

“EFECTO DEL GRUPO PIRIDINA EN LA PERMEABILIDAD Y SELECTIVIDAD DE GASES EN POLÍMEROS AROMÁTICOS QUE CONTIENEN TRIFLUOROCARBONO”

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

Estudios con Reconocimiento de Validez Oficial por Decreto
Presidencial del 3 de Abril de 1981.



“EFECTO DEL GRUPO PIRIDINA EN LA PERMEABILIDAD Y SELECTIVIDAD DE GASES EN POLÍMEROS AROMÁTICOS QUE CONTIENEN TRIFLUOROCARBONO”

TESIS

**Que para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA**

P r e s e n t a

GABRIEL GUERRERO HEREDIA

Director: Dr. Alberto Ruiz Treviño.

Lectores: Dr. Mikhail G. Zolotukhin.

M. en C. Suzanne Sánchez García.

México D.F.

2013

Tabla de Contenido.

Tabla de Contenido	3
Índice de Figuras	7
Índice de Tablas	10
INTRODUCCIÓN	12
CAPÍTULO 1 - MARCO TEÓRICO	15
1.1 Antecedentes.....	16
1.1.1 Economía del proceso de separación de gases por membranas.....	18
1.1.2 Aplicaciones comerciales y proveedores.....	20
1.2 Tipos de membranas.....	22
1.2.1 Membranas Isotrópicas.....	22
1.2.1.1 Membranas Microporosas.....	22
1.2.1.2 Membranas Densas, No Porosas.....	22
1.2.2 Membranas Anisotrópicas.....	23
1.2.3 Membranas cerámicas y metálicas.....	23
1.3 Modelo Solución-Difusión.....	24
1.4 Teoría del Transporte en Membranas.....	25

1.4.1 Transporte de gases a través de membranas homogéneas.....	26
1.4.1.1 Coeficiente de Permeabilidad.....	28
1.4.1.2 Coeficiente de Difusión.....	28
1.4.1.3 Coeficiente de Solubilidad.....	29
1.5 Selectividad.....	30
1.6 Volumen Libre.....	31
1.7 Tiempo de Retardo (Time-Lag).....	31
Referencias.....	32
CAPÍTULO 2 – PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..	33
2.1 Monómeros, Catalizadores y Solventes.....	34
2.2 Síntesis de polímeros.....	35
2.3 Formación de membranas o películas poliméricas.....	37
2.4 Evaluación de Propiedades.....	38
2.4.1 Densidad.....	38
2.4.2 Fracción de Volumen Libre.....	38
2.4.3 Termogravimetría.....	39
2.4.4 Permeabilidad y Selectividad.....	39

Referencias.....	43
CAPÍTULO 3 – ANÁLISIS Y DISCUSIÓN.....	44
3.1 Propiedades de los polímeros.....	45
3.2 Estudio de Permeabilidad y Selectividad.....	50
3.3 Relación entre las propiedades de Permeabilidad y Selectividad.....	53
Referencias.....	61
CONCLUSIONES.....	62
APENDICES.....	65
Apéndice A.....	66
A.1 Condiciones de Reacción y Rendimientos.....	66
Apéndice B.....	69
B.1 Densidad.....	69
B.2 Soluciones.....	70
Apéndice C.....	73
C.1 Fracción de Volumen Libre.....	73
Apéndice D.....	77
D.1 Termogravimetría.....	77

Apéndice E	82
E.1 Permeabilidad y Selectividad.....	82

Índice de Figuras.

CAPÍTULO 1 – MARCO TEÓRICO

1.1 Desarrollo histórico de las membranas.....	19
1.2 Diagrama de los principales tipos de membranas.....	24
1.3. Transporte molecular a través de membranas.....	25

CAPÍTULO 2 - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Esquema típico de reacción para los polímeros estudiados en este trabajo.....	35
2.2 Celda de permeación para la separación de gases puros.....	40
2.3 Curva típica obtenida a partir del método Tiempo de Retardo.....	41

CAPÍTULO 3 – ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

3.1. Termogramas de DSC, realizadas para los polímeros estudiados en este trabajo con una rampa de 20°C/min, hasta 250°C, seguido por un enfriamiento a -20°C, para eliminar historia térmica, y rampa final de 20°C/min hasta 500°C, en una atmosfera de Nitrógeno.	49
3.2 Gráfica de Permeabilidad VS Selectividad para el par de Gases O ₂ /N ₂	56

3.3 Gráfica de Permeabilidad VS Selectividad para el par de Gases CO ₂ /CH ₄	57
3.4 Gráfica de Permeabilidad VS Selectividad para el par de Gases H ₂ /CH ₄	58
3.5 Gráfica de Permeabilidad VS Selectividad para el par de Gases CO ₂ /N ₂	59
3.6 Gráfica de permeabilidad de gas i versus el inverso de la fracción del volumen libre.....	60
Apéndice B	
BF.1 Columna de densidad variable.....	71
Apéndice D	
DF.1 Termograma H ₃ CPyTPh.....	77
DF.2 Termograma 50H ₃ CPy/50F ₃ CPh_TPh.....	78
DF.3 Termograma F ₃ CPh_75BPh/25QPh.....	79
DF.4 Termograma F ₃ CPh_50TPh/50QPh.....	80
DF.5 Termograma F ₃ CPh_75TPh/25QPh.....	81
Apéndice E	
EF.1 Hoja de cálculo H ₃ CPyTPh para el gas N ₂	82

EF.2 Hoja de cálculo 50H₃CPy/50F₃CPh_TPh para el gas N₂..... 83

Índice de Tablas.

CAPÍTULO 1 – MARCO TEÓRICO

1.1. Aplicaciones y proveedores de las membranas de separación de gases.....	21
--	----

CAPÍTULO 2 – PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Monómeros utilizados para la síntesis de polímeros estudiados en este trabajo.....	34
---	----

2.2 Estructura química y notación de los monómeros y polímeros que será utilizada en el transcurso de este trabajo.....	36
---	----

CAPÍTULO 3 – ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

3.1. Viscosidad inherente, η , temperatura de transición vítrea, T_g , temperatura de descomposición al 10 % peso perdido de polímero, T_D , volumen específico a 30 °C (v) y Fracción de Volumen Libre (FFV), de los polímeros sintetizados para este trabajo.....	47
--	----

3.2. Viscosidad inherente, η , temperatura de transición vítrea, T_g , temperatura de descomposición al 10 % peso perdido de polímero, T_D , volumen específico a 30 °C (v) y Fracción de Volumen Libre (FFV), membranas de polímeros comerciales y de bibliografía.....	48
---	----

3.3 Permeabilidades en Barrer, Selectividad y Fracción de Volumen Libre de los polímeros estudiados en este trabajo.....	51
--	----

Tabla 3.4 Permeabilidades en Barrer, Selectividades y Fracción de Volumen Libre (FFV) de polímeros comerciales y de bibliografía.....	52
---	----

Apéndice A

AT.1 Condiciones de reacción F ₃ CPh_75BPh/25QPh.....	66
--	----

AT.2 Condiciones de reacción F ₃ CPh_50TPh/50QPh y F ₃ CPh_75TPh/25QPh.....	67
---	----

AT.3 Condiciones de reacción H ₃ CPyTPh.....	68
---	----

Apéndice B

BT.1 Soluciones Columna de Densidad.....	70
--	----

BT.2 Densidades obtenidas en la columna de Densidad.....	72
--	----

Apéndice C

CT.1 Cálculo Fracción de Volumen Libre H ₃ CPyTPh.....	73
---	----

CT.2 Cálculo Fracción de Volumen Libre 50H ₃ CPy/50F ₃ CPh_TPh.....	74
---	----

CT.3 Cálculo Fracción de Volumen Libre F ₃ CPh_75BPh/25QPh.....	75
--	----

CT.4 Cálculo Fracción de Volumen Libre F ₃ CPh_50TPh/50QPh y F ₃ CPh_75TPh/25QPh.....	76
---	----

INTRODUCCIÓN

En esencia una membrana no es más que una discreta y delgada interface que modera la permeación de una especie química que está en contacto con ella. Esta interface puede ser molecularmente homogénea, esto es, completamente uniforme en composición, estructura química y físicamente heterogénea, como por ejemplo que contenga orificios o poros de dimensión finita o consistente en una estructura en capas. Normalmente este sería la definición de un filtro sin embargo por convención el término filtro solo se utiliza para estructuras que separan partículas suspendidas más grandes que 1 μm .

Las membranas presentaban 4 principales problemas que imposibilitaban su desarrollo industrial como alternativa en los procesos de separación. Eran poco confiables, muy lentas, muy poco selectivas y demasiado caras. Las soluciones a estos problemas se han desarrollado en los últimos 30 años y las membranas actualmente son muy comunes.

El descubrimiento principal que ayudo a transformar la separación por membranas para pasar de un laboratorio y llevarlo a nivel industrial, fue el desarrollo en lo 60's del proceso Loeb-Sourirajan para hacer membranas libres de defectos, de alto flujo y Anisotrópicas para el proceso de osmosis inversa.

Las membranas han ganado campo en las tecnologías químicas en los últimos años y son utilizadas en un amplio rango de aplicaciones. La propiedad esencial que se explota es la habilidad de la membrana para controlar el rango de permeación de una especie química a través de ella. (Baker, 2004)

En principio, todos los materiales que formen películas suficientemente finas se pueden utilizar como membranas. Esto incluye metales, cristales, cerámicas y polímeros. El fundamento de la separación dependerá esencialmente de las diferencias en las propiedades físico-químicas de las sustancias implicadas. Algunas de estas propiedades son densidad, solubilidad, volatilidad, geometría molecular, relación carga/masa, entre otras.

Las membranas a base de polímeros han ganado un lugar importante dentro de las tecnologías de separación. Tomando en cuenta, que la eficiencia del proceso de separación, está determinada por 3 parámetros como lo son: solubilidad, flujo a través de la membrana y vida útil, la morfología de ésta jugará un papel importante en la elección.

Este trabajo tiene como objetivo estudiar el efecto en las propiedades de transporte por la adición de diferentes grupos en una cadena polimérica. Para ello se sintetizaron polímeros a los cuales se sustituyó de forma lateral, el grupo trifluorocarbono ($-\text{CF}_3$) y fenilo (Ph) por un metilo ($-\text{CH}_3$) y piridina (Pn), así mismo se obtuvo un copolímero a partir de estos dos homopolímeros con el fin de entender su comportamiento en cuanto a estructura propiedad se refiere. Por otro lado y con el mismo objetivo, en otro tipo de membranas se introdujeron grupos fenilo dentro de la cadena principal.

En cada uno de ellos se caracterizó al polímero en función de sus propiedades térmicas, volumétricas y de transporte de gases puros para de esta forma lograr entender el efecto de los cambios sistemáticos en la estructura del polímero.

El estudio de los parámetros como selectividad y permeabilidad cobra importancia ya que estos determinan la velocidad y la calidad de separación de una membrana, parámetros que sirven para saber que tan efectivos han sido los cambios realizados y que ayudaran a dar un entendimiento natural del estudio de estructura/propiedad.

En el capítulo 1 se da una breve síntesis de los antecedentes y de la historia de las membranas, se hace mención a los diferentes tipos, el modelo solución-difusión y una breve explicación de los parámetros de permeabilidad, selectividad y la forma de obtenerlos por medio del tiempo de retardo (Time Lag).

En el capítulo 2 se da la metodología o procedimiento experimental, desde la obtención del polímero, la formación de las membranas, tratamiento térmico, nombre y acrónimos utilizados en este trabajo, así como la introducción a la evaluación de las propiedades de transporte.

Por último en el capítulo 3 con el análisis y discusión de cada uno de los resultados obtenidos en este trabajo, empezando con las propiedades térmicas y volumétricas de los polímeros, continuando con el estudio de permeabilidad y selectividad para concluir con la relación entre las propiedades de transporte de gases a través de las membranas obtenidas.

CAPÍTULO 1.

MARCO TEÓRICO

1.1 Antecedentes.

La separación de gases se ha convertido en una aplicación importante a nivel industrial y esto solamente en los últimos 20 años, pero el estudio de la separación de gases tiene una larga historia.

Desde el siglo XVIII se tienen registros de estudios sistemáticos de los fenómenos a través de membranas hechos por diversos científicos. Por ejemplo Abbé Nolet acuñó la palabra “Osmosis” para describir la permeación del agua a través de un diafragma en 1748. (Baker, 2004).

Thomas Graham quien por un periodo de 20 años midió los rangos de permeación de todos los gases entonces conocidos, midiéndolos a través de cada diafragma disponible, lo cual no fue una tarea pequeña, ya que el mismo tenía que sintetizar cada uno de los gases que utilizaba. Graham dio la primera descripción del modelo solución-difusión, y su trabajo en membranas porosas lo llevó a postular la ley de difusión que lleva su nombre. (Noble, 1995)

A través del siglo XIX y empezando el siglo XX, las membranas no tuvieron usos ni comercial ni industrial, pero fueron usadas en los laboratorios para desarrollar las teorías fisicoquímicas. Por ejemplo, las mediciones de la presión osmótica de una solución fueron hechas con membranas con Traube y Pfeffer usadas por van't Hoff en 1887 para desarrollar su teoría del límite, que explica el comportamiento de una solución ideal; este trabajo influyó directamente en la generación de la ecuación de van't Hoff. Casi al mismo tiempo el concepto de una membrana completamente selectiva y semi-permeable fue usado por Maxwell y otros para desarrollar la teoría cinética de los gases. (Baker, 2004).

Los primeros desarrolladores de membranas experimentaron con cada tipo de diafragma existente en ese momento, como, vejigas de cerdo, intestino de ganado o pescado. Más tarde la nitrocelulosa (collodion), fue preferida para elaborar membranas, dada su relativa fácil reproducibilidad. En 1907, Bechold ideó una técnica para preparar membranas de nitrocelulosa con poros determinados, que midió por medio de una prueba con burbujas.

Otros trabajos posteriores, particularmente Elford, Zsigmondy y Bachmann y Ferry, mejoraron la técnica de Bechhold y para principios de 1930 membranas porosas de collodion estaban comercialmente disponibles. Durante los siguientes 20 años, esta primaria tecnología de micro filtración se fue expandiendo hacia otros polímeros, notoriamente el acetato de celulosa. Las membranas encontraron así su primera y significativa importancia como purificadoras de agua al final de la segunda guerra mundial. (Baker, 2004).

Entre 1943 y 1945, la ley de difusión de Graham fue utilizada por primera vez para separar $U_{235}F_6$ de $U_{238}F_6$ como parte del proyecto "Manhattan". Finalmente membranas microporosas de metal fueron usadas. La planta de separación construida en Knoxville, Tennessee, representó la primera vez que se usó la separación de gases por membranas a nivel industrial y que fue la pionera durante los próximos 40 años. Sin embargo esta aplicación fue única y tan secreta que no tuvo impacto esencial en el desarrollo de los procesos de separación de gases.

Entre 1940 y 1950, Barrer, van Amerong, Stern, Meares y otros, fundamentaron las teorías modernas sobre la permeación. El modelo solución difusión desarrollado ya es el aceptado para explicar el transporte a través de las membranas. Sin embargo aun teniendo ya una gama de polímeros de interés, la producción de membranas no fue desarrollada en ese tiempo como para desarrollar esta nueva tecnología usando polímeros. (Noble, 1995).

Para 1960, los elementos de la ciencia de membranas modernas habían sido desarrollados, sin embargo las membranas solo se usaban en unos pocos laboratorios y en pequeñas y especializadas aplicaciones industriales. No existía una empresa importante que desarrollara membranas y la venta de estas no rebasaba los 20 millones de dólares anuales.

En otro rubro también importante para las membranas, se encuentra la industria farmacéutica, que en 1966 Alex Zaffaroni, mediante su compañía Alza, desarrolla membranas para la liberación controlada de drogas dentro del cuerpo humano.

En el periodo de 1960- 1980 hubo cambios significativos en cuanto a tecnología de membranas se refiere. Construidos sobre la base de proceso de producción de Loeb-Sourirajan otros procesos de formación de membranas fueron creados, tales como polimerización interfacial y membranas compuestas multicapa, para obtener membranas

con alto performance. Usando estas nuevas tecnologías se desarrollaron membranas selectivas con capas tan delgadas como 0.1 micras o menos. Métodos de empacado también están siendo desarrollados como, enrollado en espiral, fibras finas huecas, capilares y módulos de plato y marco. (Baker, 2004).

La primera empresa en establecer una presencia comercial fue Monsanto, la cual lanzó su membrana Prism® para la separación de hidrogeno en 1980. Monsanto tenía la ventaja de ser una gran empresa química con oportunidades amplias para probar a nivel industrial las membranas antes de colocarlas en el mercado. Las ventas fueron muy buenas, especialmente en el rubro de separación de hidrogeno del amoniaco y con esto la membrana Prism® fue instalada en diversas plantas químicas. El éxito de Monsanto hizo que otras compañías desarrollaran sus propias membranas. Para mediados de los 80's, Cynara, Separex y Grace Membrane Systems producían membranas para la separación de dióxido de carbono del metano en la producción de gas natural, a pesar de que se inhibió el desarrollo de esta tecnología por los bajos costos del gas natural, hoy es una tecnología que se ha multiplicado en los últimos años.

Al mismo tiempo Dow Chemical lanzó Generon®, la primer membrana comercial para la separación de nitrógeno del aire. Cynara y Separex produjeron sistemas para la separación de dióxido de carbono del gas natural. Inicialmente este tipo de membranas tuvo muy poca inserción en la industria debido a su costo, pero con el desarrollo de Dow, Ube y Du Pont/Air Liquide de materiales con mejores selectividades ha hecho que sean muy competitivas con otras tecnologías.

1.1.1 Economía del proceso de separación de gases por membranas.

La separación de gases usando membranas es una de las más excitantes y nuevas tecnologías que han aparecido en los últimos años. La primera membrana utilizada industrialmente fue lanzada en los años 70's pero en los siguientes 10 años esta tecnología ha tenido un auge mayúsculo al poder entrar en una gran diversidad de procesos e industrias. Aún más, el futuro promete ser igual de interesante dado al logro de nuevos

materiales, rutas de síntesis (como es el caso de las reacciones de polimerización en medios superácidos), procesos e innovaciones que están entrando actualmente al mercado.

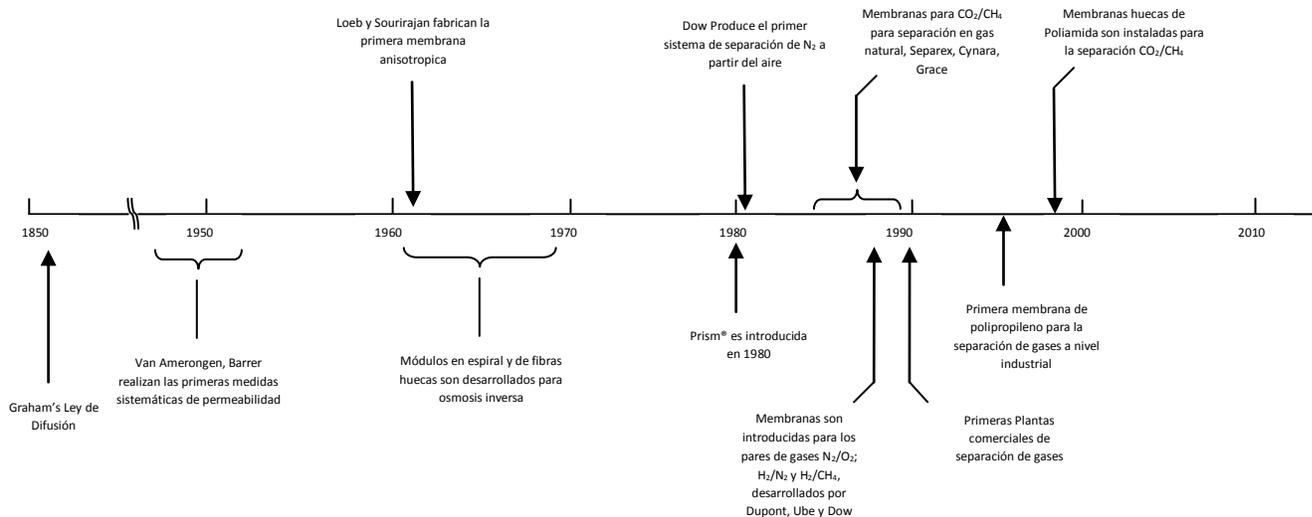


Figura 1.1. Desarrollo histórico de las membranas.

Una membrana de separación de gases divide especies de gas (gas/gas) y es distintivamente diferente a las filtración de gases (gas/sólido). Una membrana para la separación de gases remueve uno o más componentes de una mezcla gaseosa que interactúa con la membrana. El hecho de que no existe interacción mecánica ni química hace de esta tecnología simple y fácil de operar.

Esta simplicidad le da su atractivo especial cuando uno considera la complejidad de los procesos en competencia. Sin embargo la separación de gases por medio de membranas ofrece una solución de separación, que es particularmente única sobre el proceso de separación de gases tradicional. La separación por medio de membranas compite con tecnologías tales como: la separación criogénica, una variedad de adsorciones y absorciones físicas y químicas. Es por ello que esta nueva tecnología debe competir tanto en la base de conveniencia económica como de seguridad.

Es tradicionalmente difícil para una tecnología nueva el desplazar las viejas tecnologías, y para el caso de separación de gases por membranas, este paso se vuelve inmenso dado que las viejas tecnologías se han utilizado por décadas y todas han sido objeto de mejoras continuas en diseño y eficiencia energética.

La introducción al mercado es entonces detenida, dado por el hecho de que las nuevas aplicaciones de las membranas eran para la industria petroquímica y de gases derivados, donde los avances tecnológicos se dan en un menor grado de velocidad dado el tamaño y costo de los flujos de gas involucrados, y aun mas importante, dado la velocidad de desarrollo del mercado que desafortunadamente coincidió con la depresión de las industrias del ramo en los 80's. (Noble, 1995).

A pesar de las dificultades mencionadas, los procesos de separación de gases por membranas han podido ser introducidos en una variedad de aplicaciones y mercados. Esta penetración se debe a las ventajas inherentes de este tipo de tecnología; baja inversión, facilidad de operación, bajo consumo de energía y buena eficiencia en relación peso/espacio.

Esta tecnología es actualmente ampliamente utilizada en una gran escala a nivel industrial para la purificación de nitrógeno del aire, la remoción del dióxido de carbono del gas natural, la recuperación de hidrogeno de mezclas y la remoción de vapores orgánicos del aire, entre otras. En adición a la estabilidad para su utilización así como la facilidad de fabricación en gran escala, las membranas deben tener grandes valores de permeabilidad lo que reduce el área requerida y altos valores de selectividad lo que significa grandes valores de pureza.

El conocimiento adquirido por las relaciones estructura/propiedad, muestran que a mayor permeabilidad, menor selectividad, y viceversa. Esta tendencia es una causa elemental del arreglo de las moléculas en el polímero que son las causantes de la separación.

Por ello la optimización estructura/propiedad es esencial en la búsqueda de mejores polímeros que sean industrialmente atractivos para la obtención de más y mejores productos que beneficien la era de las nuevas tecnologías.

1.1.2 Aplicaciones comerciales y Proveedores.

A pesar de que varias compañías han ofrecido una gran variedad de membranas para la separación de gases desde 1968, estas primeras membranas no fueron completamente

aceptadas como procesos viables. Una gran variedad de barreras comerciales y técnicas se combinaron para limitar el crecimiento de esta nueva tecnología.

Solo después de que Monsanto introdujo al mercado su membrana Prism® en 1979 fue cuando se comenzó con el desarrollo comercial de membranas de este tipo. Desde ese entonces la separación de gases por medio de membranas ha tenido un crecimiento lento pero seguro en la introducción en varias aplicaciones.

Proceso de Separación	Aplicación	Proveedor
O ₂ /N ₂	Generación de nitrógeno, enriquecimiento de oxígeno	Permea (Air Products), Linde (Union Carbide), A/G Technology, Generon (Dow Chemical/BOC), Asahi Glass, Osaka Gas, Oxygen enrichment Co.
H ₂ O/Aire	Dehumidificador de aire	Permea, Ube Industries, Perma Pure
H ₂ /Hidrocarburo	Recuperación de hidrógeno	Permea, Grace Membrane Systems (W.R. Grace)
O ₂ /CO	Ajuste de la relación	Permea, Grace Membrane Systems (W.R. Grace)
H ₂ /N ₂	Purga de gas de amoníaco	Permea, Grace Membrane Systems (W.R. Grace)
CO ₂ /Hidrocarburos	Tratamiento de gases ácidos, enriquecimiento de gases	Grace Membrane systems, Cynara (Dow Chemical), Separex, (Hoechst Celanese), Permea.
H ₂ O/Hidrocarburos	Deshidratación de gas natural	Grace Membrane systems, Cynara (Dow Chemical), Separex, (Hoechst Celanese), Permea.
H ₂ S/Hidrocarburos	Grace membrane systems	Grace Membrane systems, Cynara (Dow Chemical), Separex, (Hoechst Celanese), Permea.
He/Hidrocarburos	Separación de helio	Grace Membrane systems, Cynara (Dow Chemical), Separex, (Hoechst Celanese), Permea.
He/N ₂	Recuperación de helio	Grace Membrane systems, Cynara (Dow Chemical), Separex, (Hoechst Celanese), Permea.
Hidrocarburos/aire	Control de contaminantes, recuperación de hidrocarburos	Rheinfelden/ GKSS,NKK

Tabla 1.1. Aplicaciones y proveedores de las membranas de separación de gases.

1.2 Tipos de Membranas.

1.2.1 Membranas Isotrópicas

1.2.1.1 Membranas Microporosas

Una membrana microporosa es muy similar en cuanto a estructura y funcionamiento a un filtro convencional. Esta tiene una rígida y altamente anulada estructura con poros distribuidos aleatoriamente. Sin embargo los tamaños de poro difieren a aquellos utilizados en una filtración siendo estos mucho más pequeños (0.01 a 10 μm en diámetro). Todas las partículas más grandes que el diámetro superior de poro serán rechazadas por la membrana. Las partículas más pequeñas que el diámetro más grande de poro, pero más grandes que el diámetro menor de poro, son parcialmente rechazadas y solo las partículas con tamaño menor que el diámetro menor de poro serán las que pasaran a través de la membrana. Entonces la separación de solutos por membranas microporosas es principalmente función del tamaño molecular y el tamaño de poro. Este tipo de membranas son utilizadas para la ultrafiltración y microfiltración.

1.2.1.2 Membranas densas, No porosas.

Este tipo de membranas consisten en una densa capa a través de la cual la permeación se da por difusión a través de una fuerza de transporte que puede ser un gradiente de presión, concentración o potencial eléctrico. La separación de varios componentes de una mezcla está directamente relacionada con la tasa de transporte dentro de la membrana, la cuál es determinada por la difusividad y solubilidad del material de la membrana. Así, las membranas no porosas o densas pueden separar permeados de tamaño similar si su concentración en el material de la membrana (es decir, su solubilidad) difiere significativamente. La mayoría de los procesos de separación de gases, pervaporación y osmosis inversa usan este tipo de membranas y normalmente son del tipo anisotropico.

1.2.2 Membranas anisotrópicas

La velocidad de transporte a través de una membrana es inversamente proporcional al grosor de la membrana. Por cuestiones económicas altas velocidades de transporte son deseables en la separación con membranas, entonces, las membranas deben ser tan delgadas como sea posible. Las tecnologías convencionales de fabricación limitan la obtención de membranas lo suficientemente fuertes y libres de defectos para un espesor menor de 20 μm . El desarrollo de nuevas técnicas para la obtención de membranas anisotrópicas, ha sido uno de los puntos clave en los últimos 30 años.

Las membranas anisotrópicas consisten en una muy delgada capa densa y una capa delgada de estructura porosa, lo cual mejora la rigidez para su uso como membrana. Ambas capas pueden ser formadas en un mismo proceso o por separado. Las propiedades de separación y permeación están dadas por la capa densa, la otra capa funciona como soporte mecánico para dar rigidez. Las ventajas en cuanto a los altos flujos de este tipo de membranas son tan grandes que casi todos los procesos comerciales usen este tipo de membranas.

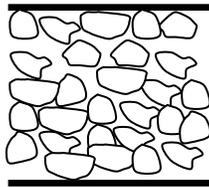
1.2.3 Membranas cerámicas y metálicas.

Todas las membranas anteriormente citadas corresponden a materiales poliméricos, sin embargo actualmente se están utilizando otro tipo de membranas en cuanto a material, que es importante mencionar.

Las membranas cerámicas son un clase especial de membranas microporosas, las cuales están siendo utilizadas en aplicaciones como ultrafiltración y microfiltración en donde la resistencia a solventes y estabilidad térmica es requerida.

Membranas densas de metal, particularmente de paladium, están siendo consideradas para la separación de hidrogeno en mezclas de gases.

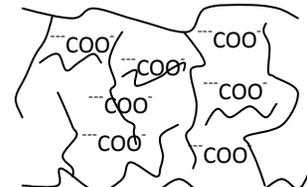
Membranas Isotrópicas



Membrana microporosa

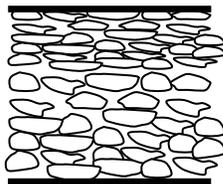


Membrana densa

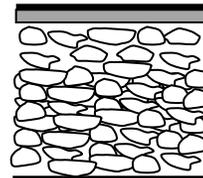


Membrana cargada eléctricamente

Membranas Anisotrópicas



Membrana simple



Membrana compuesta

Figura 1.2 Diagrama de los principales tipos de membranas

1.3 Modelo solución-difusión.

Este modelo aplica para los procesos de osmosis inversa, pervaporación y permeación de gases en películas poliméricas. A primera vista este tipo de procesos parecen ser muy diferentes. La osmosis inversa usa una diferencia de presión bastante grande para separar el agua de la sal. En la pervaporación, la diferencia de presión a través de la membrana es pequeña y el proceso es llevado a cabo a través de la diferencia en las presiones de vapor entre el líquido alimentado y la presión parcial baja del gas permeado. La permeación de gases involucra el transporte de gases a través de un gradiente de presión o concentración. Sin embargo. Los tres procesos involucra la difusión de moléculas en un polímero denso. La presión, temperatura y composición de los fluidos en cada lado de la membrana determinan la concentración de las especies difundidas en la superficie de la membrana en equilibrio con el fluido. Una vez disuelto en la membrana, las moléculas individuales permeadas se mueven por el mismo proceso aleatorio de la difusión molecular sin importar

donde la membrana está siendo usada, si es en osmosis inversa, pervaporación o separación de gases. De manera normal, membranas similares son utilizadas en procesos muy diferentes. Por ejemplo membranas de acetato de celulosa primero fueron desarrolladas para la desalinización de agua por medio de la osmosis inversa, pero en esencia membranas idénticas han sido usadas en pervaporación para deshidratar alcohol y son ampliamente usadas en separación de gases para separar dióxido de carbono del gas natural. Similarmente, membranas de silicón son muy hidrofóbicas como para ser usadas en osmosis pero son usadas para separar orgánicos volátiles del agua por pervaporación y vapores orgánicos del aire en separación de gases.

1.4 Teoría del Transporte en Membranas

La propiedad más importante de las membranas es su habilidad para controlar la velocidad de permeación de diferentes especies. Los dos modelos usados para describir los mecanismos de permeación son ilustrados en la Figura 1.3

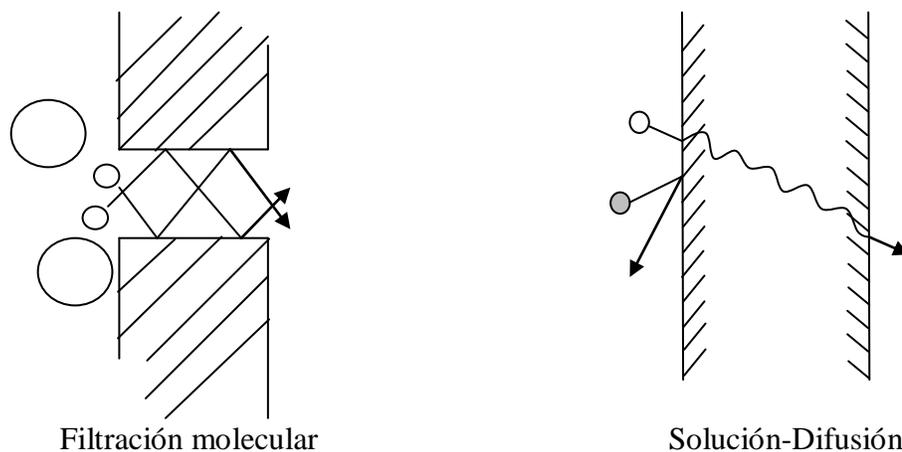


Figura 1.3. Transporte molecular a través de membranas.

Uno es el modelo solución-difusión, en el cuál el permeante se disuelve en el material de la membrana y posteriormente se difunde a través de la membrana por un gradiente de concentración. Los permeados son separados gracias a sus diferencias en solubilidades de los materiales en la membrana y la diferencia en las velocidades a las cuales los materiales difunden a través de la membrana.

El otro modelo es el flujo-poro, en el cual el permeante es transportado por presión impulsada por convección a través de pequeños poros. Es entonces cuando la separación se da porque uno de los permeados es excluido (filtrado) por algunos de los poros en la membrana por la que se mueve.

Ambos modelos fueron propuestos en el siglo XIX, pero fue el modelo de flujo-poro más popular, debido a su cercanía a las observaciones físicas normales que en ese momento podían verificarse, esta teoría siguió siendo popular hasta mediados de 1940. Sin embargo en la década de 1940, el modelo solución-difusión fue utilizado para explicar el transporte de gases a través de películas poliméricas. Difusión es el proceso por el cual la materia es transportada de una parte del sistema hacia a otra por medio de un gradiente de concentración.

Las moléculas están en constante movimiento aleatorio, pero en un medio isotrópico, las moléculas no se mueven en una dirección definida. Aunque el movimiento individual promedio desde un punto inicial puede ser calculado, después de un tiempo nada puede ser predicho acerca de la dirección en que una partícula tomará. Sin embargo, si existe un gradiente de concentración es generado en el medio, la estadística simple mostraría el movimiento de materia del lado de alto al de bajo gradiente.

1.4.1 Transporte de gases a través de membrana homogéneas.

Si se requiere comparar las propiedades de transporte de gases en las membranas, se deben considerar dos parámetros característicos que evalúan el desempeño y la eficiencia de estas, el flux (J), que es la cantidad de gas que permea a través de la membrana por unidad de tiempo y de área superficial. Y el factor de separación (α), que es una medida de la capacidad de separación de la membrana. El transporte de gases a través de membranas densas se da mediante un proceso de solución-difusión. El proceso de solución se da en la superficie de la membrana en contacto con la corriente del gas alimentado. El proceso de difusión ocurre a través del espesor de la membrana. La cantidad total de gas que se transporta a través de la membrana es característica de cada sistema polimérico con el gas

penetrante. El gas se difunde a través de una membrana no porosa, debido a un gradiente de concentración a través de esta. Este gradiente de concentración es la fuerza impulsora necesaria para el transporte. La primera ley de Fick describe este fenómeno. El flux puede ser expresado como:

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (1)$$

Donde D_i es el coeficiente de difusión y $\frac{dC_i}{dx}$ el gradiente de concentración del componente i en la membrana.

La sorción de gases a través de polímeros amorfos es descrita por la ley de Henry bajo condiciones isotérmicas como sigue:

$$C_i = S_i p_i \quad (2)$$

Donde C_i es la concentración del gas a la presión de equilibrio p y S_i es el coeficiente de solubilidad. Esta ecuación nos muestra que la concentración del gas sorbido en el polímero es proporcional a la presión. Integrando la ecuación (1) sobre el espesor de la membrana ($x = \ell$) y substituyendo la ecuación (2) en (1) se tiene:

$$J_i = \frac{D_i(C_{i,0} - C_{i,\ell})}{\ell} = \frac{D_i S_i (p_{i,0} - p_{i,\ell})}{\ell} \quad (3)$$

Donde J_i es el flujo de gas i a través de la membrana, D_i el coeficiente de difusión, $C_{i,0}$ y $C_{i,\ell}$ las concentraciones sobre y debajo de la membrana respectivamente, S_i el coeficiente de solubilidad, $p_{i,0}$ y $p_{i,\ell}$ las presiones sobre y debajo de la membrana y ℓ el espesor de la membrana.

Una medida específica de la permeación del gas a través de la membrana es cuantitativamente expresada por el coeficiente de permeabilidad (P). Reacomodando la ecuación (3) se tiene que el coeficiente de permeabilidad es el producto del coeficiente de difusión y el coeficiente de solubilidad:

$$P_i = \frac{J_i \ell}{(p_{i,0} - p_{i,\ell})} = D_i S_i \quad (4)$$

De la ecuación (4) es posible observar que la capacidad de las membranas de separar mezclas de multicomponentes por el proceso de solución-difusión se basa no solo en las interacciones termodinámicas de la membrana polimérica con los diferentes componentes en la mezcla gaseosa sino además en el transporte de masa difusivo-selectivo de los componentes a través de la membrana densa homogénea. La difusión selectiva de las moléculas de gas penetrante a través de la membrana polimérica densa se ve principalmente influenciada por la estructura molecular del polímero. Movimientos de corto alcance en las cadenas poliméricas que dependen de la estructura molecular, facilitan o impiden el paso de las moléculas de gas penetrante en la dirección de la fuerza impulsora.

1.4.1.1 Coeficiente de Permeabilidad.

El coeficiente de permeabilidad (P), varía con la presión dependiendo de la naturaleza del gas y del material polimérico. La permeabilidad de gases tales como H_2 , He, N_2 y O_2 , en polímeros elásticos o amorfos no se ve realmente afectado por la variación de la presión, siempre y cuando la presión permanezca en un rango razonable (menor a 10 atm). La permeabilidad de gases en polímeros amorfos disminuye con la presión, mientras que en polímeros elásticos se incrementa. Se observa el fenómeno de plastificación durante la permeación de (CO_2) en polímeros amorfos y este fenómeno incrementa la velocidad de permeación. La permeabilidad generalmente disminuye si aumenta el tamaño de las moléculas de gas penetrante. Entre más baja sea la densidad, o mayor sea el volumen libre en los materiales poliméricos más alta es la permeabilidad. Los polímeros cristalinos o entrecruzados tienen menor permeabilidad que los polímeros termoplásticos usados en los procesos de separación de gases.

1.4.1.2 Coeficiente de Difusión.

El coeficiente cinético de difusión (D) indica que tan rápido las moléculas de gas penetrante son transportadas a través de la membrana. El coeficiente de solubilidad es un coeficiente termodinámico y es determinado por las interacciones polímero-penetrante y la cantidad de volumen libre existente entre las cadenas de los polímeros amorfos. En estado

estacionario el coeficiente de permeabilidad y el coeficiente de solubilidad a la presión de equilibrio, pueden ser medidos de forma independiente y por tanto el coeficiente de difusión promedio puede calcularse mediante la ecuación (5) (Skoog, 2008).

El coeficiente de difusión se ve influenciado por el tamaño y la forma de las moléculas de gas penetrante, la cantidad del volumen en la matriz polimérica, la movilidad y rigidez de las cadenas.

Si el coeficiente de difusión es independiente de la concentración, este se puede determinar por el método de Time Lag. En este caso el flujo a través de la membrana es medido como función del tiempo cuando se ejerce presión a un lado de la membrana y vacío es ejercido por el otro. La extrapolación lineal del estado estacionario contra el tiempo provee una intersección con el eje del tiempo llamado tiempo de retardo (Time Lag) θ , con el cual el coeficiente de difusión puede ser obtenido mediante:

$$D = \frac{\delta}{6\theta} \quad (5)$$

Donde δ es el espesor o grosor de la membrana y D es el coeficiente de difusión (m^2/s). (Nagy, 2012).

1.4.1.3. Coeficiente de solubilidad.

El coeficiente de solubilidad (S), es una medida de la cantidad máxima de gas sorbido por la membrana polimérica a la presión de equilibrio. El coeficiente de solubilidad, es un factor termodinámico relacionado con las interacciones específicas entre las moléculas de gas y el polímero, se incrementa con: la condensabilidad del gas penetrante, la cantidad de volumen libre (en una familia dada de polímeros), las interacciones polímero-gas penetrante. Entre más fuertes las interacciones y los grupos funcionales del polímero, más alta es la solubilidad.

1.5 Selectividad.

Si se conocen los coeficientes de permeabilidad de un par de gases, la selectividad ideal de la membrana ($\alpha_{i,j}^*$), es una relación entre sus permeabilidades individuales.

$$\alpha_{i,j}^* = \frac{P_i}{P_j} \quad (6)$$

Esta selectividad ideal depende únicamente de la naturaleza del sistema gas-membrana empleado y la temperatura. El factor de separación ($\alpha_{i,j}$) esta dado por las fracciones mol de ambos componentes en la corriente de alimentación y la corriente que ha permeado a través de la membrana:

$$\alpha_{i,j} = \frac{X_i^P X_j^A}{X_j^P X_i^A} \quad (7)$$

Donde X, es la fracción mol y los sufijos P y A se refieren a las corrientes de gas permeado y alimentación respectivamente. El factor de separación se relaciona con la selectividad ideal mediante la ecuación (Yampolski, 2006):

$$\alpha_{i,j} = \alpha_{i,j}^* \frac{(X_i^A p^A - X_i^P p^P) X_j^A}{(X_j^A p^A - X_j^P p^P) X_i^A} \quad (8)$$

Si los gases no tienen fuertes interacciones entre ellos o con la membrana y la presión del lado de la corriente permeada es muy cercana a cero, el factor de separación es esencialmente igual a la selectividad ideal. La selectividad ideal puede verse como el producto de la solubilidad selectiva [S_i/S_j], y la movilidad selectiva [D_i/D_j]. En ausencia de interacciones fuertes polímero-gas penetrante, la movilidad selectiva tiende a ser el factor dominante en la determinación de la selectividad ideal.

$$\alpha_{i,j}^* = \frac{P_i}{P_j} = \left[\frac{D_i}{D_j} \right] \left[\frac{S_i}{S_j} \right] \quad (9)$$

1.6 Volumen Libre.

El estudio del volumen libre es extremadamente importante ya que es una característica que influencia numerosas propiedades como la viscosidad, difusividad y permeabilidad, y aun mas los parámetros de sorción en el comportamiento mecánico y termodinámico del polímero. Sin embargo, en contraste con otras propiedades de los polímeros el volumen libre puede ser considerado como una propiedad compleja que hoy en día puede ser calculada y caracterizada en función del tamaño de las cavidades y su distribución, pues inicialmente el volumen libre fue meramente considerado como un concepto teórico que podía explicar muchos de los aspectos del comportamiento de los polímeros pero que no podía ser determinado de forma directa. (Yampolski, 2006).

1.7 Tiempo de Retardo (Time Lag).

El método experimental más simple existente para medir en las membranas tanto el coeficiente de permeabilidad como el coeficiente de difusión, es del Tiempo de Retardo. La importancia de este método radica en su simplicidad. Experimentalmente, se utiliza una celda de permeabilidad que divide la membrana en dos zonas, denominadas de Alta y Baja presión. El dispositivo se completa con un sistema de vacío, conectado a una cámara de almacenamiento del gas, y sensores de presión. La membrana es inicialmente evacuada de cualquier gas residual haciendo vacío durante varias horas. Luego, al tiempo $t = 0$, el lado de alta presión de la membrana se expone a la presión de gas deseada. A partir de ese momento, se mide y grafica los valores obtenidos en el lado de baja presión.

Extrapolando la parte del estado estacionario de la curva se puede obtener θ , el tiempo de retardo, que corresponde a una medida de la dinámica difusiva, dependiente del equilibrio de sorción.

REFERENCIAS

- (1) Baker Richard W., (2004) Membrane technology and applications, 2nd edition, Ed. John Wiley & Sons.
- (2) Noble R. D., Stern S.A. (1995) Membrane separations technology. Principles and applications. Elsevier. 2nd edition.
- (3) Ayala D., A. E. Lozano, et al. (2003). Gas separation properties of aromatic polyimides Journal of Membrane Science 215 61–73
- (4) Skoog Douglas A., Holler F. James, Crouch Stanley R. (2008) Principios de análisis instrumental. 6a Edición. Cengage Learning.
- (5) Billmeyer W. Fred. (2004). Ciencia de los polímeros. Editorial Reverte.
- (6) Nagy E. (2012) Basis Equations of the mass Transport Through a membrane layer Elsevier 1st Ed.
- (7) Yu. Yampolski. I. Pinnau & B.D. Freeman.(2006) Willey. Materials Science of Membranes for gas and vapor separation.

CAPÍTULO 2

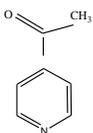
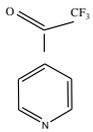
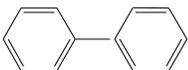
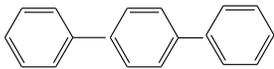
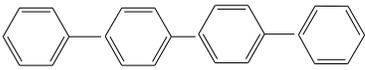
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe brevemente la síntesis de homopolímeros a los cuáles les fue sustituido lateralmente el grupo fenilo y $-CF_3$, por el grupo piridina y $-CH_3$, sintetizando adicionalmente un copolímero utilizando ambos homopolímeros, finalmente se obtienen polímeros donde es introducido el grupo fenilo en la cadena principal de forma lineal, con el objetivo de evaluar sus propiedades térmicas, volumétricas y de transporte de gases.

2.1. Monómeros, catalizadores y solventes.

La Tabla 2.1 muestra la estructura química, acrónimo, pureza y proveedores de los monómeros utilizados en este trabajo.

Tabla 2.1. Monómeros utilizados para la síntesis de polímeros estudiados en este trabajo.

Monómero	Acrónimo	% Pureza (wt)	Proveedor
 4 Acetil-piridina	H ₃ CPy	>98	Sigma-Aldrich
 Trifluoroacetofenona	F ₃ CPh	>98	Sigma-Aldrich
 p-Bifenilo	BPh	>98	Sigma-Aldrich
 p-Terfenilo	TPh	>98	Sigma-Aldrich
 p-Quatherfenilo	QPh	>98	Sigma-Aldrich

2.2. Síntesis de Polímeros.

En la Figura 2.1 se muestra el esquema típico de reacción de una co-polimerización por vías superácidas, empleando ácido trifluorometansulfónico (TFSA) como catalizador y diclorometano (CH_2Cl_2):

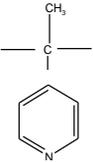
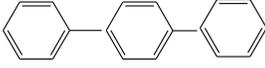
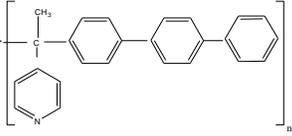
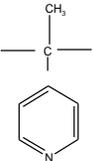
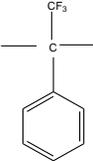
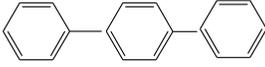
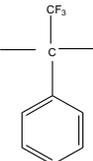
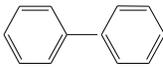
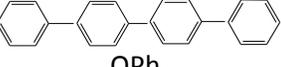
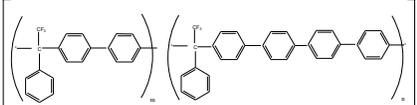
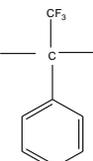
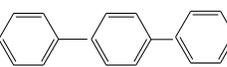
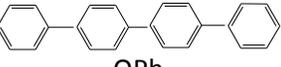
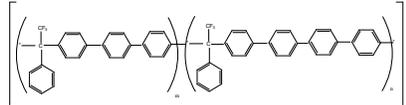
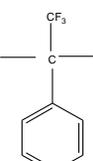
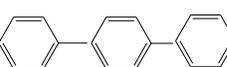
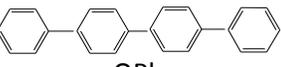
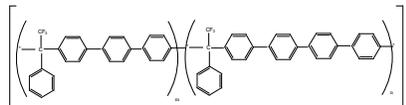
Figura 2.1 Esquema típico de reacción para los polímeros estudiados en este trabajo.

Esta reacción se lleva a cabo entre los monómeros F_3CPh , H_3CPy y TPh. Dentro de un matraz se hicieron reaccionar 0.2362g (0.00197 moles) de H_3CPy , 0.2264g (0.0013 moles) de F_3CPh y 0.5988 g (0.0026 moles) de TPh. Posteriormente se adicionan 1.5 ml de diclorometano (CH_2Cl_2) y se agitan hasta disolución total. Inmediatamente después se agregan 2.5 ml de ácido trifluorometansulfónico (TFSA), se tapa el matraz y se mantiene en agitación por 24 horas. Toda la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente constante.

Posteriormente el polímero se precipita en metanol y se disuelve en n-metilpirrolidona (NMP), vuelve a precipitarse en agua, se disuelve en NMP y finalmente se precipita en metanol, obteniendo un rendimiento del 67%.

El Apéndice A resume las condiciones de reacción y rendimientos obtenidos para cada uno de los polímeros sintetizados para este trabajo. Las reacciones de polimerización fueron llevadas a cabo en los laboratorios de síntesis de polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM a cargo del Mikhail Zolotukhin (Ramos Peña, 2005).

Tabla 2.2 Estructura química y notación de los monómeros y polímeros que será utilizada en el transcurso de este trabajo.

Monómero X	Monómero Y	Monómero Z	Nomenclatura XYZ
 <p>H₃CPy</p>		 <p>TPh</p>	 <p>H₃CPyTPh</p>
 <p>H₃CPy</p>	 <p>F₃CPh</p>	 <p>TPh</p>	 <p>50H₃CPy/50F₃CPh_TPh</p>
 <p>F₃CPh</p>	 <p>BPh</p>	 <p>QPh</p>	 <p>F₃CPh_75BPh/25QPh</p>
 <p>F₃CPh</p>	 <p>TPh</p>	 <p>QPh</p>	 <p>F₃CPh_50TPh/50QPh</p>
 <p>F₃CPh</p>	 <p>TPh</p>	 <p>QPh</p>	 <p>F₃CPh_75TPh/25QPh</p>

La Tabla 2.2 muestra la estructura química y nomenclatura de la unidad repetitiva de los polímeros sintetizados a partir de las variaciones sistemáticas de los monómeros empleados, los cuales se nombran en las primeras tres columnas de dicha Tabla. El guión bajo () indica la reacción, el número entero indica la proporción molar y la diagonal (/) indica la copolimerización, así el polímero con el código F₃CPh_50TPh/50QPh, es la codificación para el polímero que se obtiene de los monómeros -F₃CPh (Trifluoroacetofenona) con -TPh (Terfenilo) y -QPh (Cuaterfenilo) donde el 50 indica que son 0.5 moles de TPh y 0.5 moles de QPh por 1 mol de F₃CPh.

2.3. Formación de membranas o películas poliméricas.

Para la formación de películas densas se emplea el método dilución-evaporación, para lo cual se disuelven 0.15 g de polímero en 3 ml de cloroformo (CHCl₃) libre de impurezas. Se eligió cloroformo como solvente, ya que todos los polímeros fueron solubles en él. Además de que por su bajo punto de ebullición cercano a los 60 °C, es relativamente fácil de eliminar posteriormente de la matriz polimérica vía tratamiento térmico.

La superficie donde se forma la membrana consiste de un anillo metálico, cuya base está cubierta con papel celofán. Debe asegurarse que el celofán esté libre de imperfecciones y dobleces, estirándolo con mucho cuidado, tensándolo y fijándolo con una liga

Con el fin de que el polímero disuelto no se estanque y su distribución sea homogénea el anillo con celofán se coloca en una plataforma previamente nivelada.

La mezcla polímero-solvente se deposita dentro del anillo con una pipeta Pasteur la cual tiene un poco de algodón que actúa como medio de filtración. Para evitar que cualquier partícula suspendida en el aire pueda caer dentro de la mezcla, esta se tapa con un vidrio de reloj que a su vez sirve como medio para controlar la evaporación del solvente.

Una vez evaporado el solvente, lo cual toma cerca de 24 horas, se retira el papel celofán del anillo y la membrana recién formada se seca en una estufa de convección natural con un incremento de 50°C/día hasta llegar a 150°C, temperatura en la que permanece un día

adicional con el fin de asegurar la completa remoción del solvente. El espesor promedio de las membranas fue de 42.5 μm .

2.4. Evaluación de propiedades.

2.4.1 Densidad.

La densidad es determinada introduciendo una pequeña porción de la membrana polimérica dentro de una columna de densidad variable a una temperatura controlada de 30°C. La columna emplea una solución acuosa de Cloruro de Zinc (ZnCl_2), la cual es previamente degasificada y cuya concentración varía a lo largo de la columna. Una vez preparada la columna, esferas de densidad conocida se introducen como patrones para obtener una relación de la densidad con la posición de cada esfera y de este modo poder determinar las densidades de los polímeros insertados (Ver apéndice B).

2.4.2 Fracción de Volumen Libre (FFV).

El cálculo de la Fracción de Volumen Libre es importante dado que ayuda a entender las propiedades de transporte en la separación de gases. Para su determinación se utiliza la siguiente ecuación:

$$FFV = \frac{V_t - V_0}{V_t} \quad (10)$$

V_0 es un estimado del volumen ocupado a 0 K por los distintos átomos o grupos moleculares que constituyen la unidad repetitiva del polímero, mientras V_t representa su volumen específico (inverso de la densidad) determinado a 30°C.

Cuantitativamente V_0 puede estimarse utilizando el método de contribución de grupos de Bondi, quien mostró que para moléculas orgánicas complejas V_0 puede ser estimado a partir de la siguiente relación:

$$V_0 = 1.3 V_w \quad (11)$$

Donde V_w es el volumen de Van der Waals de las moléculas.

Los volúmenes de Van der Waals para una gran variedad de grupos moleculares han sido reportados por Van Krevelen (Van Krevelen, 2009). Es de suma importancia mencionar que con esta clase de métodos el volumen libre es determinado bajo ciertas consideraciones y por lo tanto limitaciones, tal es el caso de que el volumen ocupado por un átomo en particular, no depende de su ambiente o estado químico, o bien, que la interacción con átomos vecinos no afecta el volumen atómico. Sin embargo, este tipo de cálculos son importantes en el estudio del transporte de gases ya que reflejan y ayudan a tomar decisiones en cuanto a la forma en que las moléculas poliméricas empaquetan en el estado amorfo o vidriado. (Ver apéndice C).

2.4.3 Termogravimetría

Los análisis termogravimétricos (TGA) proveen medidas cuantitativas de cualquier cambio de masa en el polímero o en la materia asociada con una transición o degradación térmica.

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, el cambio en la masa de una muestra, ya sea como función de la temperatura, o bien, en función del tiempo.

Para el caso de estudio de los polímeros de este trabajo se realizaron análisis TGA en un equipo TA Instruments Q50, para determinar la temperatura de descomposición, la cual corresponde a la temperatura en la que hay una pérdida de peso del 10%. Los TGA se realizaron a una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta quemarlos totalmente en una atmósfera de N₂ o aire. (Sandler & Karo, 1998) (Ver apéndice E).

2.4.4 Permeabilidad y Selectividad.

Las propiedades de transporte de gases puros a través de las membranas poliméricas, fueron determinadas utilizando un equipo de permeación estándar, ver Figura 2.2, a una temperatura de 35 °C y con una presión de trabajo de 2 atm en la parte de alta presión.

El flujo de gas permeado a través de la membrana es medido a través del aumento de presión en la parte inferior usando un transductor de presión MKS 722A para la parte de

baja presión y un MKS 627B para el de alta presión, ambos sensores envían la señal a un controlador tipo PDR-2000, el cual los remite a una computadora que a través de LabView 7 Express permite procesarlos para determinar la permeabilidad de un gas puro en una determinada membrana.

Para determinar los coeficientes de permeación de gases puros como H₂, O₂, N₂, CH₄ y CO₂ se utilizó un pequeño corte de la membrana el cual es colocado entre 2 laminas de aluminio auto adherente, previamente perforadas con un diámetro determinado, siendo centrados, asegurándose que su adhesión tanto del aluminio con la membrana como entre aluminios sea lo más adecuada posible, para ello se ejerce presión del centro hacia afuera, para evitar que el mismo adhesivo reduzca el área de permeación, y sobre el aluminio para asegurar la adherencia.

Posteriormente se toman 15 datos de diámetros usando un Vernier Mitutoyo 500-171 y se toman 15 datos de espesor usando un Vernier Mitutoyo 395-711-30 para determinar el área y espesor de la membrana, los cuales en promedio obtuvieron un área de 1.23 cm² y un espesor de 45.2 μm.

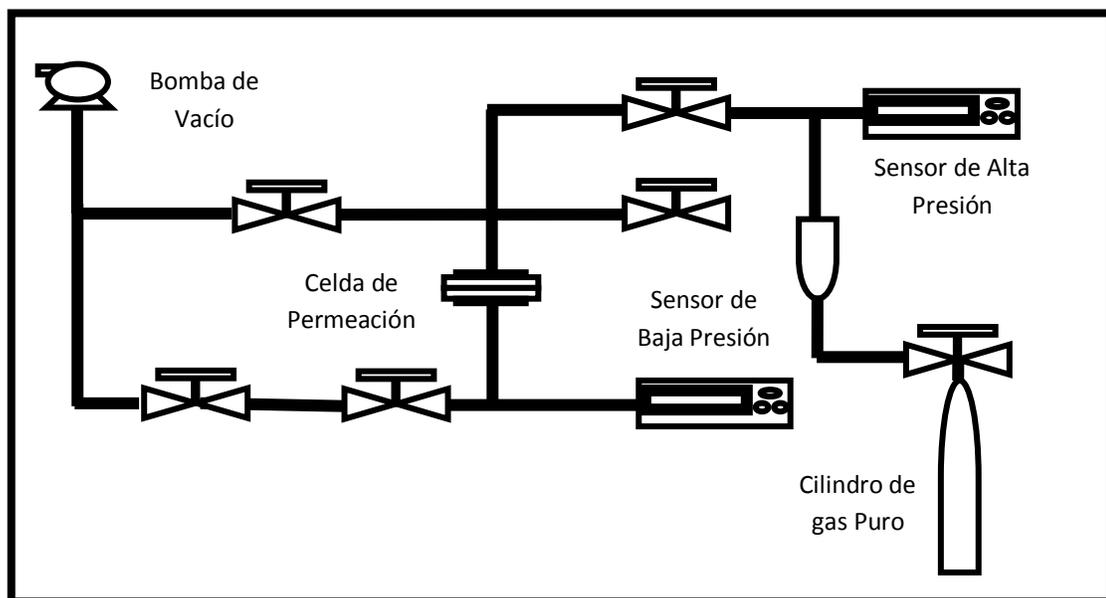


Figura 2.2 Celda de permeación para la separación de gases puros.

La membrana se corta al tamaño necesario eliminando el aluminio excedente para poder colocarla en la celda de permeación y es adherida utilizando una resina epóxica Devcon 5-

28. La membrana tiene que sellar en la parte inferior de la celda y permitir que se alcancen presiones cercanas a los 10-20 miliTorr.

Una vez seca la resina, se coloca el sello (O-ring) ente las dos tapas, y se cierra apretando los 6 tornillos de la celda. Se hace vacío también en la parte superior y se deja por un periodo de 24 horas para asegurar que todo el gas, incluido el aire, salga de la membrana.

Una vez seguros de que la membrana está libre de cualquier gas, es necesaria la medición de la fuga, es decir, determinar el cambio en la presión inferior en una hora.

Para determinar la permeabilidad de la membrana se comienza por llenar el cilindro de gas puro, a la presión deseada (2 atm). Posteriormente se abre la válvula para permitir el contacto del gas con la membrana y en ese instante se inicia la recolección de datos de alta y baja presión, el software LabView grafica en tiempo real el cambio de presión contra el tiempo.

La base de datos es procesada para ser utilizada en el cálculo de la permeabilidad del gas por medio del método de tiempo de retardo (Time Lag) método simple que permite de una forma rápida conocer las propiedades de transporte de gases a través de la membrana.

En la Figura 2.3 se puede observar una curva típica del proceso de permeación de un gas puro utilizando el método de tiempo de retardo (Time Lag).

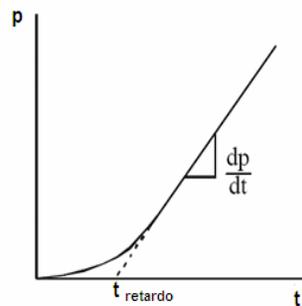


Figura 2.3 Curva típica obtenida a partir del método Tiempo de Retardo.

Una vez que el experimento ha alcanzado el estado estacionario, es posible determinar el coeficiente de permeabilidad con la siguiente expresión (Kumar Sen & Banerje, 2010):

$$P_i = \frac{Q \ell}{(p_1 - p_2)At} \quad (12)$$

Donde:

La Permeabilidad del gas puro P_i está dada por el volumen Q de gas a temperatura y presión constante, que es permeado a través de la membrana con un área determinada A , con espesor ℓ , por unidad de tiempo t y por una diferencia de presión $(p_1 - p_2)$.

Una vez obtenido el time lag se puede obtener el coeficiente de difusión mediante la siguiente ecuación (Osada & Nakawaga, 1992):

$$D_i = \frac{\ell^2}{6\theta_i} \quad (13)$$

Donde:

El coeficiente de difusión es igual al cociente del espesor ℓ de la membrana al cuadrado entre 6 veces el tiempo de retardo θ del gas puro permeado a través de la membrana.

Una vez obtenidos los coeficientes de permeabilidad y solubilidad se obtiene el valor de solubilidad con la siguiente expresión: (Krevelen, 2009).

$$S_i = \frac{P_i}{D_i} \quad (14)$$

Donde:

El coeficiente de Solubilidad S_i es igual al cociente de su permeabilidad P_i entre su coeficiente de difusidad D_i .

Para finalizar se obtiene el coeficiente de separación ideal o de permselectividad utilizando la siguiente ecuación (Koros & Fleming, 1988):

$$\alpha_{(i/j)} = \frac{P_i}{P_j} = \left(\frac{D_i}{D_j}\right) \left(\frac{S_i}{S_j}\right) \quad (15)$$

Donde:

El coeficiente de permselectividad o separación ideal es igual al cociente de la permeabilidad del gas puro i (P_i) entre la permeabilidad del gas puro j (P_j).

REFERENCIAS

- (1) Yu. Yampolski. I. Pinnau & B.D. Freeman.(2006) Willey. Materials Science of Membranes for gas and vapor separation.
- (2) Richard w Baker. (2004) Membrane technology and applications, 2nd edition, Ed. John Wiley & Sons.
- (3) R. D. Noble, S.A. Stern. (1995) Membrane separations technology. Principles and applications. Elsevier. 2nd edition.
- (4) D.W. Van Krevelen. (2009). Properties of polymers: their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions. 4th edition.
- (5) Kumar Sen, S., & Banerjee, S (2010). Gas Transport Properties of fluorinated Poly(ether amide) films containing Phtalimidine moiety in the main chain. J. Membr. Sci., 53-61
- (6) Osada, Y., & Nakagawa, T. (1992). Membrane science and technology. New York: Marcel Dekker, Inc.
- (7) Koros, W. J., & Fleming, K. (1988). Polymeric membrane materials for solution-diffusion based permeation separations. Prog. Polym. Sci, 339.
- (8) Sandler, Standley R. & Karo. W. (1998). Polymer Synthesis and Characterization. Academic Press. 88-128.
- (9) Ramos Peña E., Zolotukhin M., Fomine. S. (2005). Reaction pathway of superelectrophilic polycondensation of 2,2,2-trifluoroacetophenone and biphenyl. A computational study. Elsevier Polymer 46, 7494-7503.
- (10) Ramos Peña E., Zolotukhin M., Fomine. S (2004). Factors Enhancing the reactivity of carbynol compounds for polycondensations with aromatic hydrocarbons. A computational study. Macromolecules 37, 6227-6235.

CAPÍTULO 3

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

3.1 Propiedades de los Polímeros.

El objetivo de este trabajo es evaluar el efecto en las propiedades de transporte de gases a través de membranas poliméricas de poli (arilene oxindole)s, por la adición de grupos aromáticos como lo son el grupo fenilo y el grupo piridina y el cambio de grupos menos voluminosos como el metilo y el grupo trifluorocarbono, en la cadena principal del polímero. La Tabla 3.1 muestra las principales propiedades de los polímeros obtenidos, mientras que la Tabla 3.2 muestra las propiedades correspondientes de polímeros comerciales y/o reportados en la literatura, únicamente con fines de comparación.

Con respecto a la Tabla 3.1, los valores de viscosidad inherente entre (0.9 y 1.42 dl/g), indican que los polímeros sintetizados son de alto peso molecular ya que estos valores se encuentran dentro del rango de viscosidades inherentes determinadas para otros polímeros que presentan la característica de formar excelentes películas (Guzmán, 2008), mismas que pueden soportar los esfuerzos mecánicos a los que someten en las celdas de permeación (presiones de 1 -10 atm). De hecho, las membranas poliméricas que se formaron a partir de estos polímeros, muestran películas muy flexibles y transparentes a simple vista, reflejando esto, la naturaleza amorfa en el empaqueo de sus cadenas en el estado sólido.

Los termogramas de DSC para los polímeros estudiados en el presente trabajo se muestran en la Figura 3.1, y corresponden al segundo barrido de la muestra (en el primero se borra la historia térmica del polímero) observándose las temperaturas de transición vítrea de cada polímero. Es importante mencionar que en ninguno de ellos se observan transiciones de segundo orden importantes por debajo de los 450 °C. Aún más, estas curvas muestran que hay un inicio de descomposición a temperaturas cercanas a los 500 °C.

El hecho de no observar T_g por debajo de los 450 °C asociado con un inicio de descomposición cercano a los 500°C, indica que estos polímeros se descomponen antes de que sus cadenas puedan empezar a reptar como un todo, para pasar del estado amorfo al estado de un líquido en equilibrio. Lo anterior habla de un estado sólido fuertemente empaçado, ya que la cantidad de calor que habría de suministrar para empezar a ver las cadenas poliméricas reptando en un gran volumen libre, es relativamente alto comparado

con polímeros como la polisulfona comercial, que tiene una temperatura de transición vítrea de 186°C, o el de una poliamida con T_g de 295°C.

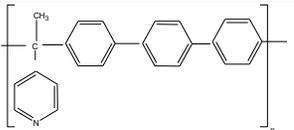
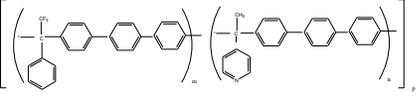
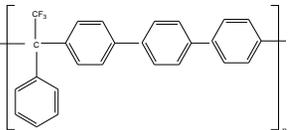
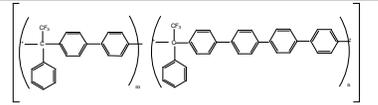
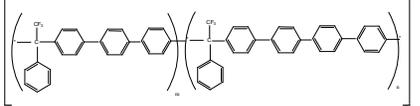
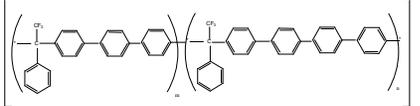
Por otro lado, los análisis termogravimétricos (Ver apéndice D) TGA, muestran que las temperaturas de descomposición (aquella en la cual se ha perdido un 10% en peso de la muestra para los polímeros tanto en un ambiente de aire como en nitrógeno) son mayores a los 510°C. Lo anterior hace que estos polímeros sean térmicamente muy estables.

En cuanto al Volumen Específico (V) de los polímeros aquí reportados (ver Tabla 3.1), se observa que un remplazo de fenilo por piridina, simultaneo a un remplazo de un $-CF_3$ por un $-CH_3$, aumenta, (de 0.835 a 0.875) y disminuye considerablemente la Fracción de Volumen Libre (FFV) al pasar de 0.192 a 0.150. Evidentemente esta reducción en FFV afectará de manera significativa los coeficientes de permeabilidad y selectividad hacia pares de gases.

El copolímero 50H₃CPy/50F₃CPh_TPh resultado de la reacción equimolar de los homopolímeros H₃CPy_TPh y F₃CPh_TPh, muestra propiedades intermedias de Volumen Específico y FFV como era de esperarse.

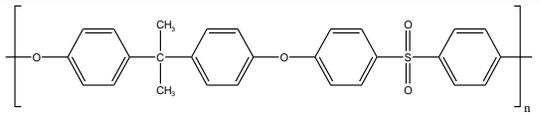
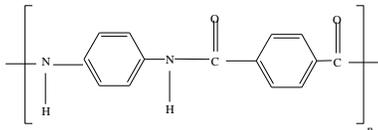
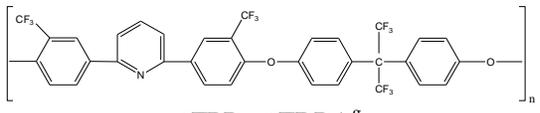
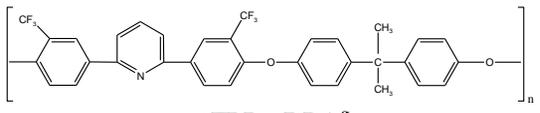
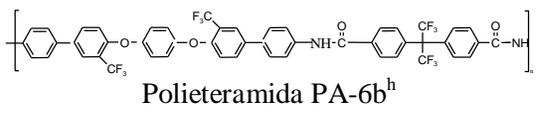
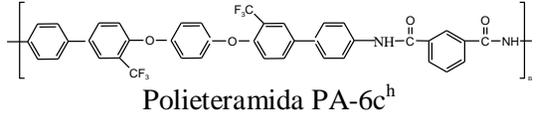
El resto de los polímeros de la Tabla 3.1 presentan un Volumen Específico (V) y FFV dentro del rango reportado en la literatura para polímeros con estructuras similares (Guzmán, 2008) y por arriba de la polisulfona y poliamidas comerciales, así como de otros polímeros reportados recientemente, ver Tabla 3.2.

Tabla 3.1. Viscosidad inherente, η , temperatura de transición vítrea, T_g , temperatura de descomposición al 10% peso perdido de polímero, T_D , volumen específico a 30 °C (ν) y Fracción de Volumen Libre (FFV), para los polímeros estudiados para este trabajo.

Polímero	η^a (dl/g)	T_g^b , °C	T_D^c , °C Aire/N ₂	(ν) ^d , cm ³ /g	FFV ^e
 H ₃ CPy_TPh	1.42	>400	518/ 552	0.871	0.150
 50H ₃ CPy/50F ₃ CPh_TPh	1.4	>400	513/550	0.841	0.166
 F ₃ CPh_TPh ^f	1.32	>400	480	0.835	0.192
 F ₃ CPh_75BPh/25QPh	0.93	>400	526/530	0.824	0.190
 F ₃ CPh_50TPh/50QPh	1.27	>400	524/537	0.833	0.191
 F ₃ CPh_75TPh/25QPh	1.16	>400	529/532	0.833	0.191

a) Viscosidad inherente medida a temperatura ambiente en un viscosímetro Ubbelohde disolviendo 20 mg de polímero en 10 ml de NMP; b) Temperatura de transición vítrea observada en un segundo barrido con rampa de 20 °C/min; c) Temperatura de descomposición al 10 % de pérdida de peso de polímero con rampa de 10 °C/min; d) Volumen específico o inverso de la densidad, la cual es determinada a 30 °C en una columna de densidad variable utilizando soluciones degaseadas de ZnCl₂; e) Volumen libre calculado por el método de contribución de grupos de Bondi, FFV = (V - V₀) / V; f) Guzmán G. M.T. (2008), Synthesis and gas Transport properties of new aromatic 3F polymers. J. Membr. Sci. 323 379-385.

Tabla 3.2. Viscosidad inherente, η , temperatura de transición vítrea, T_g , temperatura de descomposición al 10 % peso perdido de polímero, T_D , volumen específico a 30 °C (v) y Fracción de Volumen Libre (FFV), membranas comerciales y de bibliografía.

Polímero	η^a (dl/g)	T_g^b , °C	T_D^c , °C Aire/N ₂	V^d , cm ³ /g	FFV ^e
 <p>Polisulfona^f</p>	-	186.4	-	0.806	0.1505
 <p>Poliamida^f</p>	-	295.3	461/-	0.806	0.1398
 <p>6FPPy-6FBPA^g</p>	-	153	503/512	-	-
 <p>6FPPy-BPA^g</p>	-	119	-	-	-
 <p>Polietaramida PA-6b^h</p>	0.74	281	436	0.763	0.212
 <p>Polietaramida PA-6c^h</p>	0.65	243	465	0.735	0.144

a) Viscosidad inherente medida a temperatura ambiente; b) Temperatura de transición vítrea observada en un segundo barrido con rampa de 20 °C/min; c) Temperatura de descomposición al 10 % de pérdida de peso de polímero con rampa de 10 °C/min; d) Volumen específico calculado por flotación en solución nitrato de calcio a 25°C; e) Volumen libre calculado por el método de contribución de grupos de Bondi, $FFV = (V - V_0) / V$; f) R. Recio, E. Lozano, et al (2006). Effect of fractional free volume and T_g on gas separation through membranes with different glassy polymers. Wiley Interscience; g) Zhi-Kang Xu, Dannenberg C. (2002). Novel poly(arylene ether) as membrane for gas separation. Elsevier. Membrane Sci. 205. 23-31; h) Bandyopadhyay, P. Bera D. (2011). Semifluorinated, organo-soluble new aromatic poly(ether amide)s: Synthesis, characterization and gas transport properties. Jnl. Mem. Sci. 382 20-29.

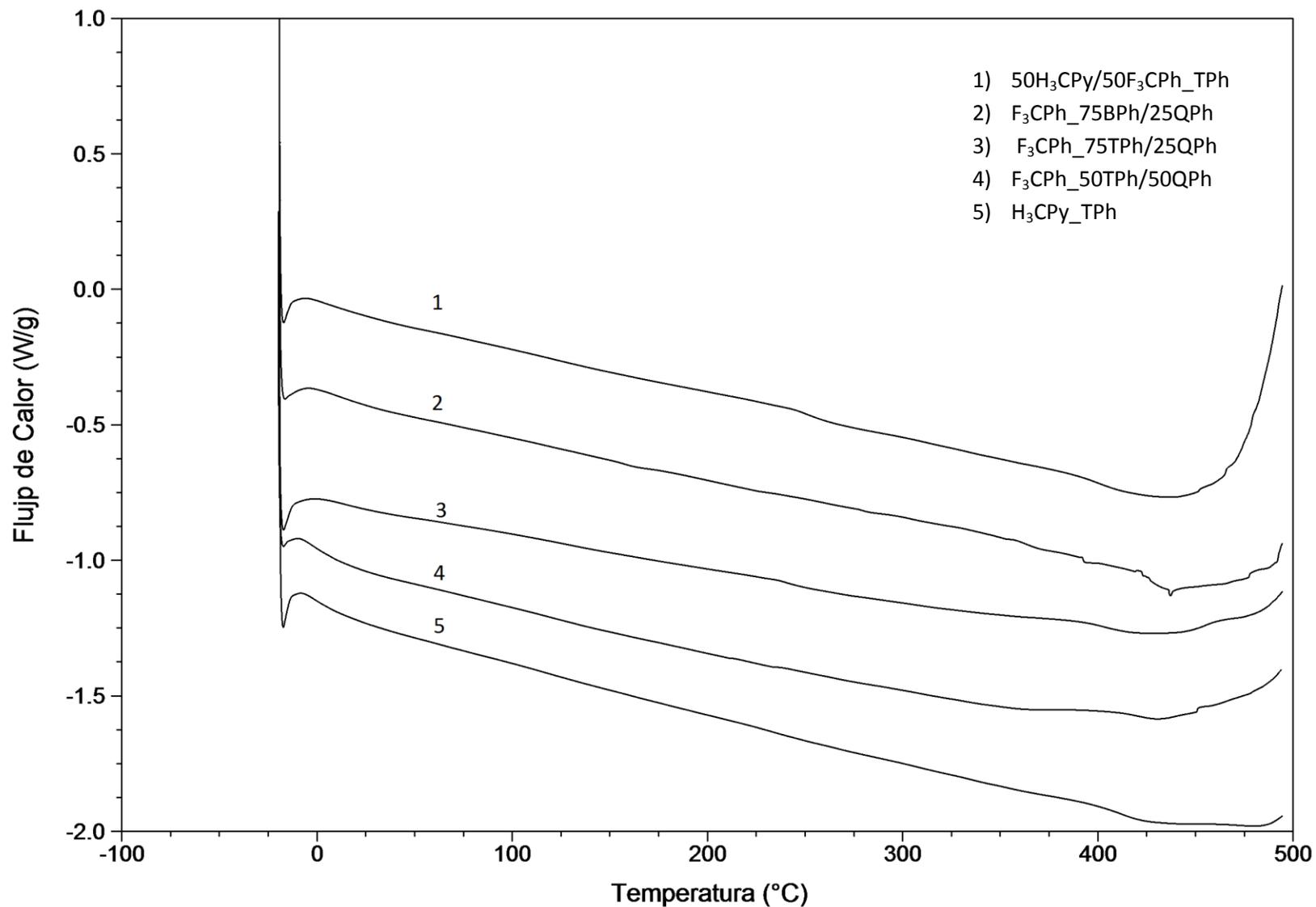


Figura 3.1. Termogramas de DSC, realizadas para los polímeros estudiados en este trabajo con una rampa de 20°C/min, hasta 250°C, seguido por un enfriamiento a -20°C, para eliminar historia térmica, y rampa final de 20°C/min hasta 500°C, en una atmosfera de Nitrógeno.

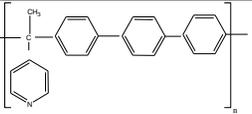
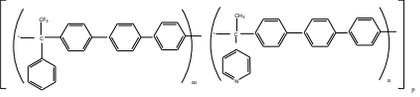
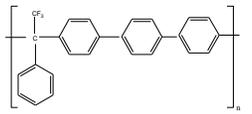
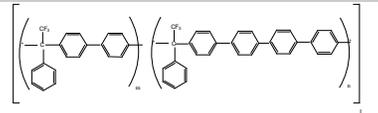
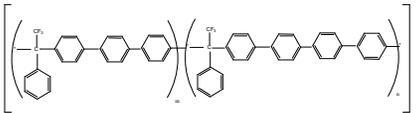
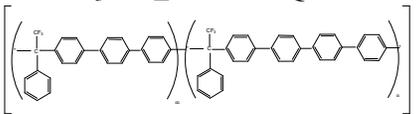
3.2 Estudio de permeabilidad y selectividad.

En la Tabla 3.3 se resumen los coeficientes de permeabilidad, a 35 °C y 2 atm., para los gases H₂, O₂ y CO₂, así como las correspondientes selectividades ideales para los pares de gases H₂/CH₄, O₂/N₂, CO₂/CH₄, y CO₂/N₂. También incluye la Fracción de Volumen Libre, FFV, determinada a 30 °C de los polímeros estudiados en el presente trabajo. Únicamente para fines de comparación, la Tabla 3.4 presenta los coeficientes de permeabilidad y selectividad de algunos polímeros comerciales y otros recientemente reportados.

Si comparamos los coeficientes de permeabilidad entre las membranas de los polímeros F₃CPh_TPh y H₃CPy_TPh, es posible observar que los coeficientes de permeabilidad son mucho menores para el polímero H₃CPy_TPh, lo cual se explica por su disminución en la FFV. Es decir el primer polímero (H₃CPy_TPh) presenta un mejor empaquetamiento entre sus cadenas poliméricas que se traduce en las reducciones de los coeficientes de permeabilidad. De hecho, la reducción en el volumen libre de casi un 22 % se traduce en reducciones que van del 78 % para H₂, y 88 % para el caso de O₂ y CO₂. Pero por otro lado, también se observan importantes incrementos en las selectividades de pares de gases, ya que, por ejemplo, para el par de gases H₂/CH₄ ésta se triplica. Conforme la diferencia entre el diámetro cinético molecular de los pares de gases a separar disminuye, los aumentos en la selectividad son menos significativos, como por ejemplo, el aumento observado en O₂/N₂ y CO₂/CH₄. El copolímero F₃CPh_50BPh/50QPh presenta coeficientes y selectividades que caen entre los valores reportados para sus respectivos homopolímeros. El resto de los polímeros de la Tabla 3.3 tienen coeficientes de permeabilidad y selectividad que en general caen dentro los valores esperados para este tipo de membranas como aquellas reportadas en la literatura (Guzmán, 2008).

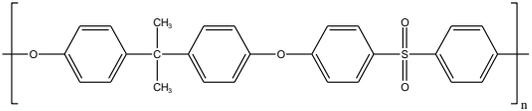
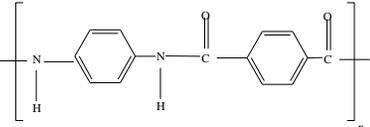
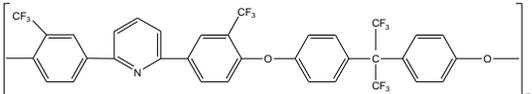
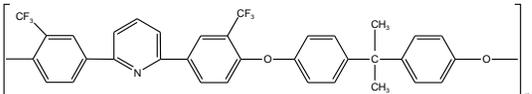
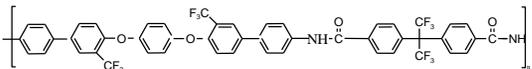
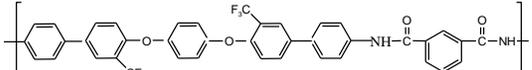
Una comparación de las propiedades de transporte de gases de los polímeros aquí estudiados (ver Tabla 3.3) con las correspondientes para polímeros comerciales y otros recientemente reportados (ver Tabla 3.4), muestra que la fracción de volumen libre obtenida para las membranas de este trabajo, es mayor a la de polisulfonas y poliamidas, por lo que sus coeficientes de permeabilidad son mayores.

Tabla 3.3 Permeabilidades en Barrer, Selectividades y Fracción de Volumen Libre (FFV) de los polímeros estudiados en este trabajo.

Membrana	P_i^a			P_i/P_j				FFV ^b
	H ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	
 H ₃ CPy_TPh	35	5	27	28	4.9	22	28	0.150
 50H ₃ CPy/50F ₃ CPh_TPh	61	11	62	19	4.4	19	25	0.162
 F ₃ CPh_TPh ^c	126	32	220	10	3.5	17	24	0.192
 F ₃ CPh_75BPh/25QPh	100	21	124	13	3.8	16	22	0.182
 F ₃ CPh_50TPh/50QPh	89	20	119	12	3.8	16	23	0.183
 F ₃ CPh_75TPh/25QPh	93	20	124	12	3.8	16	23	0.183

a) Permeabilidades en Barrer, donde 1 Barrer = 10^{-10} cm³ (STP) cm / cm² . s . cm Hg.; b) Fracción de Volumen Libre calculado por el método de contribución de grupos de Bondi, $FFV = (V - V_0) / V$. c) Guzmán. M.T., Zolotukhin. M.G., (2008). Synthesis and gas transport properties of new aromatic 3F polymers. J. Membr. Sci 323. 379-385.

Tabla 3.4 Permeabilidades en Barrer, Selectividades y Fracción de Volumen Libre (FFV) de polímeros comerciales y de bibliografía.

Membrana	P_i^a			P_i/P_j				FFV ^b
	H ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	
 <p>Polisulfona^c</p>	-	1	7	-	4.6	25	23	0.151
 <p>Poliamida^c</p>	-	3	15	-	5.3	43	76	0.140
 <p>6FPPy-6FBPA^d</p>	50	8	29	26	3.3	15	12	-
 <p>6FPPy-BPA^d</p>	41	6	21	23	3.3	12	13	-
 <p>Polietaramida PA-6b^e</p>	-	5	21	-	8.1	37	33	0.212
 <p>Polietaramida PA-6c^e</p>	-	3	13	-	6.2	33	25	0.144

a) Permeabilidades en Barrer, donde 1 Barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$; b) Fracción de Volumen Libre calculado por el método de contribución de grupos de Bondi, $\text{FFV} = (V - V_0) / V$; c) R. Recio, E. Lozano, et al (2006). Effect of fractional free volume and Tg on gas separation trough membranes with different glassy polymers. Wiley Interscience; d) Zhi-Kang Xu, Dannenberg C. (2002). Novel poly(arylene ether) as membrane for gas separation. Elsevier. Membrane Sci. 205. 23-31; e) Bandyopadhyay, P. Bera D. (2011). Semifluorinated, organo-soluble new aromatic poly(ether amide)s: Synthesis, characterization and gas transport properties. J. Membr. Sci. 382 20-29.

3.3 Relación entre las propiedades de Permeabilidad y Selectividad.

Las Figuras 3.2 a 3.5 muestran las propiedades de selectividad-permeabilidad para los pares de gases O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , H_2/CH_4 y CO_2/N_2 , determinadas para los polímeros estudiados en este trabajo como una función del gas que permea más rápido, por ejemplo para el par de gases O_2/N_2 se grafica en el eje de las ordenadas la selectividad O_2/N_2 y en el eje de la abscisas la permeabilidad de O_2 . Las gráficas incluyen el límite experimental “Upper Bound” observado por Robeson. (Robeson, 2008), así como también las propiedades de algunos polímeros comerciales y otros publicados recientemente.

En la Figura 3.2 se observa que el polímero H_3CPy_TPh , resulta en una membrana con selectividades mayores para el par de gases O_2/N_2 ; pero a costa de perder permeabilidad. Lo anterior es un comportamiento típico que resulta cuando se introducen cambios sistemáticos en las unidades repetitivas que no combinan flexibilidad y rigidez de manera simultánea. Por ejemplo, el reemplazo del grupo $-CF_3$ por $-CH_3$ hace que el empaquetamiento de las cadenas sea mucho mejor, reduciendo la FFV y por lo tanto la permeabilidad. Lo que sí no era claro y que se vislumbra en este trabajo es el efecto de reemplazar un grupo fenilo por una piridina como la aquí estudiada. Tanto el grupo $-CH_3$ como la piridina son mas compactos que la combinación de grupos $-CF_3$ y fenilo por lo que el reemplazo simultaneo resultó en una pérdida considerable de la permeabilidad de los gases, con el subsecuente incremento en la selectividad para separarlos. Sin embargo, una co-polimerización de este nuevo polímero que contiene los grupos $-CH_3$ y piridina (H_3CPy_TPh), con el que contiene $-CF_3$ y fenilo (F_3CPh_TPh) previamente reportado en la literatura (ver polímero 1 de la Tabla 3.3), demuestra que es posible mejorar la combinación de propiedades al aumentar su permeabilidad; pero siempre a costa de perder selectividad. Por otro lado, los copolímeros $F_3CPh_75TPh/25QPh$, $F_3CPh_50TPh/50QPh$ y $F_3CPh_50BPh/50QPh$ no sufrieron cambios significativos en las propiedades de transporte dadas las modificaciones realizadas en su estructura. La co-polimerización es un método de ingeniería muy atractivo para combinar propiedades formando un nuevo material, en este caso una membrana, que podría resultar económicamente más atractiva.

Las Figuras 3.3, 3.4 y 3.5 que reportan los resultados de estos polímeros para los otros pares de gases, CO_2/CH_4 , H_2/CH_4 y CO_2/N_2 respectivamente, también muestran que las combinaciones de permeabilidad y selectividad caen dentro del típico comportamiento, es decir, una disminución en la permeabilidad se acompaña de un aumento en la selectividad. Lo anterior muestra que debe haber un diseño apropiado de nuevas estructuras tratando siempre de combinar cambios que por una lado aumenten en volumen libre, con grupos voluminosos, asociados con cambios que rigidicen las cadenas, o bien los movimientos térmicos o saltos de la cadena con temperatura, con la idea de poder aumentar simultáneamente permeabilidad y selectividad.

Por otro lado, el resto de los polímeros sintetizados en este trabajo, a los cuales les fue introducido en su cadena grupos fenilos para estudiar el efecto de aumentar la longitud de la cadena con ter-fenilos y cuater-fenilos, se observa que la combinación de sus propiedades de permeabilidad y selectividad caen dentro de los órdenes de magnitud de los polímeros previamente reportados en la literatura (Guzmán, 2008) ya que el empaque difícilmente se vería modificado por incrementar la longitud de una cadena muy larga con tan solo un grupo fenilo.

En la Figura 3.3 se puede observar el comparativo con membranas comerciales y publicaciones recientes. Se aprecia que las membranas poliméricas aquí sintetizadas y que incluyen el grupo piridina, resultan con mejores combinaciones de permeabilidad y selectividad que la de aquellas membranas donde también se incluye piridina reportadas en la literatura común (Zhi-Kang, 2002). De la misma manera, estas membranas de piridina presentan mejores combinaciones que aquellas membranas que se forman con los polímeros comerciales de Polisulfona y Poliamidas (R. Recio, 2006).

La Figura 3.6 muestra la relación entre la permeabilidad del gas versus el inverso de la fracción del volumen libre para las membranas estudiadas en este trabajo. Se puede observar que los polímeros aquí sintetizados siguen el comportamiento esperado en el que la permeabilidad de un gas disminuye linealmente con el inverso del incremento de la fracción del volumen libre.

De hecho, este resultado explica con exactitud que el proceso de permeabilidad de gases en estos polímeros es en gran medida determinado por los coeficientes de difusión de gases, mucho más que por la solubilidad de ellos en estos polímeros. Para fines de comparación se presentan los resultados obtenidos para polímeros comerciales y otros previamente reportados en la literatura.

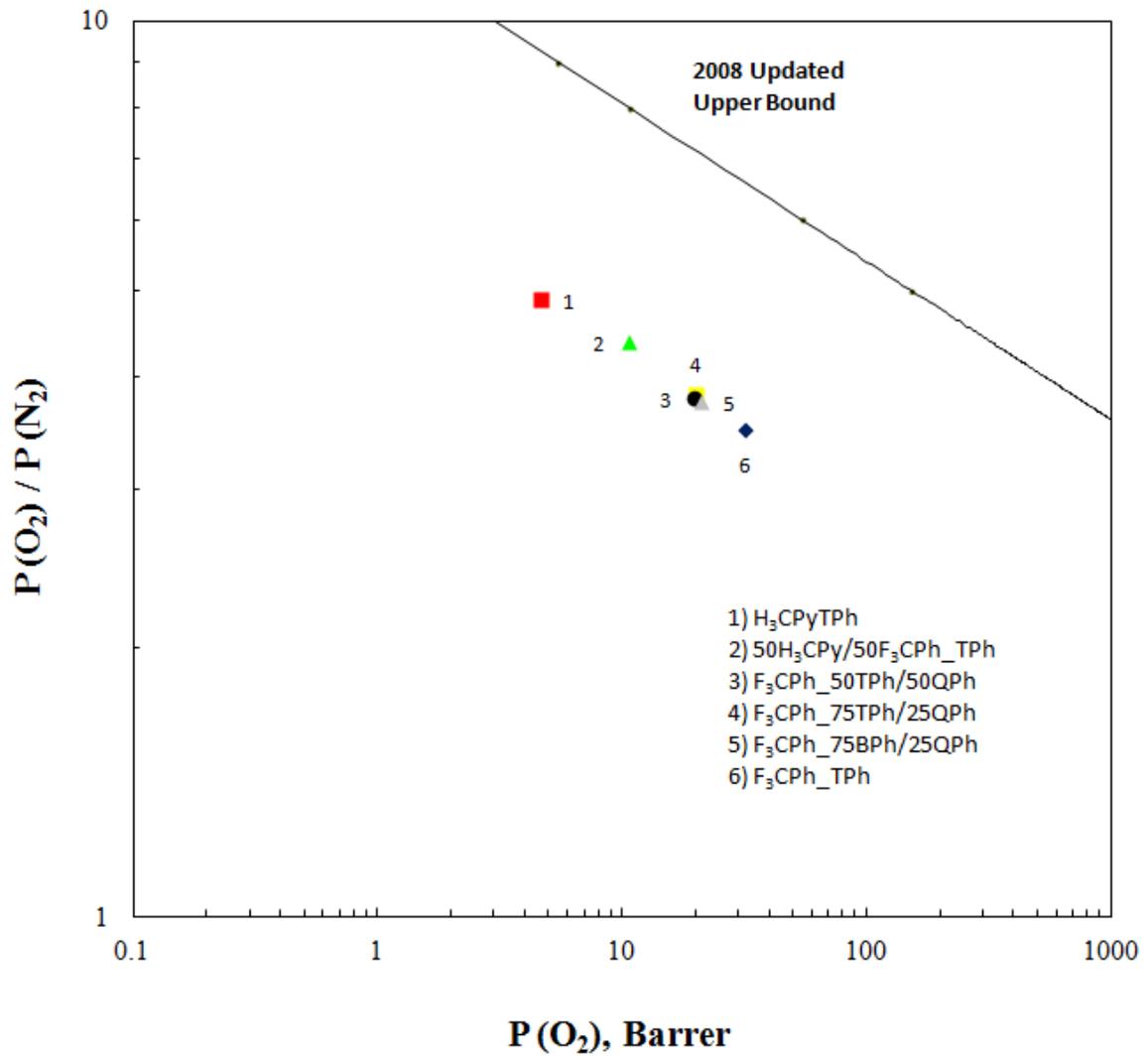


Figura 3.2 Gráfica de Permeabilidad VS Selectividad para el par de Gases O₂/N₂.

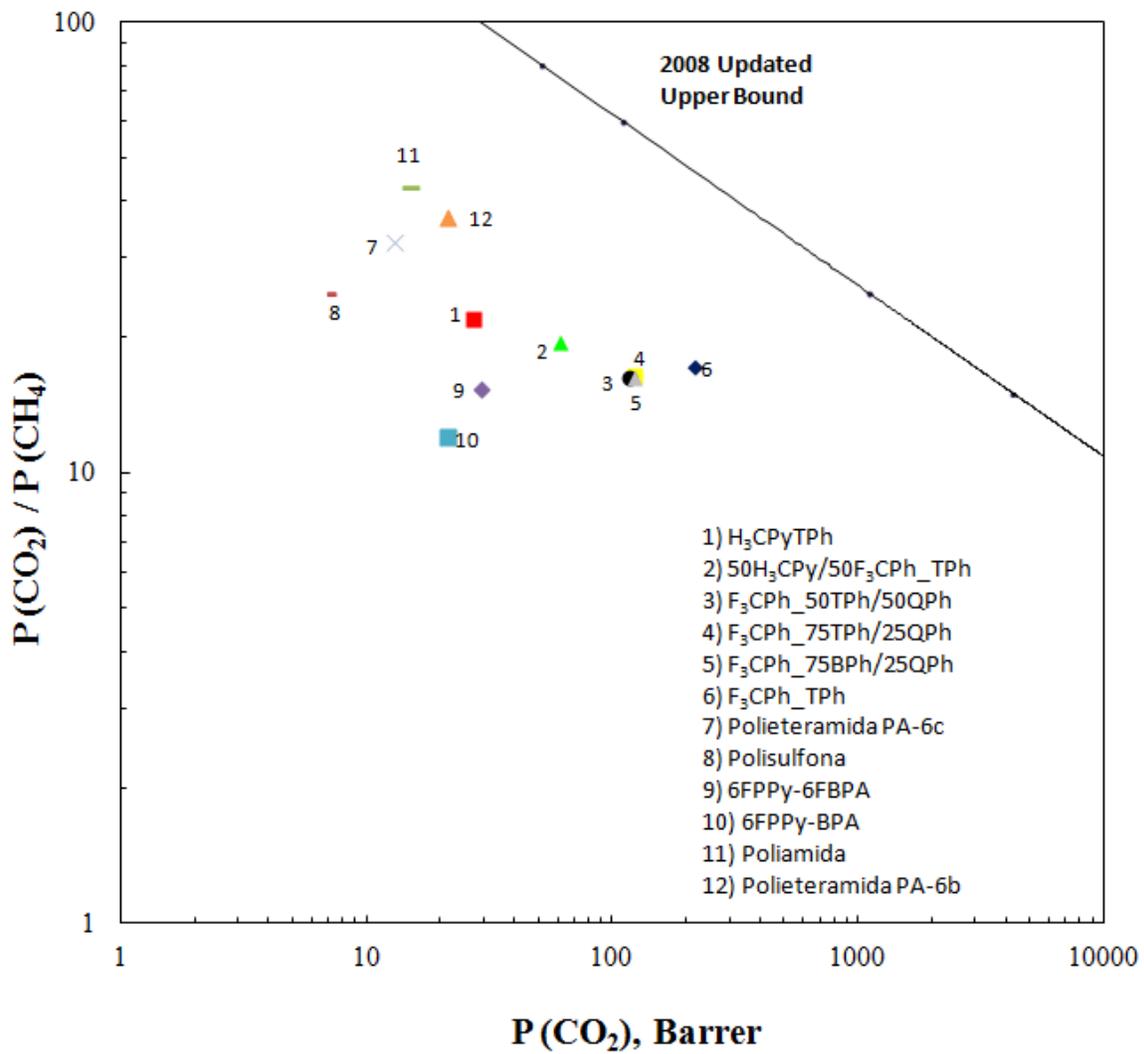


Figura 3.3 Gráfica de Permeabilidad VS Selectividad para el par de Gases CO₂/CH₄.

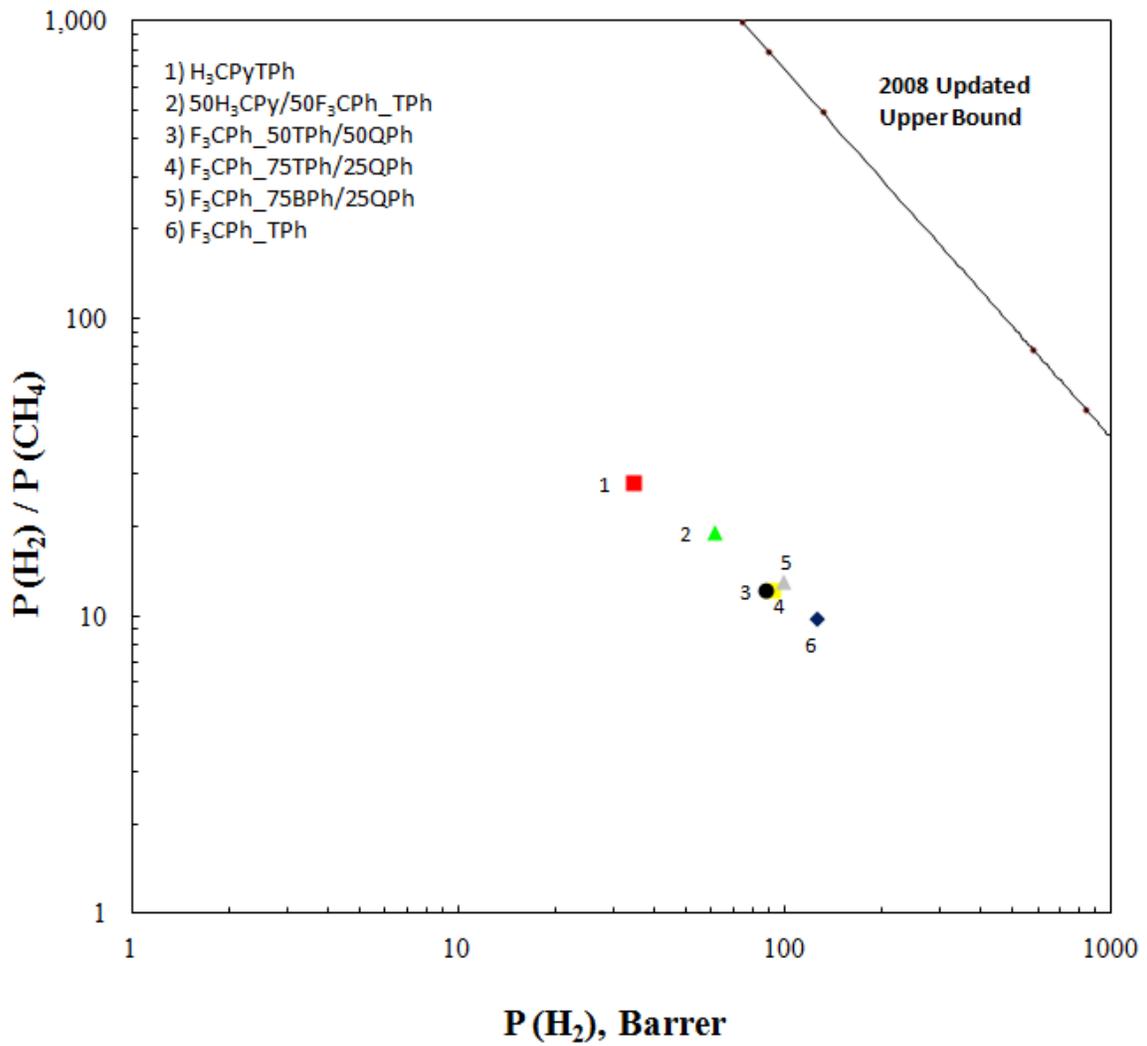


Figura 3.4 Gráfica de Permeabilidad VS Selectividad para el par de Gases H₂/CH₄.

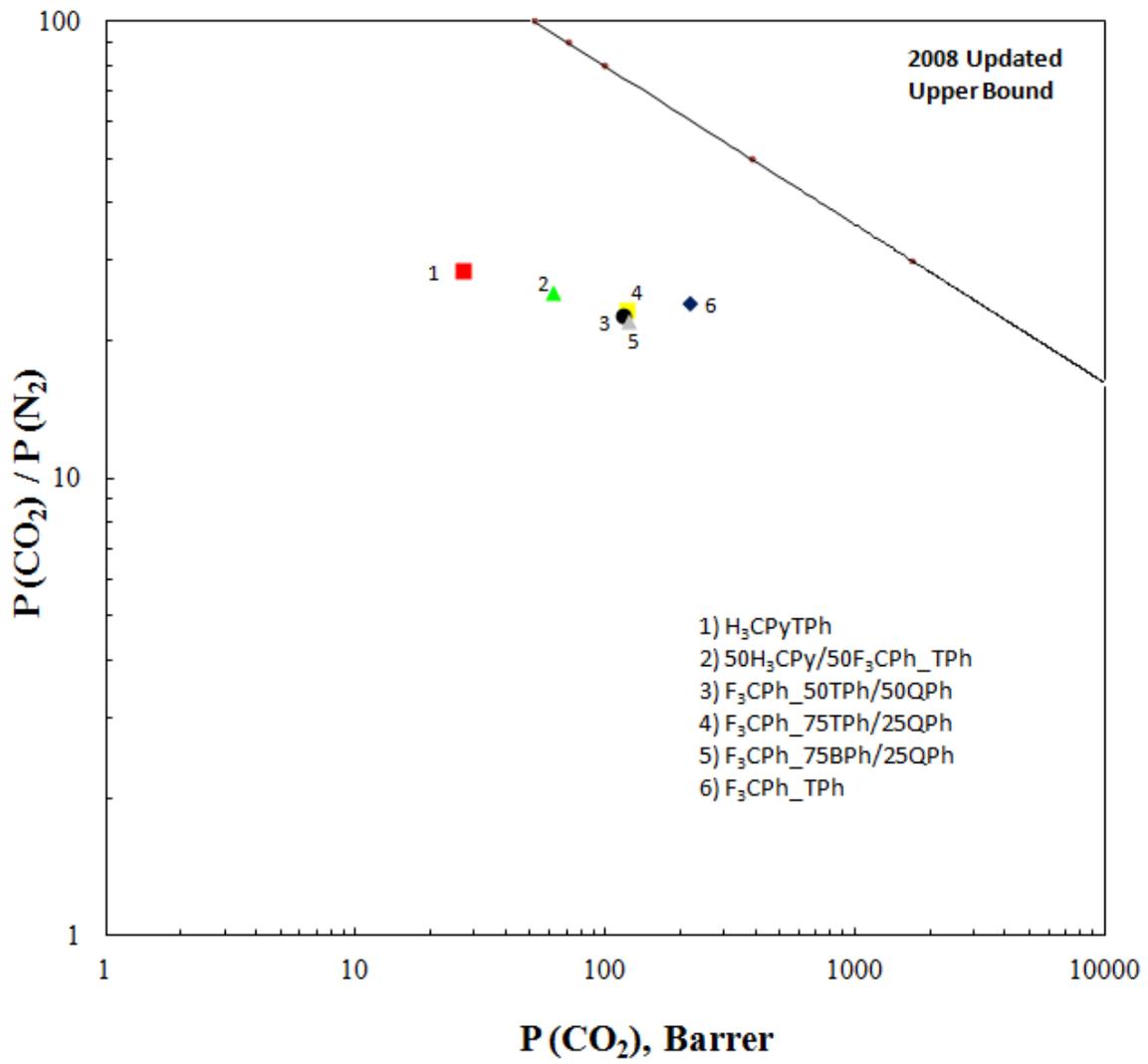


Figura 3.5 Gráfica de Permeabilidad VS Selectividad para el par de Gases CO₂/N₂.

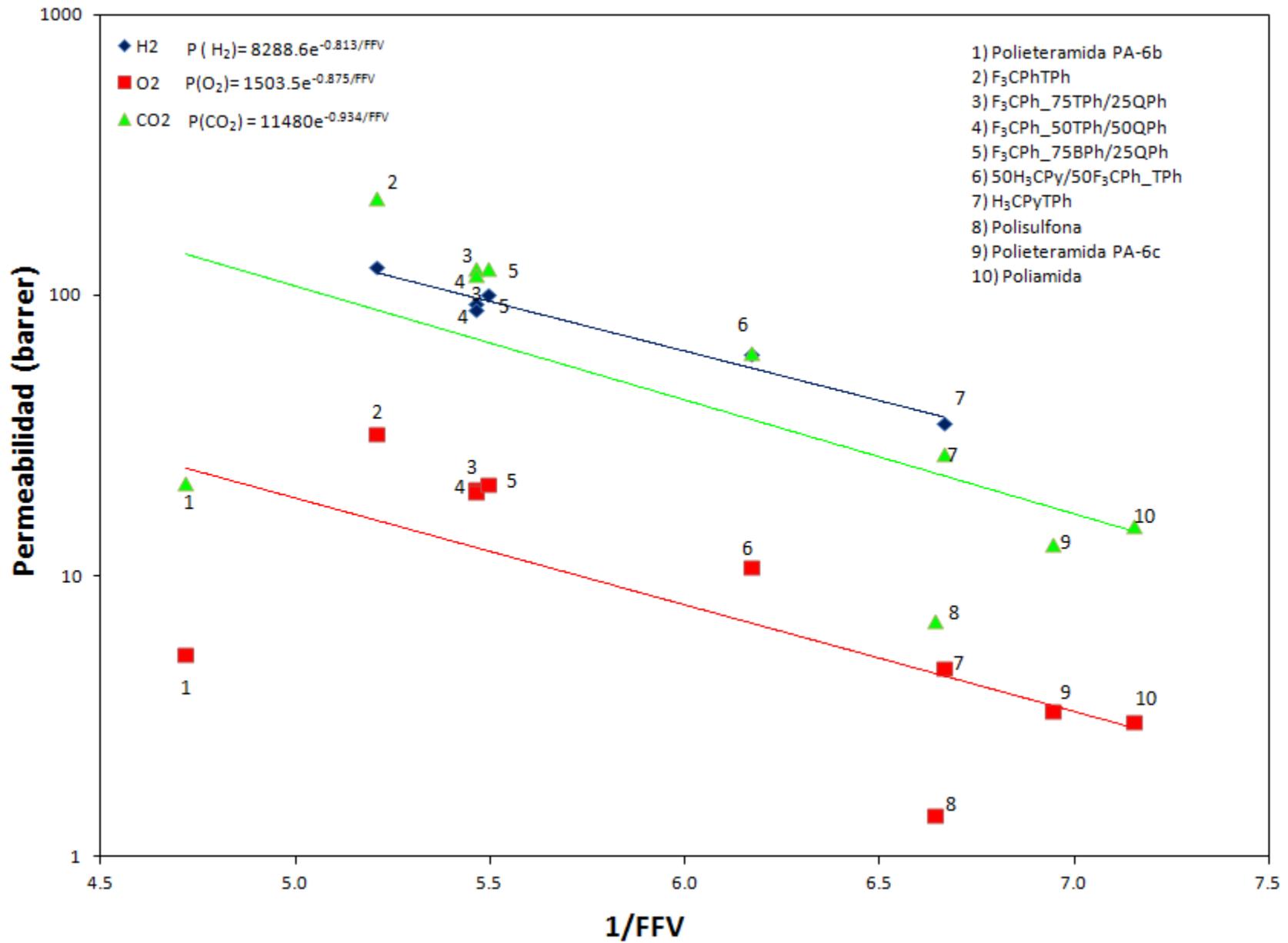


Figura 3.6 Gráfica de permeabilidad del gas *i* versus el inverso de la fracción del volumen libre.

REFERENCIAS

- (1) Yu. Yampolski. I. Pinnau & B.D. Freeman.(2006) Willey. Materials Science of Membranes for gas and vapor separation.
- (2) Richard w Baker. (2004) Membrane technology and applications, 2nd edition, Ed. John Wiley & Sons.
- (3) R. D. Noble, S.A. Stern. (1995) Membrane separations technology. Principles and applications. Elsevier. 2nd edition.
- (4) D.W. Van Krevelen. (2009). Properties of polymers: their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions. 4th edition.
- (5) Kumar Sen, S., & Banerjee, S (2010). Gas Transport Properties of fluorinated Poly(ether imide) films containing Phtalimidine moiety in the main chain. J. Membr. Sci., 53-61
- (6) Osada, Y., & Nakagawa, T. (1992). Membrane science and technology. New York: Marcel Dekker, Inc.
- (7) Koros, W. J., & Fleming, K. (1988). Polymeric membrane materials for solution-diffusion based permeation separations. Prog. Polym. Sci, 339.
- (8) Sandler, Standley R. & Karo. W. (1998) Polymer Synthesis and Characterization. Academic Press. 88-128.
- (9) Robeson, M. (2008). The upper bound revisited. J. Membr. Sci. 320 390-400.
- (10) Guzman G. M.T. (2008), Synthesis and gas Transport properties of new aromatic 3F polymers. J. Membr. Sci. 323 379-385.
- (11) R. Recio, E. Lozano, et al (2006). Effect of fractional free volume and Tg on gas separation trough membranes with different glassy polymers. Wiley Interscience;
- (12) Zhi-Kang Xu, Dannenberg C. (2002). Novel poly(arylene ether) as membrane for gas separation. Elsevier. Membrane Sci. 205. 23-31;
- (13) Bandyopadhyay, P. Bera D. (2011). Semifluorinated, organo-soluble new aromatic poly(ether amides: Synthesis, characterization and gas transport properties. J. Membr. Sci. 382 20-29.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron polímeros con alto peso molecular. Estos formaron excelentes películas, flexibles y transparentes que reflejan su estado amorfo y que soportan adecuadamente los esfuerzos mecánicos a los que una membrana es sometida durante el proceso de permeación.

Los polímeros presentaron altos valores en la temperatura de transición vítrea ($>400^{\circ}\text{C}$) así como temperaturas de descomposición superiores a los 510°C , lo que indica que los componentes empezaran a descomponerse antes de poder debilitar el empaquetamiento de las cadenas, haciendo que estas membranas sean consideradas como de alta resistencia térmica.

Al remplazar los grupos $-\text{CF}_3$ y fenilo por $-\text{CH}_3$ y piridina, respectivamente, la fracción de volumen libre del polímero disminuyó significativamente, resultado del aumento considerable en los valores de volumen específico.

Las propiedades de Volumen Específico y de Fracción de Volumen Libre del Copolímero $50\text{H}_3\text{CPy}/50\text{F}_3\text{CPh_TPh}$, sintetizado a partir de los homopolímeros H_3CPyTPh y $\text{F}_3\text{CPh_TPh}$ demostraron que existe una correspondencia estrecha dado que los resultados caen entre los límites de sus homopolímeros.

Realizando un comparativo entre los coeficientes de permeabilidad y selectividad cuando se hace la sustitución de $-\text{CF}_3$ y fenilo por $-\text{CH}_3$ y piridina, esta modificación reduce los coeficientes de permeabilidad y de Fracción de Volumen Libre debido al mejor empaquetamiento de las cadenas, logrando también un aumento considerable en el coeficiente de selectividad, observándose un incremento más notable, cuando la diferencia entre el diámetro cinético entre gases a separar es más grande, siendo este, un comportamiento típico cuando se realizan cambios en la rigidez/flexibilidad de la cadena.

En otro sentido los polímeros donde se adicionaron grupos fenilos ($\text{F}_3\text{CPh_50BPh}/50\text{QPh}$, $\text{F}_3\text{CPh_50TPh}/50\text{QPh}$ y $\text{F}_3\text{CPh_75TPh}/25\text{QPh}$) no obtuvieron cambios significativos en los valores de Fracción de Volumen Libre y permeabilidad dado que el crecimiento lineal en la cadena no es significativo, al no modificar este el empaquetamiento de la cadena en el estado sólido. Esto demuestra que este tipo de cambios no son estructuralmente importantes para una mejora en el comportamiento de separación de gases.

Para terminar, cuando observamos el comportamiento de las membranas al graficar la permeabilidad contra el inverso de la Fracción de Volumen Libre, se deduce que este tipo de membranas están siendo gobernadas por el proceso de difusión más que el proceso de solubilidad.

APENDICES

Apéndice A

A.1 Condiciones de reacción y rendimientos.

Tabla AT.1 Condiciones de reacción F₃CPh_75BPh/25QPh.

Polímero	mol/L	ml (CH ₂ Cl ₂)	ml (TFSA)	mmol (TFSA)	mmol (CF ₃ Ph)	mmol (BPh)	mmol (QPh)	Condiciones de reacción	Solubilidad	Gramos obtenidos	μ (dl/g)	Rendimiento (%)
CF ₃ Ph_BPh/QPh	0.4	3	1	11.3	1.6	1.22	0.4	<ul style="list-style-type: none">• 24h• 25°C• Fibras	NMP	0.6371	0.93	98

Tabla AT.2 Condiciones de reacción F₃CPh_50TPh/50QPh y F₃CPh_75TPh/25QPh.

Polímero	mol/L	ml (CH ₂ Cl ₂)	ml (TFSA)	mmol (TFSA)	mmol (CF ₃ Ph)	mmol (TPh)	mmol (QPh)	Condiciones de reacción	Solubilidad	Gramos obtenidos	μ (dl/g)	Rendimiento (%)
CF3Ph_50T Ph/50QPh	0.25	3	1	11.3	1	0.5	0.5	<ul style="list-style-type: none"> • 24h • 25°C. 	<ul style="list-style-type: none"> • NMP • CH₂Cl₂ 	0.4096	1.27	98
CF3Ph_75T Ph/25QPh	0.25	3	1	11.3	1	0.75	0.25	<ul style="list-style-type: none"> • 24h • 25°C 	NMP	0.3827	1.16	97

Tabla AT.3 Condiciones de reacción H₃CPyTPh.

Polímero	mol/L	ml (CH ₂ Cl ₂)	ml (TFSA)	mmol (TFSA)	mmol (CF ₃ Ph)	mmol (TPh)	Condiciones de reacción	Gramos obtenidos	μ (dl/g)	Rendimiento (%)	Rendimiento sal real
CH3PnTPh	0.5	2	2	22.6	2.72	2.09	exceso 30% de H ₃ CPy, 23h, 25°C	0.9782	1.42	133.25	87.01

Apéndice B

B.1 Densidad

La técnica de cálculo de densidad en columna está basada en el gradiente o diferencia que se logra al mezclar dos soluciones acuosas de diferentes densidades, logrando modificar la densidad de la columna en forma casi lineal dependiendo de la altura.

En este caso se emplearon dos soluciones de Cloruro de Zinc (ZnCl_2), con distintas concentraciones.

Estas 2 soluciones son mezcladas de forma lenta y cuidadosa para lograr el gradiente de concentración a lo largo de la columna y cuidando que el rango de concentraciones (densidades) corresponda al necesitado.

Para lograr la calibración de la columna, esferas de densidad conocida (patrones) son introducidas cuidadosamente, las cuales dado el gradiente de densidad llegan a flotar a diferentes alturas, obteniendo así la escala para ser utilizada posteriormente en el cálculo de densidad de cada uno de los polímeros.

B.2 Soluciones

Se realizaron 3 columnas con diferentes rangos de densidad, la Tabla BT.1 muestra los rangos de cada una de ellas.

Tabla BT.1 Soluciones Columna de Densidad.

Solución		Densidad (g/Cm³)
1ra Columna	Concentrada	1.084
	Diluida	1.282
2da Columna	Concentrada	1.469
	Diluida	1.204
3ra Columna	Concentrada	1.337
	Diluida	1.177

Cada solución es vertida cuidadosamente dentro de un matraz Erlen-Meyer y degasificada por 24 horas con vacío. La Figura BF.1 muestra el diagrama de la columna de densidad, en ella se observa que los matraces que contienen las soluciones se colocan junto a la columna, manteniendo en agitación el matraz con la solución diluida, se abre la válvula que separa ambas soluciones hasta alcanzar el equilibrio hidrostático (20-30 min). Posteriormente se abre la válvula para vaciar las soluciones a la columna, proceso que tomo en promedio 4 horas.

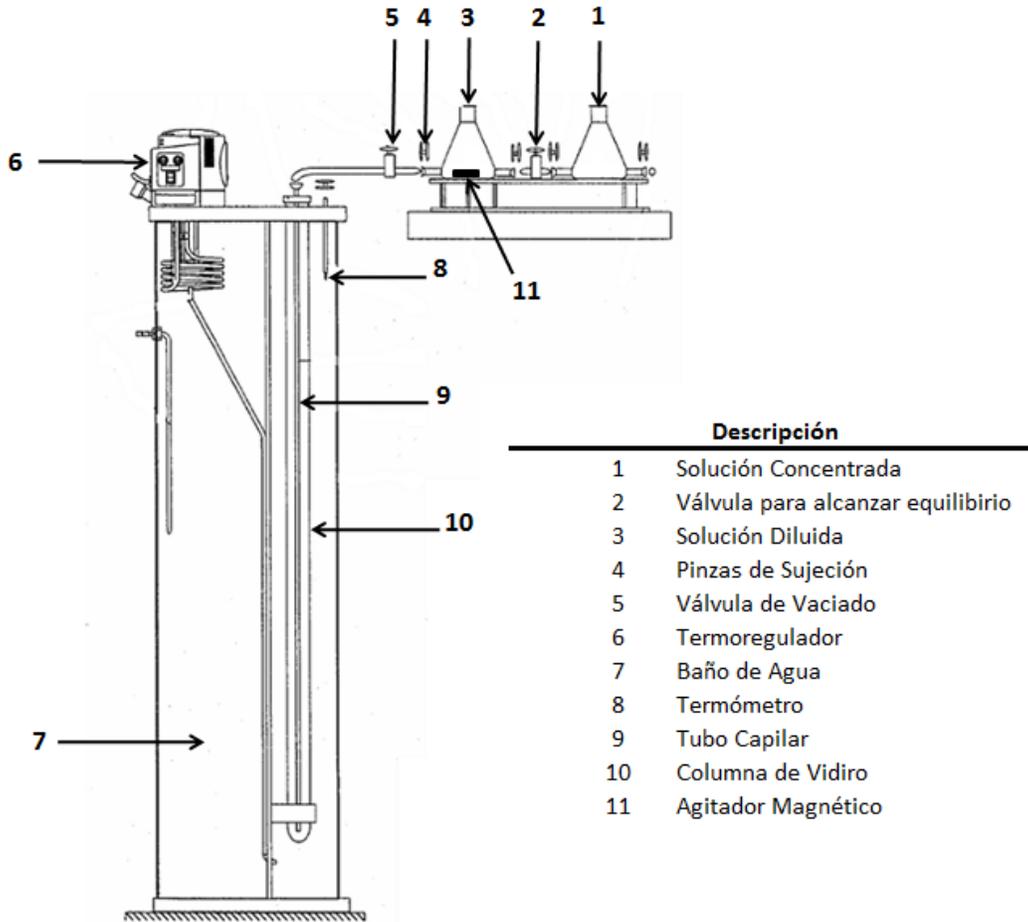
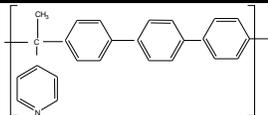
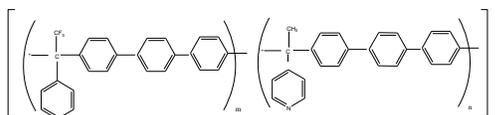
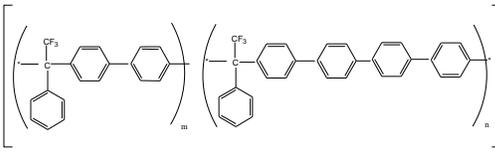
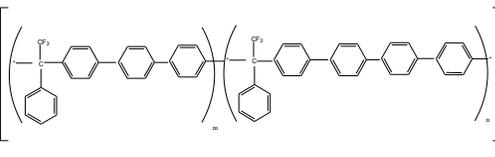
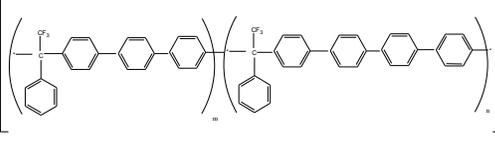


Figura BF.1 Columna de densidad variable

Esferas de densidad conocida son introducidas para lograr establecer una relación altura-densidad a lo largo de la columna. Es importante introducir cada una perfectamente limpia por la parte superior iniciando por las de mayor densidad y finalizando con las de menor densidad.

Posteriormente se introducen pequeños cortes de cada polímero para determinar su densidad. La Tabla BT.2 muestra el seguimiento por 5 días y el valor de densidad obtenido al final de estos.

Tabla BT.2 Densidades obtenidas en la columna de Densidad.

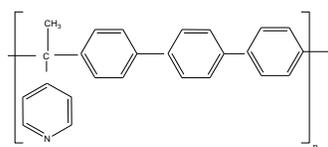
Membrana	Densidad (g/Cm ³)					Densidad Final (g/Cm ³)
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	
 H₃CPyTPh	1.147	1.147	1.148	1.148	1.148	1.148
 50H₃CPy/50F₃CPh_TPh	1.184	1.184	1.189	1.189	1.189	1.189
 F₃CPh_75BPh/25QPh	1.213	1.213	1.214	1.214	1.214	1.214
 F₃CPh_50TPh/50QPh	1.200	1.200	1.201	1.201	1.201	1.201
 F₃CPh_75TPh/25QPh	1.200	1.200	1.200	1.201	1.201	1.201

Apéndice C

C.1 Fracción de Volumen Libre (FFV).

Utilizando el método de contribución de grupos de Bondi, se calcula la Fracción de volumen Libre utilizando la Ecuaciones (10) y (11) del capítulo 2.

A continuación se denota el cálculo para cada uno de los polímeros:



Polímero H₃CPyTPh

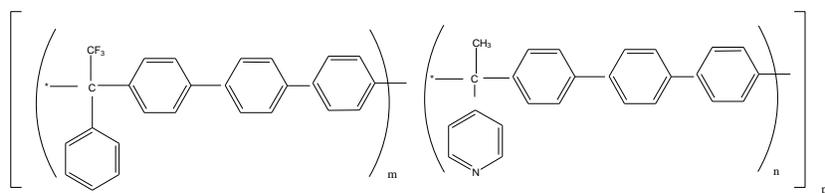
Tabla CT.1 Cálculo Fracción de Volumen Libre H₃CPyTPh.

Estructura	M _i (g/mol)	V _w (cm ³ /mol)	No. grupos en la cadena	Total M _i (cm ³ /mol)	Total V _w (cm ³ /mol)	Densidad
	76.09	43.3	3	228.27	129.9	1.148
	78.07	43	1	78.07	43	
	12.01	3.3	1	12.01	3.3	
	15.03	13.67	1	15.03	13.67	
Total				333.4	189.7	

$$V_0 = 1.3 \frac{\sum V_w}{\sum M_i} = (1.3) \frac{(189.87)}{(333.4)} = 0.7404 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$V_t = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{1.148} = 0.871 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$FFV = \frac{V_t - V_0}{V_t} = \frac{(0.871 \text{ cm}^3/\text{gmol} - 0.7404 \text{ cm}^3/\text{gmol})}{0.871 \text{ cm}^3/\text{gmol}} = 0.150$$



Polímero 50H₃CPy/50F₃CPh_TPh.

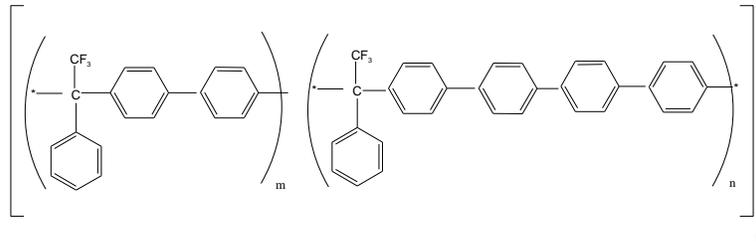
Tabla CT.2 Cálculo Fracción de Volumen Libre 50H₃CPy/50F₃CPh_TPh.

Estructura	M _i (g/mol)	V _w (cm ³ /mol)	No. grupos en la cadena	Total M _i (cm ³ /mol)	Total V _w (cm ³ /mol)	Densidad
	76.09	43.3	6	456.54	259.8	1.189
	78.07	43	1	78.07	43	
	77.1	45.85	1	77.1	45.85	
	12.01	3.3	2	24.02	6.6	
	69.01	21.3	1	69.01	21.3	
	15.03	13.67	1	15.03	13.67	
Total				719.8	390.2	

$$V_0 = 1.3 \frac{\sum V_w}{\sum M_i} = (1.3) \frac{(390.2)}{(719.8)} = 0.7048 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$V_t = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{1.189} = 0.841 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$FFV = \frac{V_t - V_0}{V_t} = \frac{(0.841 \text{ cm}^3/\text{gmol} - 0.7048 \text{ cm}^3/\text{gmol})}{0.841 \text{ cm}^3/\text{gmol}} = 0.162$$



Polímero F₃CPh_75BPh/25QPh.

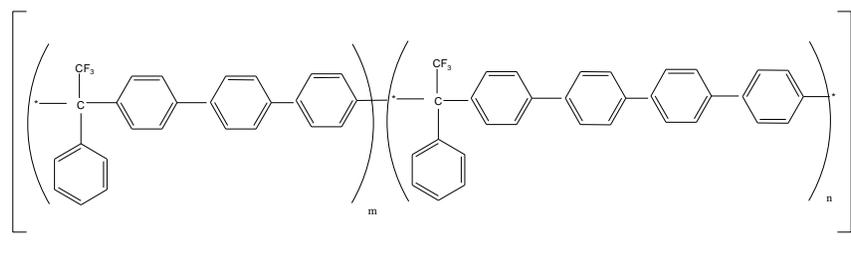
Tabla CT.3 Cálculo Fracción de Volumen Libre F₃CPh_75BPh/25QPh.

Estructura	M _i (g/mol)	V _w (cm ³ /mol)	No. grupos en la cadena	Total M _i (cm ³ /mol)	Total V _w (cm ³ /mol)	Densidad
	76.09	43.3	6	456.54	259.8	1.214
	77.1	45.85	2	154.2	91.7	
	12.01	3.3	2	24.02	6.6	
	69.01	21.3	2	138.02	42.6	
			Total	772.8	400.7	

$$V_0 = 1.3 \frac{\sum V_w}{\sum M_i} = (1.3) \frac{(400.7)}{(772.8)} = 0.6741 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$V_t = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{1.214} = 0.824 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$FFV = \frac{V_t - V_0}{V_t} = \frac{(0.824 \text{ cm}^3/\text{gmol} - 0.6741 \text{ cm}^3/\text{gmol})}{0.824 \text{ cm}^3/\text{gmol}} = 0.182$$



Polímero F₃CPh_50TPh/50QPh y F₃CPh_75TPh/25QPh.

Tabla CT.4 Cálculo Fracción de Volumen Libre F₃CPh_50TPh/50QPh y F₃CPh_75TPh/25QPh.

Estructura	M _i (g/mol)	V _w (cm ³ /mol)	No. grupos en la cadena	Total M _i (cm ³ /mol)	Total V _w (cm ³ /mol)	Densidad
	76.09	43.3	7	532.63	303.1	1.201
	77.1	45.85	2	154.2	91.7	
	12.01	3.3	2	24.02	6.6	
	69.01	21.3	2	138.02	42.6	
			Total	848.9	444.0	

$$V_0 = 1.3 \frac{\sum V_w}{\sum M_i} = (1.3) \frac{(444.0)}{(848.9)} = 0.6800 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$V_t = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{1.201} = 0.833 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$FFV = \frac{V_t - V_0}{V_t} = \frac{(0.833 \text{ cm}^3/\text{gmol} - 0.6800 \text{ cm}^3/\text{gmol})}{0.833 \text{ cm}^3/\text{gmol}} = 0.183$$

Apéndice D

D.1 Termogravimetría.

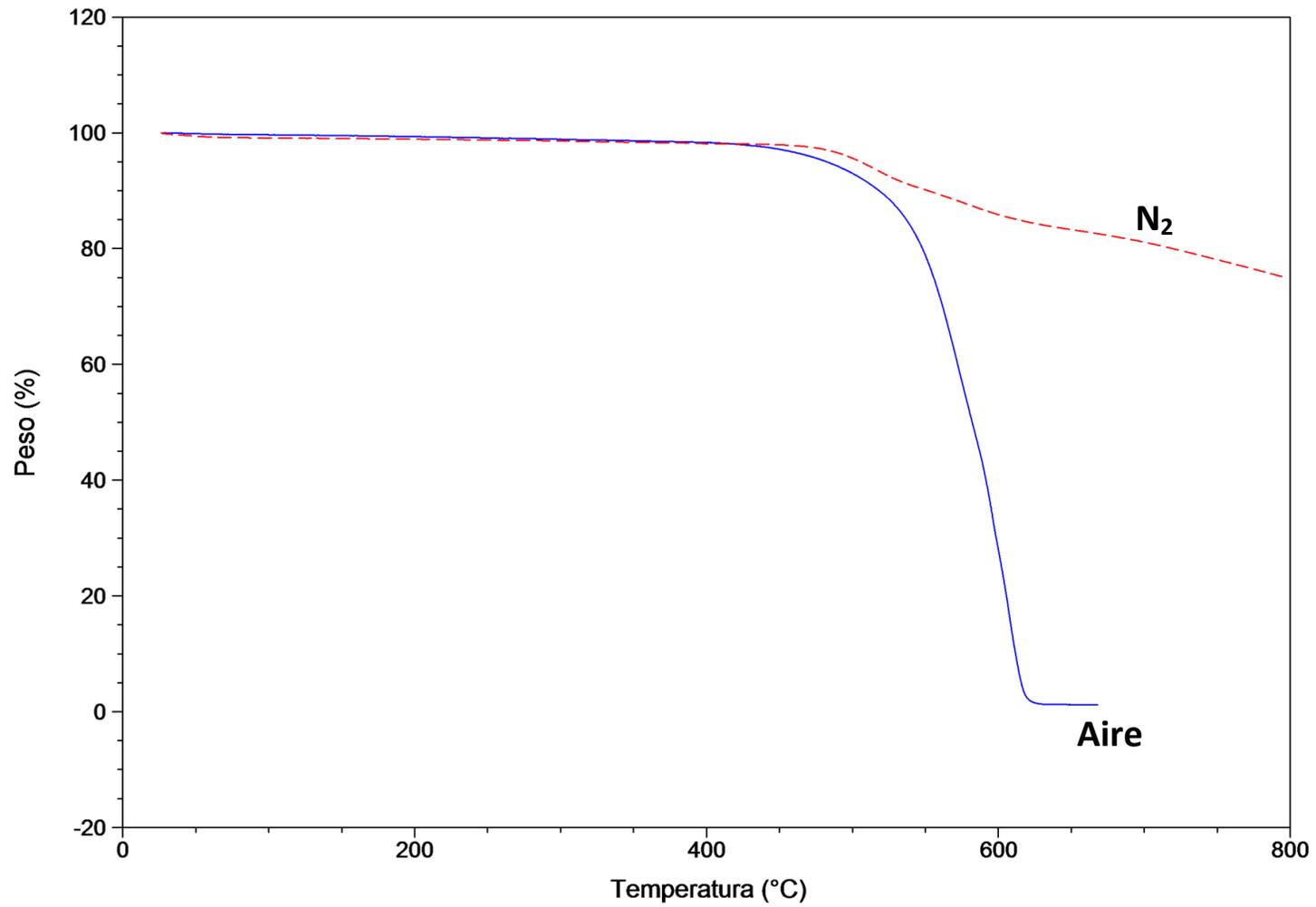


Figura DF.1 Termograma H₃CPyTPh.

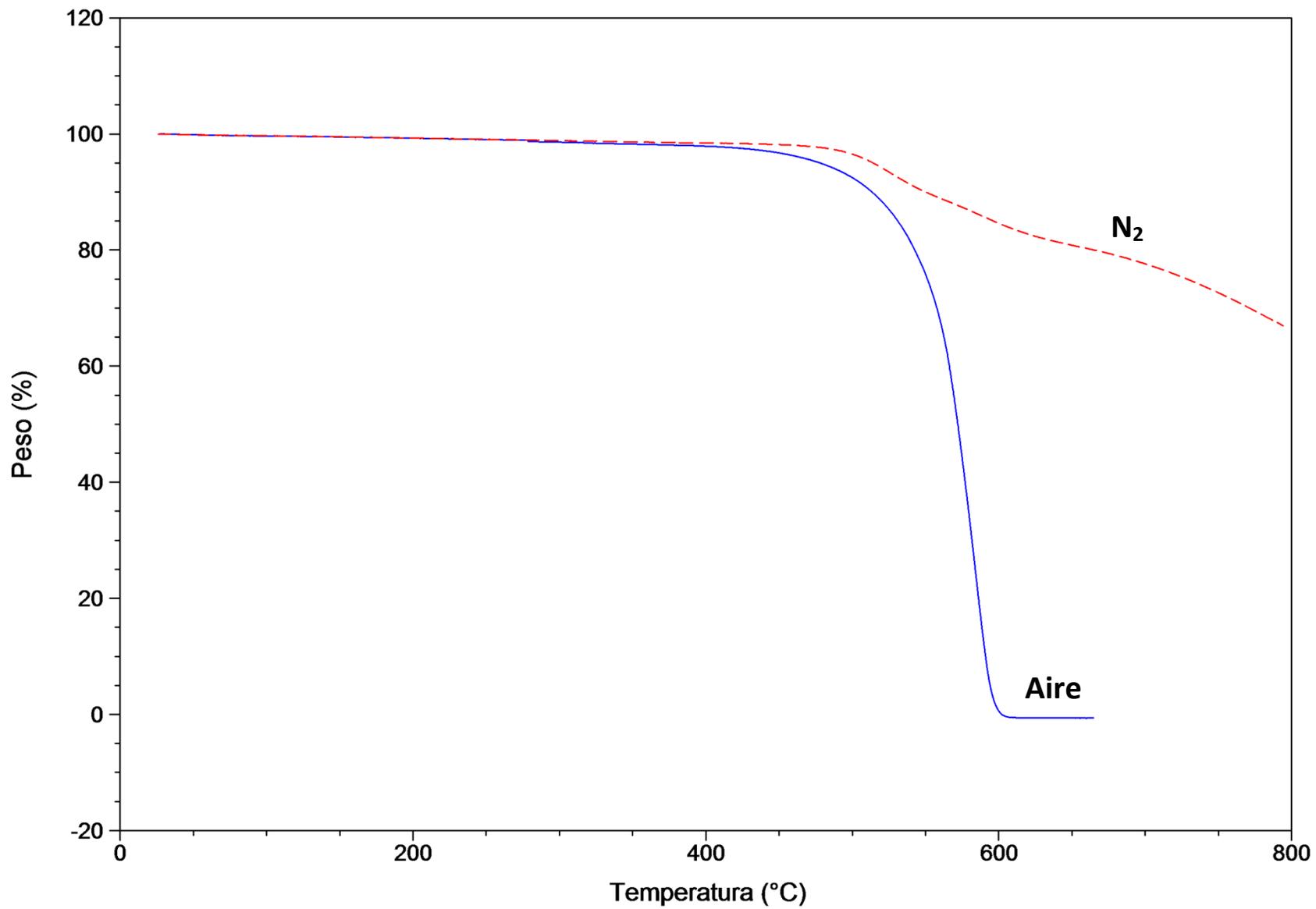


Figura DF.2 Termograma 50H₃CPy/50F₃CPh_TPh.

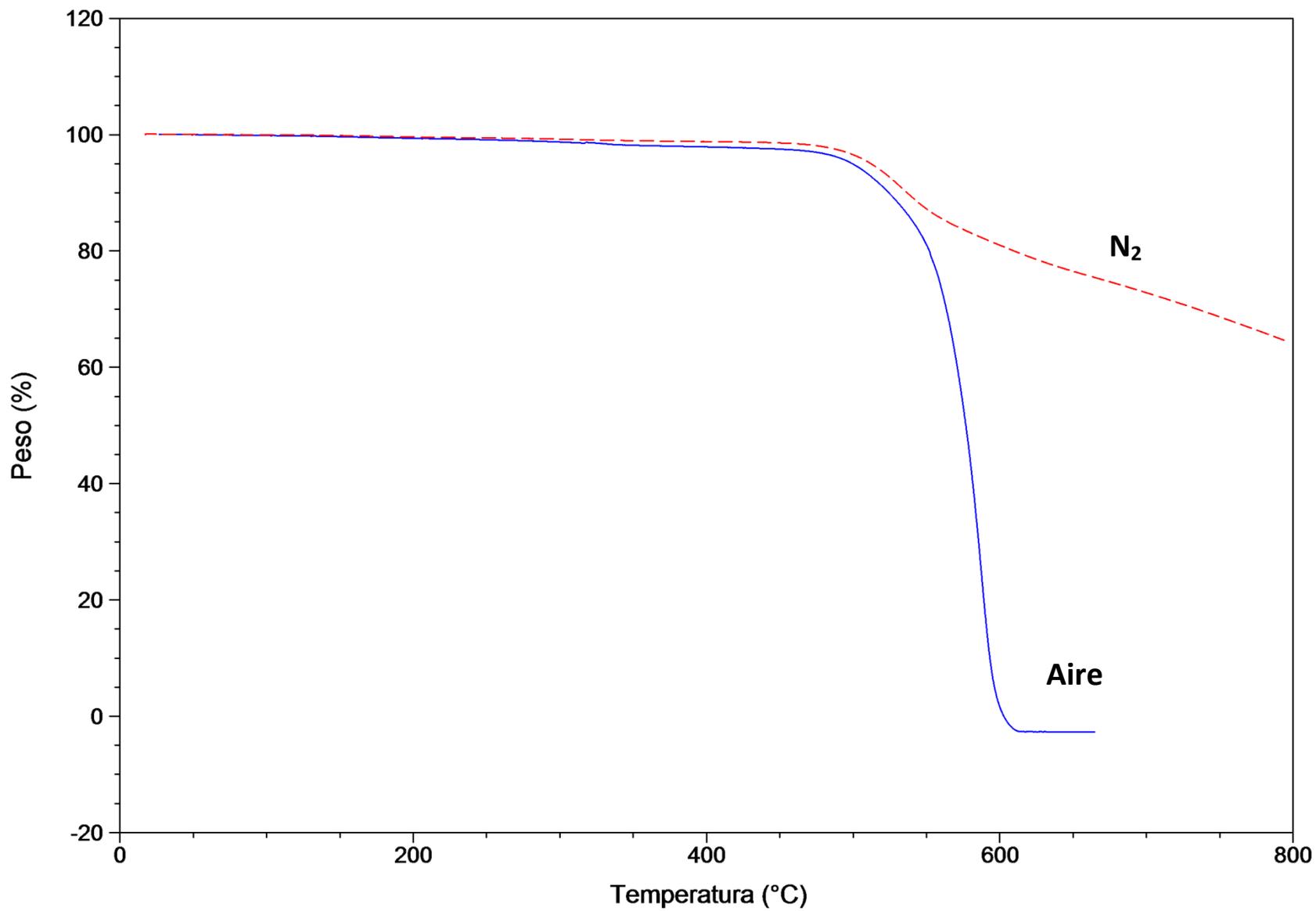


Figura DF.3 Termograma F₃CPh_75BPh/25QPh.

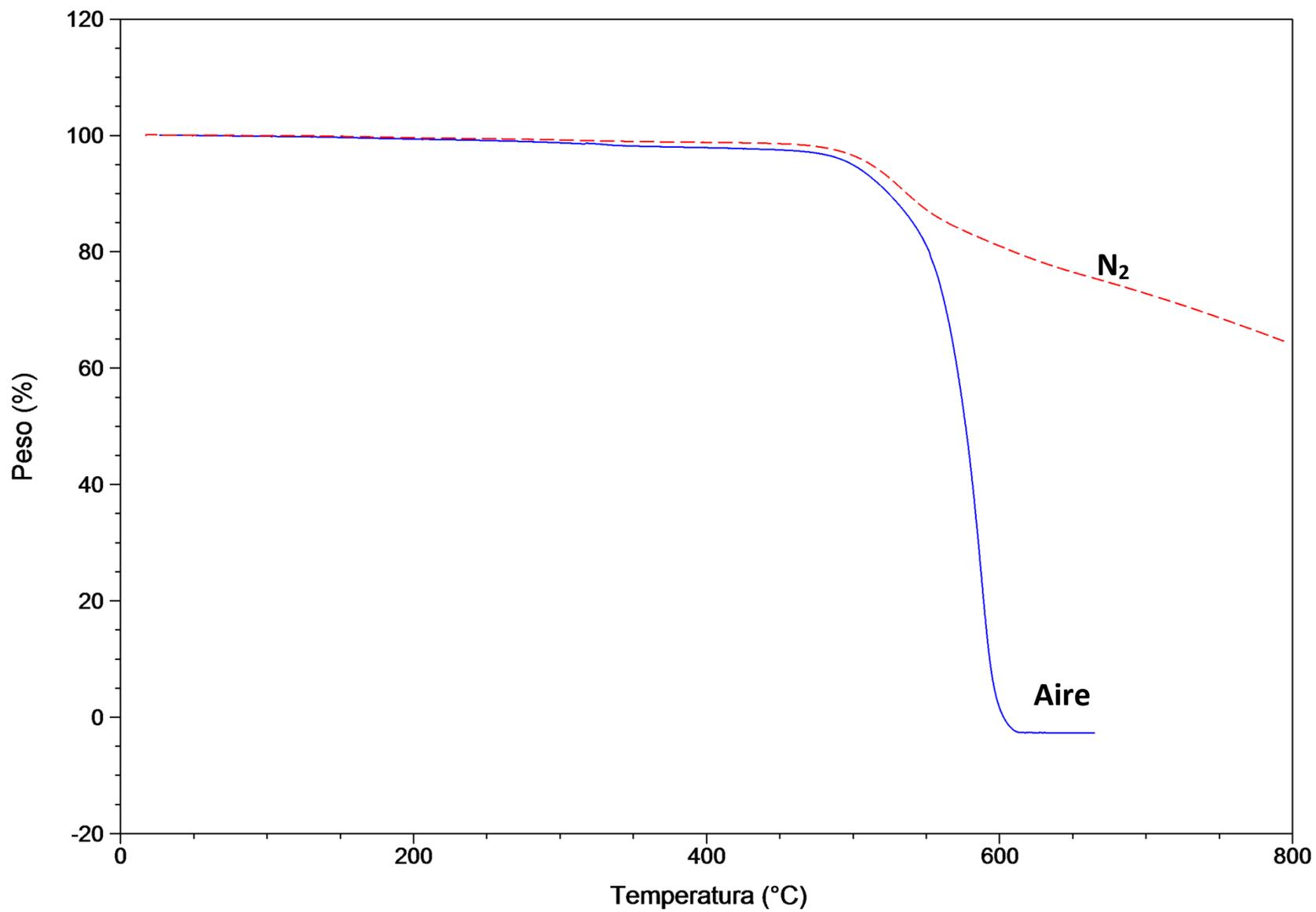


Figura DF.4 Termograma F₃CPh_50TPh/50QPh.

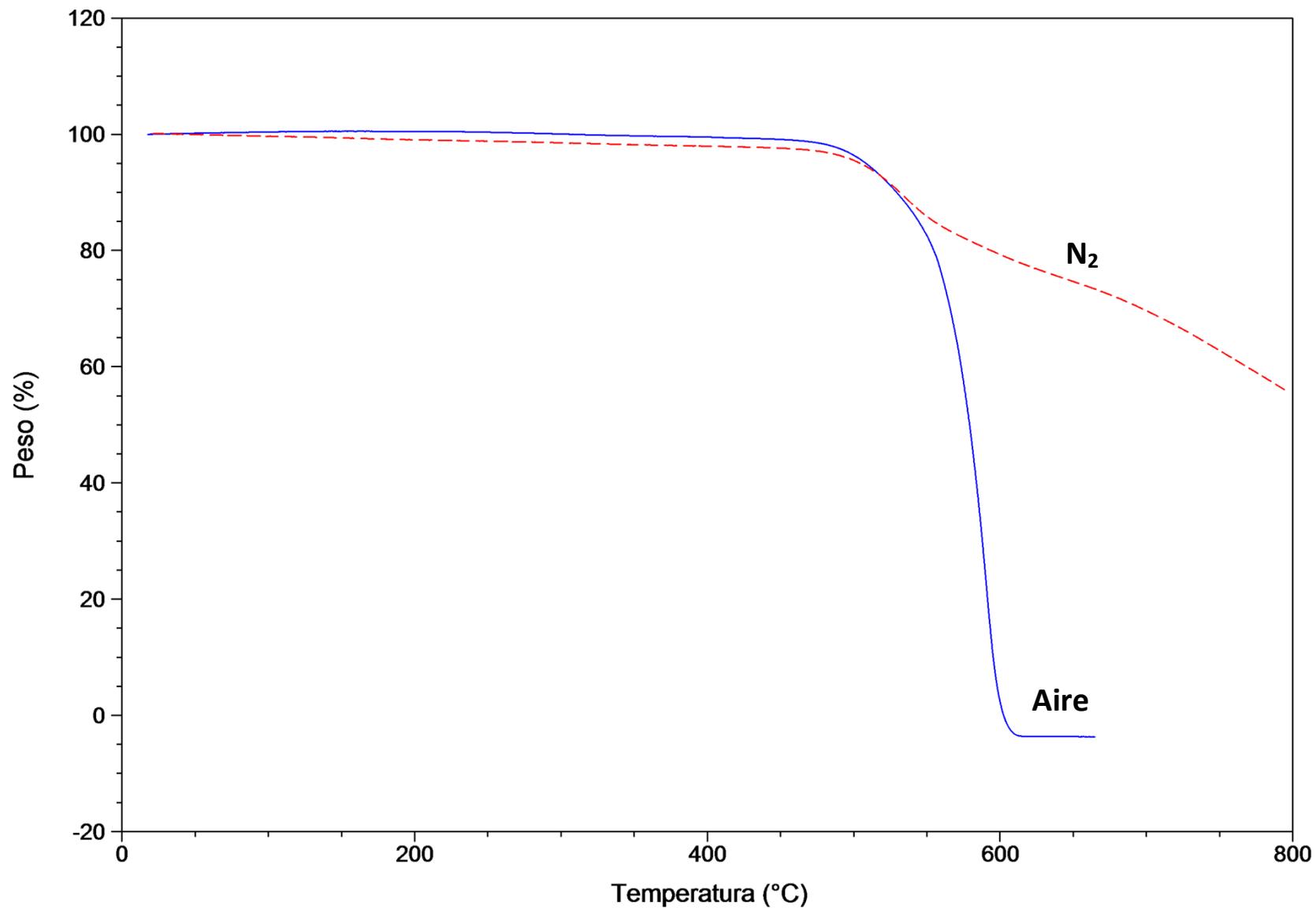


Figura DF.5 Termograma F₃CPh_75TPh/25QPh.

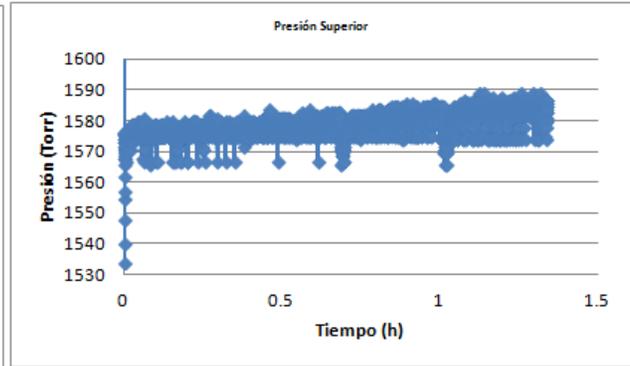
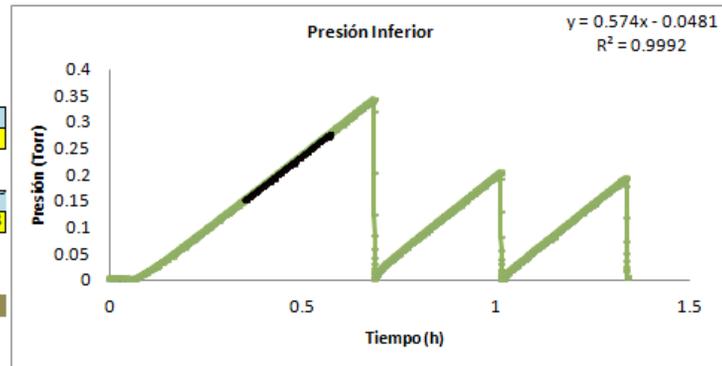
Apéndice E

E.1 Permeabilidades y Selectividad.

Fecha	Gas	Polímero
15-oct-12	N ₂	H ₃ CPyTPh

diámetro, cm	área, cm ²	espesor, μm	volumen, cm ³
1.46	1.69	39.2	34.8

T [°C]	=	35 ± 0.5
P [atm]	=	2.1



Tiempo ms	Tiempo s	Tiempo horas	Presión		
			Superior Torr	Inferior Torr	Torr
0	0	0	1768	0.005	0
131	131	3.6389E-05	1763	0	0.005
747	747	0.0002075	1762	0	0.005
1406	1406	0.00039056	1768	0.001	0.004
1932	1932	0.00053667	1576	0.001	0.004
2531	2531	0.00070306	1534	0.003	0.002
3130	3130	0.00086944	1540	0	0.005
3731	3731	0.00103639	1548	0.001	0.004
4330	4330	0.00120278	1555	0.001	0.004
4946	4946	0.00137389	1557	0.001	0.004
5530	5530	0.00153611	1562	0.001	0.004
6130	6130	0.00170278	1566	0.001	0.004
6734	6734	0.00187056	1568	0.002	0.003
7334	7334	0.00203722	1569	0	0.005
7934	7934	0.00220389	1568	0.001	0.004
8534	8534	0.00237056	1568	0.001	0.004
9143	9143	0.00253972	1572	0.002	0.003
9734	9734	0.00270389	1571	0.001	0.004
10332	10332	0.00287	1570	0.001	0.004
10933	10933	0.00303694	1571	0.001	0.004
11533	11533	0.00320361	1572	0.001	0.004
12132	12132	0.00337	1573	0.003	0.002
12733	12733	0.00353694	1574	0.001	0.004

dp/dt		c		P ₂ promedio Torr	Permeabilidad Barrers
Experimental	Fuga	GAS			
1	0.574	0.004	0.569	1578.2	0.9466
2	0.589		0.585	1581.2	0.9708
3	0.589		0.584	1583.7	0.9683
PROM				1581.0	0.96
Time Lag		0.083798 hs			
		5.027874564 min			
		301.6724739 seg			
4ø	0.335191638 hs			20.1114983 min	
8ø	0.670383275 hs			40.2229965 min	
7ø	0.586585366 hs			35.195122 min	

	Diámetro mr	Espesor mm
	14.68	0.039
	14.67	0.04
	14.77	0.039
	14.5	0.039
	14.64	0.039
	14.55	0.04
	14.65	0.039
	14.48	0.039
	14.8	0.039
	14.73	0.04
	14.5	0.039
	14.61	0.039
	14.76	0.039
	14.72	0.039
	14.62	0.039
	14.73	0.039
	14.51	0.039
	14.74	0.039
	14.59	0.04
	14.69	0.04
	14.66	0.039
	14.65	0.039

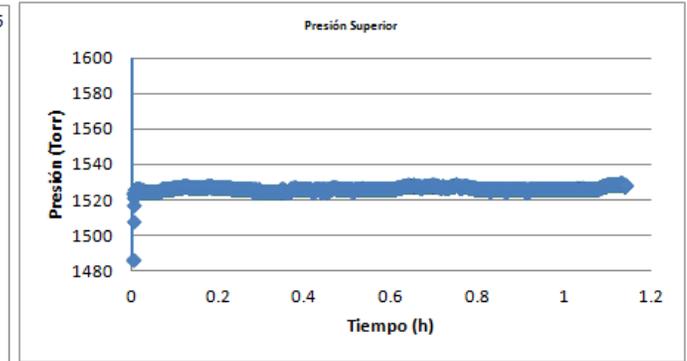
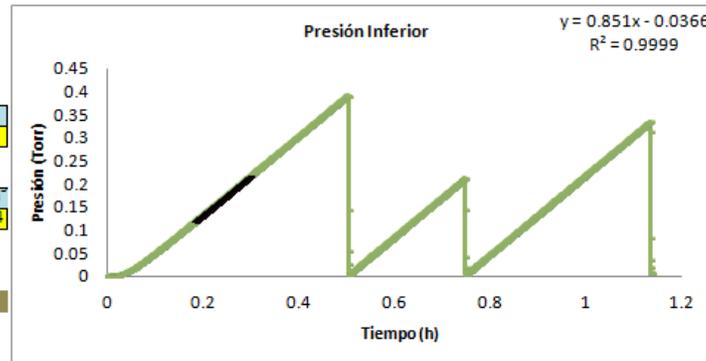
Difusividad
 8.506E-09 cm²/s
Solubilidad
 0.85946 cm³ (SI)

Figura EF.1 Hoja de cálculo H₃CPyTPh para el gas N₂.

Fecha	Gas	Polímero
06-nov-12	N ₂	50H ₃ CPy/50F ₃ CPh_TPh

diámetro,cm	area,cm ²	espesor,μm	volumen,cm ³
1.25	1.23	43.2	38.4

T [°C] = 35 ± 0.5
P [atm] = 2.0



Tiempo ms	Tiempo s	Tiempo horas	Presión		
			Superior Torr	Inferior Torr	Inferior Torr
3	0	0	1840	0	0
3.6	0.6	0.00016667	1700	0	0
4.2	1.2	0.00033333	1700	0	0
4.8	1.8	0.0005	1700	0.001	0.001
5.4	2.4	0.00066667	1486	0.001	0.001
6	3	0.00083333	1486	0	0
6.6	3.6	0.001	1486	0	0
7.2	4.2	0.00116667	1508	0	0
7.8	4.8	0.00133333	1508	0	0
8.4	5.4	0.0015	1517	0	0
9	6	0.00166667	1517	0	0
9.6	6.6	0.00183333	1517	0	0
10.2	7.2	0.002	1521	0	0
10.8	7.8	0.00216667	1521	0	0
11.4	8.4	0.00233333	1521	0	0
12	9	0.0025	1523	0	0
12.6	9.6	0.00266667	1523	0	0
13.2	10.2	0.00283333	1524	0	0
13.8	10.8	0.003	1524	0	0
14.4	11.4	0.00316667	1524	0	0
15	12	0.00333333	1524	0	0
15.6	12.6	0.0035	1524	0	0
16.2	13.2	0.00366667	1524	0	0

c				
Experimental	dp/dt Fuga	GAS	P ₂ promedio Torr	Permeabilidad Barrers
1	0.851	0.008	0.842	1526.4
2	0.859		0.850	1527.1
3	0.858		0.850	1526.0
PROM				1526.5
Time Lag				0.043008 hs
				2.580493537 min
				154.8296122 seg
4ø				0.172032902 hs
8ø				0.344065805 hs
7ø				0.301057579 hs
				10.3219741 min
				20.6439483 min
				18.0634548 min

Dituisividad
2.012E-08 cm²/s

Solubilidad
0.91702 cm³ (STP)/cm³ atm

Diámetro mr	Espesor mm
12.58	0.043
12.45	0.043
12.44	0.042
12.62	0.042
12.54	0.044
12.54	0.043
12.53	0.043
12.66	0.043
12.48	0.042
12.44	0.044
12.37	0.043
12.6	0.044
12.49	0.043
12.44	0.044
12.54	0.045
12.61	0.044
12.48	0.044
12.51	0.043
12.42	0.044
12.48	0.042
12.5	0.043
12.51	0.043

Figura EF.2 Hoja de cálculo 50H₃CPy/50F₃CPh_TPh para el gas N₂.

