeabilidad CO_2 de PHFA, co-PHFA, co-PMBD y co-PTFA con polímeros de la Tabla 11 y acetato de celulosa.

La movilidad de las moléculas penetrantes en la membrana se mide mediante el parámetro de coeficiente de difusión (D). Para las membranas analizadas, el orden de los cuatro gases analizados fue de $D(O_2) > D(CO_2) > D(N_2) > D(CH_4)$. Se esperaba que el gas CO_2 difundiera más rápido en comparación con el O_2 debido al diámetro cinético el cual es menor, lo cual no ocurrió. Este fenómeno se asocia con la interacción favorable entre la molécula de gas CO_2 y el grupo amida polar presente en la cadena polimérica de las membranas, interacción que no se presenta con el O_2 , CH_4 y el N_2 . Otra posible explicación es la forma menos esférica del CO_2 en comparación con otras moléculas diatómicas como el N_2 o el O_2 . (Bera *et al.*, 2014). En resumen, la diferencia en difusión se debe tanto a las interacciones moleculares específicas con la estructura de la membrana como a las características geométricas de las moléculas del gas, lo que influye en su movilidad a través de la matriz polimérica.

El coeficiente de solubilidad (S) determina la capacidad de una membrana de absorber un gas, lo cual está directamente relacionado con las interacciones específicas entre el gas y el polímero. Estas interacciones pueden incrementarse debido a factores como la condensabilidad del gas penetrante, el volumen libre disponible y las interacciones polímero-gas. Los valores de coeficiente de solubilidad (Tabla 12) obtenidos para las muestras presentaron el siguiente orden: $S(CO_2) > S(CH_4) > S(O_2) > S(N_2)$. Se ha demostrado que el coeficiente de solubilidad es mayor para la molécula de CO_2 en comparación con otros gases, debido al fuerte cuadrupolo de la molécula de CO_2 . Este cuadrupolo induce una interacción electrostática entre el CO_2 y los grupos C=O de la amida, lo que mejora los valores de coeficiente de solubilidad en todas las muestras y da como resultado una mayor permeabilidad del CO_2 (Bera *et al.*, 2014). En general, la mayor solubilidad del CO_2 en comparación con otros gases refleja una afinidad química específica entre el gas y la estructura del polímero, lo que contribuye significativamente a su permeabilidad y eficiencia en procesos de separación de gases.

Tabla 12. Coeficientes de solubilidad para las membranas obtenidas

Membrana	CO ₂		O ₂		N ₂		CH ₄	
	<i>D^a</i>	<i>S^b</i>	<i>D^a</i>	<i>S^b</i>	<i>D^a</i>	<i>S^b</i>	<i>D^a</i>	<i>S^b</i>
PHFA	2.52	6.19	5.46	0.56	1.43	0.54	0.23	3.39
co-PHFA	2.95	8.74	9.84	0.61	2.87	0.46	0.32	2.75
co-PMBD	3.08	8.58	7.87	0.82	1.83	0.71	0.37	2.54
co-PTFA	2.04	5.73	5.80	0.50	0.89	0.73	0.17	3.35

^a Coeficiente de difusión ($D \times 10^{-8}$) cm²s⁻¹.

^b Coeficiente de solubilidad ($S \times 10^{-2}$) cm³ (STP) cm³ cmHg.

7.13 Envejecimiento

El envejecimiento de membranas es un fenómeno importante a considerar, ya que puede afectar las propiedades de permeabilidad de los materiales a lo largo del tiempo. Este proceso implica cambios físicos y químicos en las membranas que pueden ser causados por factores como la exposición al ambiente, la temperatura, la humedad y la interacción con los gases penetrantes.

Los valores de permeabilidad después de un periodo de envejecimiento de 90 días al ambiente se presentan en la Tabla 13. Aunque todas las muestras analizadas muestran la misma tendencia en cuanto al diámetro cinético de los gases, se observa una disminución en el coeficiente de permeabilidad para todos los gases analizados después del periodo de envejecimiento. Este comportamiento está relacionado con el deterioro estructural o la reorganización molecular de las membranas con el tiempo, lo que afecta su capacidad de separación. La muestra PHFA presentó una disminución de la permeabilidad para el CO₂, que pasa de 15.60 a 10.97 Barrer, siendo la muestra con la menor pérdida. Mientras que la membrana co-PTFA experimentó la mayor caída en los valores de la permeabilidad, con el gas He, pasando de 52.40 a 21.16 Barrer. La disminución de la permeabilidad en los gases puede ser consecuencia de una reducción en el volumen libre de los polímeros, lo que limita el paso de las moléculas de gas a través de la membrana (Staiger *et al.*, 2008).

De igual manera se observa una disminución en la selectividad ideal para los pares de gases, H₂/CH₄, CO₂/CH₄ y H₂/N₂. A pesar de la reducción en el volumen libre, esta no es suficiente para mejorar la selectividad de las membranas, lo que indica que la pérdida de selectividad podría estar relacionada con otros factores estructurales o de interacción entre el gas y el polímero durante el envejecimiento.

Tabla 13. Valores de coeficiente de permeabilidad y selectividad de las membranas después de un periodo de envejecimiento.

Membrana	Permeabilidad (Barrer)						Selectividad ($\alpha_{\frac{A}{B}}$)		
	H ₂	He	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /N ₂
PHFA	23.56	33.79	2.54	0.78	0.64	10.97	36.81	17.14	30.20
co-PHFA	44.59	66.08	3.36	0.88	0.69	14.99	64.62	21.72	50.67
co-PMBD	46.73	47.96	3.84	0.87	0.83	17.84	56.30	21.49	53.71
co-PTFA	16.56	21.16	1.15	0.47	0.38	3.97	43.57	10.44	35.23

7.14 Plastificación.

El fenómeno de plastificación ocurre debido a las interacciones que se generan durante el empaquetamiento de las cadenas poliméricas y el aumento de la movilidad intersegmental del polímero, inducido por la sorción de ciertos penetrantes, como el CO₂, en la matriz polimérica. Estas interacciones limitan la capacidad de separación de la membrana, lo que provoca un

aumento en la permeabilidad, pero, a su vez, una pérdida de selectividad (Ahmad *et al.*, 2015). En este trabajo, se midió el coeficiente de permeabilidad para CO₂ y CH₄ a presiones de 2, 4, 6, 8 y 10 bar a 35 °C en las muestras que presentaron mayor permeabilidad (PHFA, co-PHFA y co-PMBD). Como se puede observar en la Figura 31, la permeabilidad para CO₂ permanece prácticamente constante con el aumento de la presión, lo que confirma la ausencia de plastificación en las membranas dentro del intervalo de presiones analizadas.

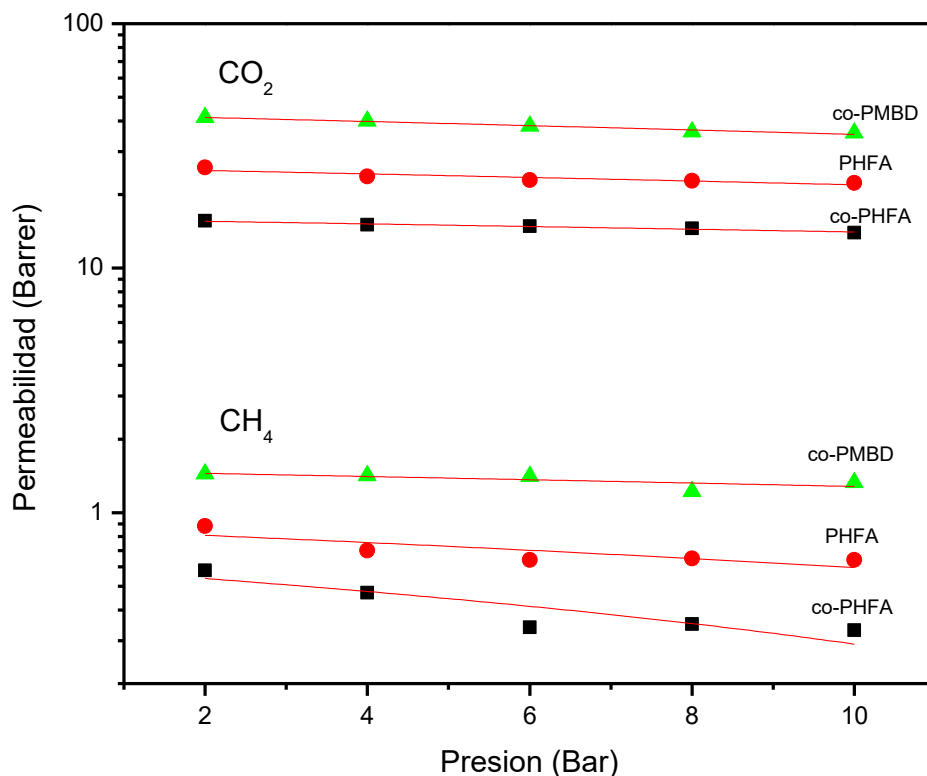


Figura 31. Comportamientos en la permeabilidad de las membranas PHFA, co-PHFA y co-PMBD a diferentes presiones.

Sin embargo, se observó una ligera disminución en la permeabilidad del CH₄ con el aumento de la presión, una tendencia típica en polímeros vitreos debido a la saturación de los sitios Langmuir (Zhang *et al.*, 2019). Además, esta disminución podría estar relacionada con el fenómeno de compresión, el cual reduce la fracción de volumen libre en la membrana. Esta reducción en la FVL disminuye la difusividad del gas, lo que a su vez lleva a una menor permeabilidad.

7.15 Degradación enzimática

La degradación enzimática es un proceso clave para evaluar la biodegradabilidad y estabilidad de polímeros utilizados en aplicaciones ambientales, biomédicas e industriales. La degradación de diferentes tipos de polímeros biodegradables y no biodegradables es comúnmente lograda mediante hidrólisis enzimática. En este estudio, la degradación enzimática de las membranas fue realizada en una solución buffer a 37 °C utilizando lipasa pancreática porcina. Los cambios en la morfología de las muestras de membranas se monitorearon por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) antes y después del proceso de degradación enzimática. Como se puede observar en la Figura 32, después de 30 días en contacto con la enzima, las superficies de las muestras PHFA, co-PHFA, co-PMBD y co-PTFA presentaron cavidades y superficies irregulares como resultado de la degradación enzimática, aunque no se presentaron pérdidas de masa significativas en las membranas.

Se encontró que las membranas co-PHFA, co-PMBD y co-PTFA presentaron mayores niveles de degradación en comparación con PHFA. Esta mayor degradación de los copolímeros podría atribuirse a la ausencia de regiones cristalinas, previamente confirmado por DRX. Sin embargo, también es importante considerar que otros factores, como la composición química y el área superficial de cada poliamida, podrían influir en la degradación. Aunque los enlaces amida son generalmente resistentes a la degradación, en este caso se observaron cambios significativos en las superficies de las membranas, en particular en la muestra co-PTFA.

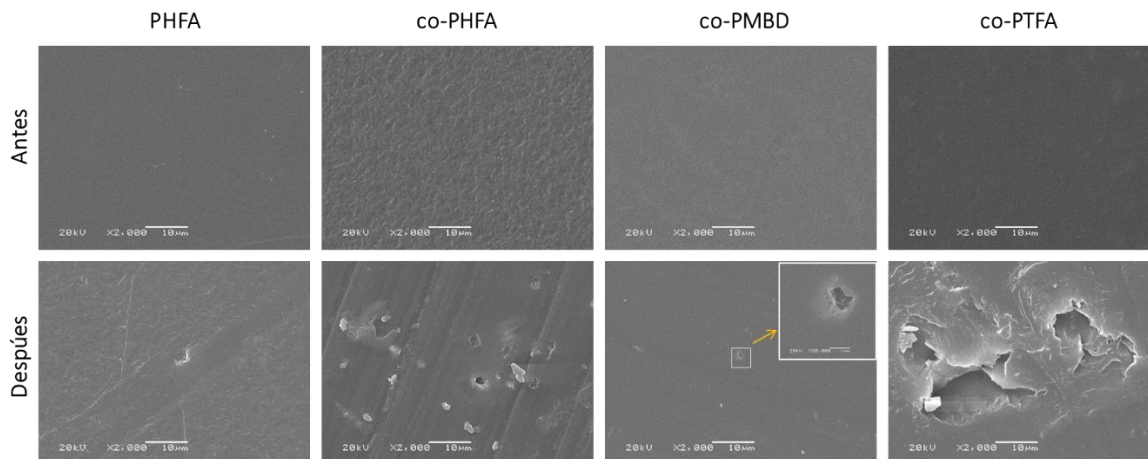


Figura 32. Proceso de degradación de las membranas expuestas a enzima pancreática durante 30 días.

8. CONCLUSIONES

Se confirmó por RMN ^1H y FTIR la obtención de cuatro nuevas homopoliamidas (PTFA, PHFA, PMBD y PDED) con rendimientos que oscilan entre 45 y 88 %, y masas moleculares (M_n) entre 10268 y 29613 g/mol. Los homopolímeros PHFA y PDED fueron solubles en la mayoría de los solventes probados, como son: DMAc, DMF, NMP, THF y DMSO, mientras que el homopolímero PTFA fue parcialmente soluble, y el PMBD únicamente fue soluble en DMF con LiBr.

Asimismo, se sintetizaron cuatro nuevas copoliamidas (co-PTFA, co-PHFA, co-PMBD y co-PDED) con rendimientos mayores a 92%, con masas moleculares entre 14707 y 32747 g/mol y con mejorada solubilidad en comparación con las homopoliamidas.

Los patrones de difracción de rayos X de las membranas analizadas mostraron halos amorfos con espaciamentos interplanares en el rango de 5.99 Å a 7.23 Å, en el siguiente orden: PHFA < co-PTFA < co-PMBD < co-PHFA. Las fracciones de volumen libre (FVL) se obtuvieron en un rango de 0.111 a 0.126, en el orden: co-PTFA < PHFA < co-PMBD < co-PHFA, lo que indica un menor empaquetamiento molecular en los copolímeros. Los homopolímeros y copolímeros exhibieron elevada estabilidad térmica, con temperaturas de degradación superiores a los 380 °C, altos contenido de carbono residual a 700 °C y propiedades mecánicas adecuadas para su aplicación en procesos de separación de gases.

En términos de separación de gases las copoliamidas co-PMBD, co-PHFA y la homopoliamida PHFA presentaron las mayores permeabilidades. En comparación con PHFA, la copoliamida co-PTFA presentó mayor permeabilidad para los gases He y H_2 , pero menor permeabilidad para los gases O_2 , N_2 , CH_4 y CO_2 . Con el aumento de la presión, las membranas presentaron una permeabilidad constante para el CO_2 , lo que confirma la ausencia de plastificación en el intervalo de presiones analizadas (2-10 bar).

Durante el envejecimiento, las membranas mostraron una disminución en permeabilidad y selectividad, atribuida a procesos de reorganización de las cadenas poliméricas, así como a la pérdida de volumen libre. Sin embargo, las copoliamidas co-PHFA y co-PMBD y homopoliamidas PHFA mantuvieron su capacidad de separación de gases, indicando una mejor estabilidad a largo plazo.

Por último, se identificó degradación en la superficie de las membranas expuestas a una enzima lipasa pancreática porcina, observándose cavidades y superficies irregulares principalmente en las copoliamidas, lo que sugiere una mayor susceptibilidad a la biodegradación en comparación con las homopoliamidas.

9. REFERENCIAS

- Abe, F. (1986). Separation membrane and process for manufacturing, the same. European Patent Application. 0195549.
- Ahmad, A.L., Adewole, J.K., Leo, C.P., Ismail, S., Sultan, A.S., Olatunji, S.O. (2015). Prediction of Plasticization of Polymeric Membranes for CO₂ Removal from Natural Gas. *Journal of Membrane Science*. 481, 39-46.
- Alfaro, S. (2002). Desarrollo de membranas inorgánicas porosas para separación selectiva de gases. Tesis de Doctorado. Universidad de Chihuahua. Chihuahua.
- Aroon, M.A., Ismail, A.F., Matsuura, T., Montazer-Rahmati, M.M. (2010). Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review. *Separation and Purification Technology*. 75, 229-242.
- Bandyopadhyay, P., Bera, D., Banerjee, S. (2013). Synthesis, Characterization and gas transport properties of semifluorinated ney aromatic polyamides. *Separation and Purification Technology*. 104, 138-149.
- Banerjee, S., Maji, S. (2011). High-performance processable aromatic polyamides. In: Mitaal V, (Ed.). *High performance polymers and engineering plastics*. Salem, Massachusetts, USA: Scrivener Publishing.
- Behniafar, H., Zardoozi, F., Rastkar, A. (2012). Fluoro-containing poly(amide-imide)s with sterically hindered pendants: Synthesis and caracterizacion. *J. Fluorine Chemistry*. 138, 34-41.
- Bera, D., Bandyopadhyay, P., Ghosh, S., Banerjee, S. (2014). Gas transport properties of aromatic polyamides containing adamantly moiety. *Journal of Membrane Science*. 453, 175-191.
- Bera, D., Bandyopadhyay, P., Ghosh, S., Banerjee, S., Padmanabhan, V. (2015). Highly gas permeable aromatic polyamides containing adamantane substituted triphenylamine. *Journal membrane Science*. 474. 20-31.
- Bera, D., Chatterjee, R., Banerjee, S. (2021). Aromatic polyamide nonporous membranes for gas separation application. *E-Polymers* 21: 108-130.
- Bera, D., Padmanabhan., Banerjee, S. (2015). Highly Gas Permeable Polyamides Based on Substituted Triphenylamine. *Macromolecules*. 48, 13, 4541-4554.
- Boussie, T., Dias, E., Fresco, Z., Murphy, V. (2013). Productions of adipic acid and derivates from carbohydrate-containing materials. U.S. Patent 8501989.
- Budd, P.M., McKeown N.B., Fritsch, D. (2005). Free volume and intrinsic microporosity in polymers. *Journal of Material Chemistry*, 15, 1997-1986.

Calderón, V. (2007). Síntesis, Caracterización, Propiedades y Aplicaciones de Nuevas Poliamidas Aromáticas con Subestructuras Beonzoéter Corona Y Benzonpodandos en la Cadena Lateral. Tesis doctoral. Universidad de Burgos. Departamento de Química. Grupo de Polímeros.

Carrera-Figueiras, C., Aguilar-Vega, M. (2005). Gas permeability and selectivity of hexafluoroisopropylidene aromatic isophthalic copolyamides. *Journal Polymer Science. Part B.* 43, 2625-2638.

Cetina-Mancilla, E., Camacho-Zuñiga, C., González-Díaz M.O., Cervantes T, A., Ruiz-Treviño, A.F., Vivaldo-Lima, E., Vera-Graziano, R., Zolotukhin, M.G., Sulub-Sulub R., Aguilar-Vega, M. (2024). Room temperatura synthesis, characterization and enhanced gas transport properties of novel poly(oxindolylidene arylene)s with dibenzothiophene, dibenzothiophene-S-oxide and dibenzothiophene-S,S-dioxide fragments in the main chain. *Separation and Purification Technology*, 341, 126853.

Cetina-Mancilla, E., Hernández-Martínez, H., Zolotukhin, M.G., Ruiz-Treviño, F.A., González-Díaz, M.O., Cardenas, J., Scherf, U. (2019). POXINAR Membrane Family for Gas Separation. *Engineering Chemistry Research*. 58, 33, 15280-15287.

Corma, A., Iborra, S., Velty. A. (2007). Chemical routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chemical Reviews*. 107,2411-2502.

Debaditya, B., Rimpa, C., Susanta, B. (2021). Aromatic polyamide nonporous membrane for gas separation application. *e-Polymers* 21: 108-130.

Deshan, ADK., Atanda, L., Moghaddam, L., Rackemann, D.W., Beltramini, J., Doherty. W.O.S. (2020). Heterogeneous Catalytic Conversion of sugar into 2,5-Furandicarboxylic Acid. *Frontiers in Chemistry*. 8, 659.

Ding, X., Tan, F., Zhao, H., Hua, M., Wang, M., Xin, Q., Zhang, Y. (2019). Enhancing gas permeation and separation performance of polymeric membrane by incorporating hollow polyamide nanoparticles with dense shell. *Journal of Membrane Science*. 570-571, 53-60.

Espeso, J., Lozano, A.E., de la Campa, J.G., de Abajo, J. (2006). Effect of substituents on the permeation properties of polyamide membranas. *Journal Membrane Ciencie*. 280, 659-665.

García, J.M., García, F.C., Serna, F., de la Peña, J.L. (2010). High-performance aromatic polyamides. *Progress in Polymer Science*. 35, 623-686.

Ghosal, K., Freeman, B., Chern, R., Alvarez, J., de la Campa, J., Lozano, A., de Abajo, J. (1995). Gas Separation Properties of Aromatic Polyamides Containing Hexafluoroisopropylidene Groups. *Journal of Membrane Science*. 104, 231-241.

Gong, H., Siang, L., Bae, T-H. (2016). Mixed-matrix membranes containing inorganically surface-modified 5A zeolite for enhanced CO₂/CH₄ separation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 237, 82-89.

González-Díaz, M.O., Cetina-Mancilla, E., Sulub-Sulub, Rita., Montes-Luna, A., Olvera, L.I., Zolotukhin, M.G., Cárdenas, J., Aguilar-Vega, M. (2020). Novel fluorinated aromatic polymers with ether-bond-free aryl backbones for pure and mixed gas separation. *Journal of Membrane Science* 606, 118114.

González-Díaz, M.O., Pérez-Francisco, J.M., Herrera-Kao, W., González-Díaz, A., Montes-Luna, A., Aguilar-Vega, M. (2017). Novel copolyaramides with bulky flexible groups for pure and mixed-gas separation. *Separation and Purification Technology*. Separation and Purification Technology. 5866 (17).

González-Díaz, M.O., Sulub-Sulub, Rita., Herrera-Kao, W., Vázquez-Torres, H., Zolotukhin, M.G., Aguilar-Vera, M.J. (2018). Enhanced gas transport performance of polyamide membranes by post-polymerization modification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 57, 8989-5983.

Gorbanev, Y., Klitgaard, K., Woodley, J., Chistensen, C., Riisager, A. (2009). Gold-Catalyzed Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural in Water at Ambiente Temperature. *ChemSusChem*. 2, 672-675.

Guido, S., Vito, S. (1994). Catalytic Inorganic Membranes Reactor: Present Experience and Future Opportunities. *Catalysis Reviews*. 36. 305-384.

Guiver, M.D., Rovertson, G.P., Dai, Y., Bilodeau, F., Kang, Y.S., Lee, K.J., Won, J. (2002). Structural characterization and gas transport properties of brominated matrimid polyamide. *Journal Polymer Science. Part A: Polym. Chem*. 40, 193-4204.

Hernández-Martínez, H., Coutino-Gonzalez, E., Espejel-Ayala, F., Ruiz-Treviño, F.A., Guerrero-Heredia, G., García-Riego, A.L., Olvera, L.R. (2021). Mixed Matrix Membranes Base on Fluoropolymers with m- and p-Terphenyl Fragments for Gas Separation Applications. *ACS Omega* 6, 4921-4931.

Hu, T., Lee, W.H., Zhao, J., Bae, J.Y., Kim, J.S., Wang, Zhen., Yan, J., Zhuang, Y., Lee, Y.M. (2020). Troger's Base (TB)-containing polyimide membranes derived from bio-based dianhydrides for gas separations. *Journal of Membranes Science* 610, 118255.

Ito, T., Shiota, R., Taniguchi, N., Spontak, R.J., Nagai, K. (2020). Gas-Separation and Physical Properties of ABA Triblock Copolymers Synthesized from Polyamide and Hydrophilic Adamantane Derivatives. *Polymer*. 2020, 122642.

Ito, Tsubasa., Shiota, Ryunosuke., Taniguchi, Naomi., Spontak, Richard J., Nagai, Kazukiyo. (2020). Gas-Separation and Physical Properties of ABA Triblock Copolymers Synthesized from Polyamide and Hydrophilic Adamantane Derivatives. *Polymer* S0032-3861(20)30473-0.

Jiang, L., Gonzalez-Diaz, A., Ling-Chin, J., Malik, A., Roskilly, A.P., Smallbone, A.J. (2020). PEF plastic synthesized from industrial carbon dioxide and biowaste. *Nature Sustainability*. 3, 761-767,

Kertik, A., Wee, L.H., Sentosun, K., Navarro, J.A.R., Bals, Sara., Martens, J.A., Vankelecom, F. (2020). High-Performance CO₂-Selective Hybrid Membranes by Exploiting MOF-Breathing Effects. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 12, 2952-2961.

Klass, D. (1998). Biomass for renewable energy, Fuels and Chemicals. Libro. Academic Press. Entech international Inc.

Knoop, R., Vogelzang, W., Van Hareve, J., van Es, D. (2013). High molecular weight poly (ethylene-2,5-furanoate, critical aspects in synthesis and mechanical property determination. *Journal Polymerics. Chemistry*. 51, 4191-4199.

Koros, W.J., Coleman, M.R., Walker, D.R.B. (1992). Controlled permeability polymer membranes. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 22, 47-89.

Lee, W.H., Seong, J.G., Bae, J.Y., Wang, H.Y., Moon, S.J., Jung J.T., Do, Y.S., Kang, H., Park C.H., Lee, Y.M. (2021). Thermally rearranged semi-interpenetrating polymer network (TR-SIPN) membranes for gas and olefin/paraffin separation. *Journal of Membrane Science* 625, 119157.

Liu, B., ren, Y., Zhang, Z. (2015) Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid in water under mild conditions. *Green chemistry*, 17, 1610-1617.

Liu, J., Wang, K., Lin, L., Liu, R. (2016). Synthesis and property of fluorinated polyimides with double bond end groups for UV-cured coating. *Organic Coatings*, 99, 103-109.

Luo, K., Wang T., Yu, J., Zhu, J., Hu, Z. (2016). Semi-bio-based aromatic polyamides from 2,5-furandicarboxylic acid: toward high-performance polymers from renewable resources. *RSC Advances*. 90.

Martuscelli, E., Marchetta, C. (1987). New Polymeric Materials: Reactive Processing and Physical Properties. Libro. Institute of Research on Polymers Technology of Italian CNR (Naples).

Matson, S., López, J., Quinn, J. (1983). Separation of Gases with Synthetic Membranes. *Chemical Engineering Science*. 38, 4, 503-524.

Matsukata, M. (1999). Conversion of dry gel to microporous crystals in gas phase. *Topics in Catalysis* 9. 77-99.

Maya, E.M., Lozano, A.E., de Abajo, J., de la Campa, J.G. (2007). Chemical modification of copolyimides with the bulky pendent groups: effect of modification on solubility and thermal stability. *Polym. Degrad. Stabil.* 92, 2294-2299.

- Megual, J. (1989). Fundamentos de los procesos de transporte y separación en las membranas. Libro. Universidad de Murcia. España.
- Mosleh, S., Mozdianford, M.R., Hemmati, M., Khanbabaer, G.H. (2016). Synthesis and characterization of rubber/glassy blend membranes for CO₂/CH₄ gas separation. *Journal of Polymers Research*. 23, 120.
- Muñoz, H. (2010). Gestión medioambiental de salmueras de desalado de bacalo. Tratamiento mediante tecnología de membranas. Tesis doctoral. Universitat Politècnica de Valencia, España.
- Nie, C., Ma, L., Xia, Y., He, C., Deng, J., Wang, L., Cheng, C., Sun, S., Zhao, C. (2015). Novel heparin-mimicking polymer brush grafted carbon nanotube/PES composite membranes for safe and efficient blood purification. *J. Membrane Science*. 475, 455-468.
- Palacio, L., Prádano, P., Hernández, A. (2014). Procesos de separación: membranas en el día a día. *Revista de Ciencias*, 4,5-10.
- Pereira, S., Peinemann, K-V. (2006). *Membrane Technology*. Second, Revised and Extended Edition ISBN-13 978-3-527-31316-7
- Porter, M. (1990). *Handbook of industrial membrane technology*. Noyes publications. United States.1, 559.
- Powell, C.E., Qiao, G.G. (2006). Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. *Journal membrane. Science*. 279. 1-49.
- Puleo, A.C., Paul, D.R., Kelley, S.S. (1989). The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate. *Journal of Membrane Science*. 301-332.
- Qiao, Z., Zhao, S., Sheng, M., Wang, J., Wang, S., Wang, Z., Zhang, C., & Guiver, M. (2017). Metal-induced ordered microporous polymers for fabricating large-area gas separation membranes. *Nature materials*. 18, 163-168.
- Qui, W., Xu, L., Chen, C-C., Paul, D.R., Koros, W.J. (2013). Gas separation performance of 6FDA-Based polyimides with different chemical structures. *Polymer*. 54, 6226-6235.
- Ramírez, A. (2013). Membranas compuestas base polimérica: preparación, caracterización y estudios para la separación de gases”. Tesis de maestría. Satillo Coahuila.
- Roberson, L.M. (2008). The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*. 320, 390-400.
- Santiago-García, J., Pérez-Francisco, J.M., Loría-Bastarrachea, M.I., Aguilar-Vega, M. (2015). Synthesis and characterizaation of novel polyamides containing dibenzobarrelene pendant groups. *Des. Monomers polym*. 18, 350-359.
- Santiago-Garcia, J.L., Pérez-Francisco, J.M., Zolotukhin, M.G., Vázquez-Torres, H., Aguilar-Vera, M., González-Díaz, M.O. (2017). Gas transport properties of novel aromatic poly- and copolyamides bearing bulky functional groups. *Journal of Membrane Science*, 522, 333-342.

Santiago-Garcia, J.L., Pérez-Francisco, J.M., Zolotukhin, M.G., Vázquez-Torres, H., Aguilar-Vega, M., González-Díaz, M.O. (2017). Gas transport properties of novel aromatic poly- and copolyamides bearing bulky functional groups. *Journal of Membrane Science*. 522, 333-342.

Sastre, A., Pabby, A & Rizvi, S. (2009). "Membrane Applications in Chemical and Pharmaceutical Industries and in Conservation for Natural Resources: Introduction," in *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food and Biotechnological Applications*. CRSS Taylor and Francis groups.

Sholl, D., Lively R. (2016). Seven chemical separations to change the world. *Nature*. 532, 435-437.

Sousa, A.F., Fonseca, A.C., Serra, A.C., Freire, C.S.R., Silvestre, A.J.D., Coelho, J.F.J. (2015). New unsaturated copolyesters based on 2,5-furandicarboxylic acid and their crosslinked derivatives. *Polymer Chemistry*. 6, 5961-5983.

Sousa, A.F., Vilela, C., Fonseca, A.C., Matos, M., Freire, C.S.R., Gruter, G.J.M., Coelho, J.F.J., Silvestre, A.J.D. (2012). Biobased polyesters and other polymers from 2,5-furandicarboxylic acid: a tribute to furan excellency. *Polymer Chemistry*. 1-3.

Tena, A., Marcos-Fernandez, A., Lozano, A.E., de la Campa, J.G., de Abajo, J., Palacio, L., Pradanos, P., Hernández, A. (2013). Thermally Segregated Copolymers with PPO Blocks for Nitrogen Removal from Natural Gas, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 52, 4312.

Yamazaki, N., Matsumoto, M., Higashi, F. (1975). Studies on Reactions of the N-Phosphonium Salts of Pyridines. XIV. Wholly Aromatic Polyamides by the Direct Polycondensation Reaction by Using Phosphites in the Presence of Metal Salts. *Journal of Polymer Science*. 13, 1375-1380.

Yuan, H., Zhao, H., Abraham, H., Andreas, M. (2003). Fast Calculation of van der Waals Volume as a Sum of Atomic and Bond Contributions and Its Application to Drug Compounds. *J. Org. Chem*. 68, 7368-7373.

Zarshenas, K., Raisi, A., Aroujalian. A. (2014). Surface modification of polyamide composite membranes by corona air plasma for gas separation applications. *Journal name*. 00, 1-3.

Zhan, C., Tian, Z., Chen, Y., Qian, D., Ou, S., Dai, Y., Sun, J., He, W., Sun, Y., Li, Y., Hu, X., Zhu, N., Liu, Y., Guo, K. (2025). Chemical Recyclable Bio-Based Semiaromatic Polyamides: Synthesis and Properties. *ACS Polymer Materials*. 7, 4279-4289.

Zhang, M., Deng, L., Xiang, D., Cao, B., Hosseini, S.S., Li, P. (2019). Approaches to Suppress CO₂-Induced Plasticization of Polyimide Membranes in Gas Separation Applications. *Processes*. 7(1), 51.

Zhou, W., Wan, X., Yang, B., Xu, Y., Zhang, W., Zhong, Y. (2013). Synthesis, physical properties and enzymatic degradation of bio-based poly (butylene adipate-co-butylene furandicarboxylate) copolyesters. *Polymer degradation and stability*. 98, 2177-2183.