

Universidad Iberoamericana

Estudios con reconocimiento de validez por decreto presidencial del 3 de abril de 1981.



“DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE SOLUBILIDAD, DIFUSIÓN Y PERMEABILIDAD DE GASES EN POLÍMEROS MEDIANTE LA TÉCNICA DE DECAIMIENTO DE LA PRESIÓN”

Tesis

Que para obtener el grado de

Maestría en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:

I. Q. Beatríz García Guadarrama

Director: Dr. Alberto Ruiz Treviño
Lectores: Dr. Mikhail Zolotukhin
Dr. Victor Sánchez Mendieta

México, D. F.

2007

Resumen

Este trabajo se desarrollo en tres etapas. La primera etapa consistió en el diseño óptimo de una celda de sorción, que nos permitiera medir las propiedades termodinámicas y de transporte de gases en membranas poliméricas, basada en la técnica de decaimiento de la presión. Durante esta etapa se realizó también la evaluación tanto funcional como económica de los materiales y equipos a emplear. Finalmente se llevo a cabo la compra del equipo más adecuado para este fin.

La segunda etapa del proyecto fue la construcción de la celda de sorción para lo cual se puso en práctica toda la teoría sobre diseño de equipos de sorción que operan bajo el principio de decaimiento de la presión, durante esta etapa se presentaron diversos problemas, el principal consistió en la localización de las fugas. Una vez armado el sistema y localizadas las fugas se realizaron los ajustes necesarios para que el sistema quedara sellado herméticamente lo cual es de crucial importancia en este tipo de equipos. Como parte de esta segunda etapa, se creo un programa en LabVIEW, el cual registra y grafica en tiempo real los cambios de presión en la celda de sorción.

La tercera etapa del proyecto consistió en la validación del correcto funcionamiento de la celda de sorción. Esta etapa implicó un reto mayor, puesto que fue necesario determinar los coeficientes de Solubilidad $S(i)$, Difusividad $D(i)$ y Permeabilidad $P(i)$ de los gases de ultra alta pureza CH_4 y CO_2 para los polímeros comerciales Policarbonato PC, y Pulisulfona PSF y en el polímero Hexafluoro – polisulfona HFPSF sintetizado en el Laboratorio de Materiales Poliméricos de la Universidad Iberoamericana. Los resultados obtenidos en esta etapa se compararon con los reportados en la literatura para de ésta manera demostrar que efectivamente el equipo de sorción construido en el Laboratorio de Materiales Poliméricos de la Universidad Iberoamericana puede hacer determinaciones de las propiedades de termodinámicas y de transporte de gases de manera confiable para diversos sistemas polímero – gas penetrante.

Índice

	<i>Página</i>
Introducción	1
Capítulo 1 Marco Teórico	
1.1 Membranas	6
1.1.1 Concepto	6
1.1.2 Clasificación	7
1.2 Transporte de Gases a través de membranas Homogéneas	8
1.2.1 Coeficiente de Permeabilidad	10
1.2.2 Coeficiente de Difusión	11
1.2.3 Coeficiente de Solubilidad	11
1.2.4 Selectividad	12
1.2.5 Volumen Libre	13
1.2.6 Modelo Dual de Sorción	14
1.3 Separación de Gases con Membranas	16
Bibliografía	18
Capítulo 2 Determinación Experimental del Coeficiente de Solubilidad y Cálculo de la Difusividad y Permeabilidad, Mediante la Técnica de Decaimiento de la Presión	
2.1 Técnica de Decaimiento de la Presión	21
2.2 Sorción de Gases en Polímeros Amorfos	22
2.3 Preparación de las Membranas	23
2.4 Operación del Equipo de Sorción	24
2.5 Obtención de los Coeficientes de Sorción	26
2.6 Obtención de los Coeficientes de Difusión	30
Bibliografía	31
Capítulo 3 Resultados y Discusión	33
Bibliografía	49
Capítulo 4 Conclusiones	50

Apéndices

Apéndice A Construcción del Equipo de Sorción de Gases	52
A.1 Diseño de la celda de sorción	53
A.1.1 Consideraciones de diseño	54
A.2 Materiales para la construcción de la celda de sorción	54
A.3 LabVIEW	56
Bibliografía	59
Apéndice B Determinación de la Presione en la Celda de Sorción	60
Apéndice C Calibración de Volúmenes	63
Bibliografía	67
Apéndice D Gráficos de Decaimiento de la Presión y Masa Normalizada de Gas Solubilizada por la Membrana Polimérica	68
Policarbonato	69
Polisulfona	76
Hexafluoro-Polisulfona	83

Introducción

La tecnología de membranas en los procesos de separación de gases y líquidos, es una opción atractiva para distintos procesos de separación, ya que opera con un bajo consumo de energía y espacio en comparación con las tecnologías convencionales.

La búsqueda y desarrollo de nuevas membranas poliméricas con mejores propiedades termodinámicas y de transporte para separación de gases se basa en sintetizar nuevos polímeros o modificar química o físicamente los existentes, con la idea de mejorar simultáneamente la permeabilidad del gas de interés hacia la membrana polimérica y la selectividad de la membrana polimérica respecto a un par de gases.

Con el único fin de evaluar cuantitativamente las propiedades termodinámicas y de transporte de masa en sistemas polímero – gas solvente a altas presiones [1], diversas técnicas de sorción volumétrica han sido desarrolladas a través de los años. El interés en las propiedades mencionadas se debe a que para la separación de gases, la selectividad y permeabilidad de un gas en la membrana determinan la eficiencia y eficacia del proceso de separación respectivamente.

La solubilidad, $S(i)$, de un gas en un polímero se define como la cantidad de gas solubilizado por la membrana polimérica a la presión de equilibrio y para determinarla existen dos métodos: *gravimétricos e indirectos*, los primeros miden directamente el cambio en el peso del material polimérico, mientras que los segundos se caracterizan porque a través de mediciones en los cambios de presión, volumen o concentración puede determinarse la cantidad de gas sorbido por la membrana.

Algunos de los equipos empleados en las determinaciones gravimétricas son: la electrobalanza de Cahn [2,3], la balanza de resorte de cuarzo [4], la balanza de suspensión magnética [5], y la microbalanza de cristal de cuarzo [6] entre otros. Estos equipos realizan mediciones de solubilidad mediante la **técnica de sorción estática** [7,8]. Esta técnica consiste en introducir una muestra del material polimérico en la cámara de sorción junto con un gas penetrante un tiempo lo suficientemente largo como para que

el sistema alcance el equilibrio, al final del cual se pesa la muestra de material polimérico empleando cualquiera de los equipos mencionados antes. Cabe señalar que mediante este método no es posible determinar el coeficiente difusivo, a menos que como en el caso del equipo diseñado por Palamara et al [8], se cuente con diferentes cápsulas de sorción las cuales sean pesadas a diferentes tiempos, sin embargo la desventaja de este tipo de equipos es el limitado número de mediciones que pueden hacerse en tiempos cortos.

Por otro lado, las determinaciones indirectas se realizan empleando técnicas tales como infrarrojo [9,10,11] y decaimiento de la presión [12]. La técnica de decaimiento de la presión es un concepto muy simple. Un experimento se conduce aislando una muestra de polímero con gas a alta presión en un volumen cerrado. Conforme el polímero adsorbe el gas, la caída de presión es monitoreada como una función del tiempo. Una ecuación de estado se usa para convertir la presión en la cantidad de masa de gas sorbida por el polímero. La solubilidad es obtenida de la cantidad total de gas sorbido a la presión de equilibrio.

Si empleamos esta técnica como un *proceso de sorción dinámico* no solo es posible obtener los coeficientes de solubilidad, sino también los coeficientes difusivos y de permeabilidad, mediante la dependencia de la cantidad de gas sorbido por la membrana con respecto al tiempo. El uso de esta técnica como proceso de sorción dinámico es relativamente nuevo ya que muy pocos trabajos han sido publicados sobre este tipo de equipos [1]. Además, el aparato que emplea la técnica de decaimiento de presión implica menores costos de construcción y mantenimiento además de operar bajo un principio muy simple.

Por todo lo anterior el objetivo general de este trabajo consistió en diseñar, construir y validar el funcionamiento de una celda de sorción de gases en membranas poliméricas, empleando la técnica de decaimiento de presión. El propósito es utilizar este equipo para poder hacer un seguimiento dinámico de la cantidad de masa de gas que puede adsorber la membrana polimérica a tiempos relativamente cortos. Para validar el correcto funcionamiento del equipo, se estimaron las isothermas a 35 °C de sorción de gases CO₂ y CH₄ de ultra alta pureza en polímeros comerciales altamente caracterizados como el Policarbonato PC de GE, la Polisulfona PSF de AMOCO, así como también en

polímeros sintetizados en el Laboratorio de Materiales Poliméricos de la Universidad Iberoamericana como el Hexafluoro-polisulfona HFPSF. Además, para mostrar versatilidad el equipo de sorción fue operado bajo régimen dinámico para obtener a partir de un solo experimento de sorción simultáneamente los coeficientes de solubilidad, difusividad y permeabilidad de los gases CO₂ y CH₄ a diferentes presiones en los polímeros ya mencionados.

El presente trabajo de tesis se estructura en cuatro capítulos. Con el primer capítulo, se pretende que el lector se familiarice con los conceptos básicos que definen el transporte de gases a través de membranas homogéneas así como también con la importancia y aplicaciones de la tecnología de separación de gases empleando membranas poliméricas. El Capítulo 2 incluye la descripción a detalle de la manera como se llevó a cabo el diseño y construcción del equipo de sorción, así como la forma en que se realizaron las determinaciones experimentales de los coeficientes de solubilidad y el análisis de los datos dinámicos para la obtención de los coeficientes de difusividad y permeabilidad. En el Capítulo 3, se analizan los resultados obtenidos experimentalmente, basando la discusión de estos en su comparación con los datos reportados en la literatura. Finalmente el Capítulo 4 establece las conclusiones de este trabajo de investigación.

Bibliografía

- [1] P. K. Davis, G. D. Lundy, J. E. Palamara, J. L. Duda, R. P. Danner, “*New Pressure-Decay Techniques to Study Gas Sorption and Diffusion in Polymers at Elevated Pressures*”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 1537-1542 (2004).
- [2] B. Wong, Z. Zhang, Y. P. Handa, “*High-Precision Gravimetric Technique for Determining the Solubility and Diffusivity of Gases in Polymers*”, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 36, 2025-2032 (1998).
- [3] Y. Kamiya, K. Mizoguchi, Y. Naito, “*Gas Sorption in Poly- (Vinyl Benzoate)*”, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 24, 535-547 (1986).
- [4] E. Piccinini, M. Giacinti Baschetti, G.C. Sarti, “*Use of an automated spring balance for the simultaneous measurement of sorption and swelling in polymeric films*”, *Journal of Membrane Science*, 234,95–100 (2004).
- [5] J. Von Schnitzler, K. Eggers, “*Mass Transfer in Polymers in a Supercritical CO₂-Atmosphere*”, *J. Supercrit. Fluids*,16, 81-92 (1999).
- [6] D. C. Bonner, Y. Cheng, “*A New Method for Determination of Equilibrium Sorption of Gases by Polymers at Elevated Temperatures and Pressures*”, *J. Polym. Sci., Lett. Ed.*, 13, 159-264 (1975).
- [7] J. E. Palamara, P. K. Davis, U. Suriyapraphadilok, R. P. Danner, J. L. Duda., R. J. Kitzhoffer, J. M. Zielinski, “*A Static Sorption Technique for Vapor Solubility Measurements*”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 1557-1562 (2003).
- [8] J. E. Palamara, K. A. Mulcahy, A. T. Jones, R. P. Danner, J. L. Duda., “*Solubility and Diffusivity of Propylene and Ethylene in Atactic Polypropylene by the Static Sorption Technique*”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 9943-9950 (2005).

- [9] N. H. Brantley, S. G. Kazarian, C. A. Eckert, "*In Situ Measurement of Carbon Dioxide Sorption into Poly(Ethylene Terephthalate) at Elevated Pressures*", J. Appl. Polym. Sci, 77, 764-775 (2000).
- [10] G. Baschetti, M. Piccinini, E. Barbari, T. A. Sarti., "*Quantitative Analysis of Polymer Dilation during Sorption Using FTIR-ATR Spectroscopy*", Macromolecules, 36(25), 9574-9584 (2003).
- [11] Y. A. Elabd, G. Baschetti, A. Barbari, "*Time-resolved Fourier transform infrared/attenuated total reflection spectroscopy for the measurement of molecular diffusion in polymers*", Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 41(22), 2794-2807 (2003).
- [12] W. J. Koros, D. R. Paul, "*Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay*", J. Polym. Sci. B: Polym. Phys, 14, 1903 (1976).

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1 Membranas

1.1.1 Concepto

Una membrana se define esencialmente como una barrera, la cual separa y restringe el transporte de diferentes especies de manera selectiva. El transporte a través de la membrana se da mediante la acción de una fuerza impulsora externa la cual puede ser mecánica (presión), química (concentración), térmica (temperatura) o eléctrica (voltaje). En membranas poliméricas homogéneas, el mecanismo de permeación que controla la separación involucra la solubilidad termodinámica y el proceso de difusión cinética [1-6].

La membrana polimérica separa una corriente de fluido entrante, en dos efluentes conocidos como: penetrante y concentrado (ver Figura 1.1). El efluente penetrante es la porción de fluido que ha pasado a través de la membrana semipermeable, mientras que la corriente concentrada contiene todos aquellos constituyentes rechazados por la membrana.

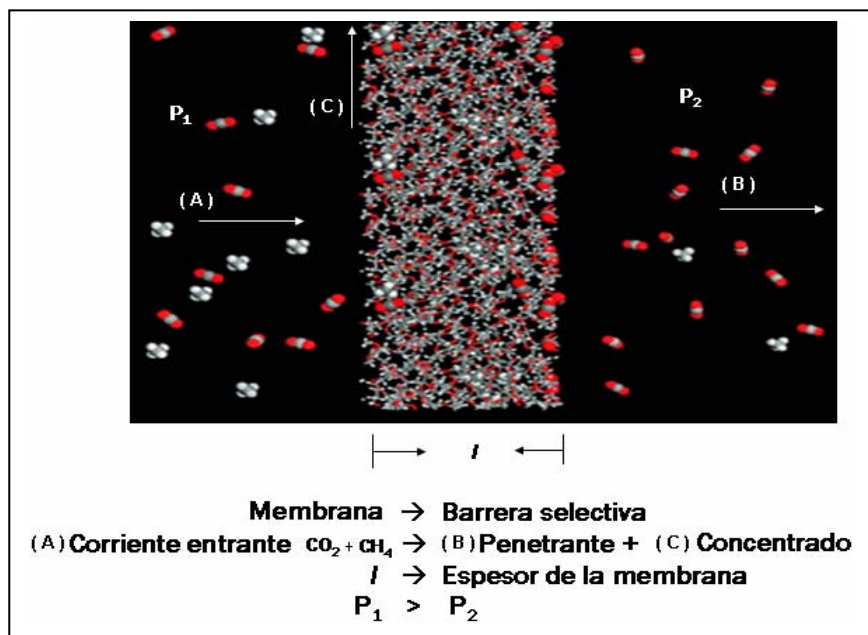


Figura 1.1 Proceso de separación de gases empleando membranas densas[7].
Image By Xiaoyan Wang

Para que una membrana encuentre un uso en alguna aplicación industrial es necesario que el material que la constituye cuente con propiedades clave tales como:

- Estabilidad química.
- Estabilidad térmica.
- Resistencia mecánica.
- Alta permeabilidad.
- Alta selectividad.

1.1.2 Clasificación

Las membranas se clasifican generalmente de acuerdo con dos criterios [1-6]:

- La naturaleza del material con el que son elaboradas – (natural / sintética, orgánica / inorgánica)
- Su morfología (porosa / no porosa, simétrica / asimétrica)

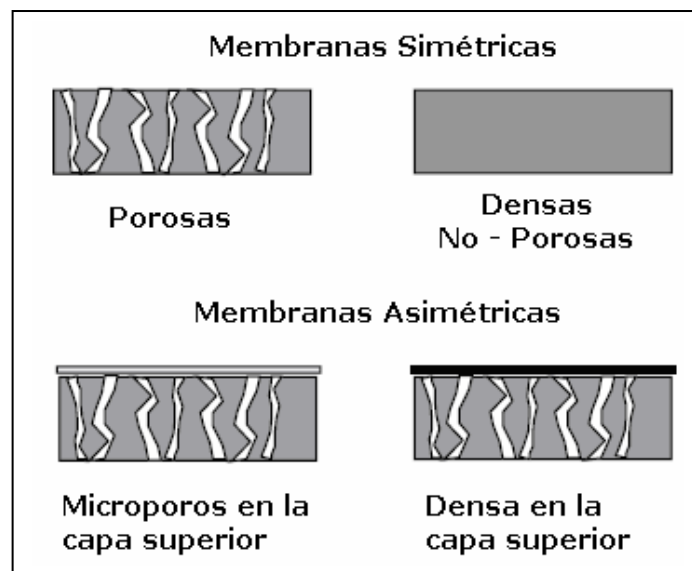


Figura 1.2 Clasificación de las membranas

Basados en la densidad de flujo y la selectividad, las membranas pueden ser clasificadas en dos grupos:

(a) **Membranas Porosas.** Separan a las sustancias como si fueran filtros, su mecanismo de separación se basa únicamente en los tamaños de las moléculas de la sustancia a permear y en el tamaño de los poros de la membrana, en este tipo de membranas su estructura química no afectan la permselectividad [7].

(b) **Membranas Densas o No Porosas.** Estas membranas no tienen poros, su mecanismo de separación se basa en la afinidad entre la sustancia permeante y la membrana, es decir, las moléculas de la sustancia permeante primero se disuelven en la superficie de la membrana para luego difundirse a través de esta. Para este último tipo de membranas, la estructura química y los movimientos moleculares de la membrana polimérica determinan el desempeño de la separación [7].

El progreso en ciencia y tecnología de membranas se aceleró durante los años ochenta, dado el desarrollo y refinamiento de membranas sintéticas poliméricas. En esta misma época la separación de gases empleando membranas emerge como un proceso comercial a gran escala. A partir de entonces se realizan progresos significativos en cada uno de los aspectos de la tecnología de membranas, incluyendo mejoras en: el proceso de formación de la membrana, las estructuras químicas y físicas de estas, dado que la combinación de ambas, causa varios efectos sobre las propiedades de permeabilidad y selectividad de la membrana respecto a determinados gases [8]. Nuevas membranas poliméricas con propiedades de transporte de gases como alta permeabilidad y permselectividad son constantemente requeridas para un continuo avance en el desarrollo de la tecnología de separación de gases.

1.2 Transporte de gases a través de membranas 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 [9].

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 polímero – 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 bien este fenómeno. El flux puede ser expresado como [10, 11]:

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \dots\dots\dots(1.1)$$

Donde D_i es el coeficiente de difusión y 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 [12] como sigue:

$$C_i = S_i p_i \dots\dots\dots(1.2)$$

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 (1.1) sobre el espesor de la membrana ($x = \ell$) y substituyendo la ecuación (1.2) en (1.1) se tiene:

$$J_i = \frac{D_i(C_{i,0} - C_{i,\ell})}{\ell} = \frac{D_i S_i(p_{i,0} - p_{i,\ell})}{\ell} \dots\dots\dots(1.3)$$

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 (1.3) se tiene que el coeficiente de permeabilidad es el producto del coeficiente de difusión y el coeficiente de solubilidad:

$$P_i = \frac{J_i^\ell}{(p_{i,0} - p_{i,\ell})} = D_i S_i \dots \dots \dots (1.4)$$

De la ecuación (1.4) 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 [13,14].

1.2.1 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 H₂, He, N₂ y O₂, 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 otros 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 bióxido de carbono (CO₂) en polímeros amorfos

[15-18], y este fenómeno incrementa la velocidad de permeación. La permeabilidad generalmente disminuye si aumenta el tamaño de las moléculas de gas penetrante. Entre mas baja sea la densidad, o mayor sea el volumen libre en los materiales poliméricos mas alta es permeabilidad. Los polímeros cristalinos o entrecruzados tienen menor permeabilidad que los polímeros termoplásticos usados en los procesos de separación de gases [19].

1.2.2 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 [20,21]. 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 (1.4).

El coeficiente de difusión se ve influenciado por el tamaño y la forma de las moléculas de gas penetrante, la cantidad de volumen libre en la matriz polimérica, la movilidad y rigidez de las cadenas poliméricas. Disminuye dramáticamente conforme el tamaño de las moléculas del gas penetrante se incrementa [19].

1.2.3 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 entre el gas y los grupos funcionales del polímero, mas alta es la solubilidad.

1.2.4 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.

$$\alpha_{i,j}^* = \frac{P_i}{P_j} \dots\dots\dots(1.5)$$

Esta selectividad ideal depende únicamente de la naturaleza del sistema gas – membrana empleado y la temperatura [22]. 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:

$$\alpha_{i,j} = \frac{X_i^P X_j^A}{X_j^P X_i^A} \dots\dots\dots(1.6)$$

Donde X , es la fracción mol y los sufijos P y A se refieren a las corrientes de alimentación y gas permeado respectivamente. El factor de separación se relaciona con la selectividad ideal mediante la ecuación (1.7):

$$\alpha_{i,j} = \alpha_{i,j}^* \frac{\left(X_i^A p^A - X_i^P p^P \right) X_j^A}{\left(X_j^A p^A - X_j^P p^P \right) X_i^A} \dots\dots\dots(1.7)$$

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 $\left[S_i / S_j \right]$, y la movilidad selectiva $\left[D_i / D_j \right]$. En ausencia de interacciones fuertes polímero – gas penetrante, la movilidad selectiva tiende a ser el factor dominante en la determinación de la selectividad ideal [21].

$$\alpha_{i,j}^* = \frac{P_i}{P_j} = \left[\frac{D_i}{D_j} \right] \left[\frac{S_i}{S_j} \right] \dots\dots\dots(1.8)$$

1.2.5 Volumen libre

Si se enfría un polímero elástico en estado líquido de temperaturas por arriba de su temperatura de transición vítrea (Tg), hasta temperaturas por debajo de esta, al pasar por su temperatura de transición vítrea se observa un cambio abrupto en su comportamiento expansivo térmico. La habilidad de las cadenas poliméricas en el estado elástico de ajustar instantáneamente su conformación en respuesta a cualquier tipo de perturbación se pierde cuando se alcanza la temperatura de transición vítrea. Las cadenas poliméricas se mueven cada vez menos hasta que el movimiento de estas por debajo de la temperatura de transición vítrea únicamente se debe a movimientos de naturaleza torcional [23] (ver Figura 1.3).

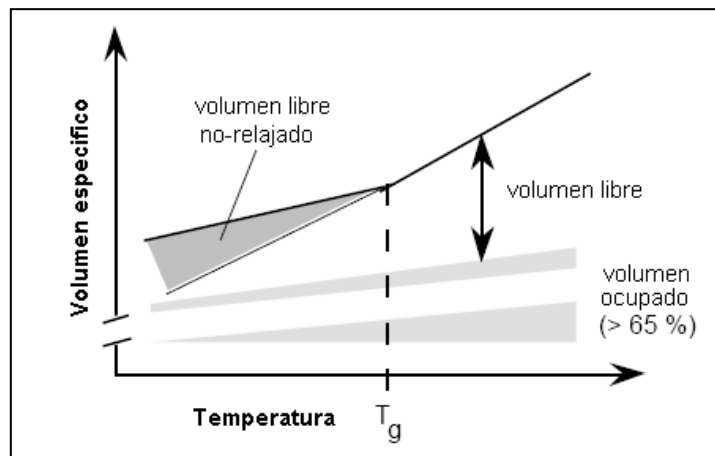


Figura 1. 3 Dependencia del volumen libre con la temperatura en polímeros.

El volumen total de polímero está dado por la suma del volumen ocupado de van der Waals y el volumen libre. El volumen de van der Waals varía muy poco con la disminución de la temperatura. Sin embargo, el volumen total específico disminuye significativamente cuando se tiene un decremento en la temperatura debido a la disminución de los movimientos de rotacionales, torcionales y vibracionales de las cadenas poliméricas, puesto que por debajo de la temperatura de transición vítrea estos movimientos se congelan.

La diferencia entre el volumen específico hipotéticamente extrapolado de polímeros elásticos por arriba de su T_g y el actual volumen específico de los polímeros amorfos por debajo de su T_g se conoce como volumen libre no-relajado. El volumen libre de polímero, refleja que tan abierta está la matriz polimérica. Este volumen libre puede ser determinado por el método de contribución de grupos [24,25].

1.2.6 Modelo dual de sorción

El Modelo dual de sorción (MDS), es comúnmente usado para caracterizar la sorción en polímeros elásticos amorfos por debajo de su T_g . Este modelo consiste de una combinación de la ley de Henry y la sorción tipo Langmuir.

El MDS considera que los polímeros amorfos a temperaturas inferiores de su temperatura de transición vítrea (T_g) consisten de una matriz polimérica densa homogénea dentro de la cual existe una pequeña cantidad de micro – cavidades. Los volúmenes en estas micro – cavidades se suma al volumen libre total no – relajado. El comportamiento del proceso de sorción depende entonces del lugar en donde la molécula de gas penetrante sea sorbida [26]. En la parte densa homogénea de la matriz polimérica, se asume un proceso de disolución ordinario descrito por la ley de Henry (ecuación 1.9). Sin embargo en las micro – cavidades, el proceso de sorción obedece una adsorción tipo isoterma de Langmuir (ver Figura 1.4).

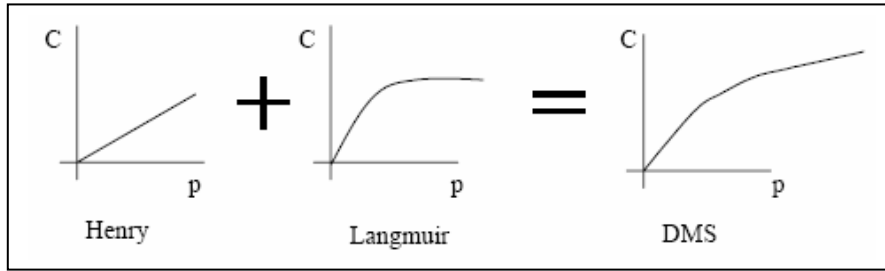


Figura 1. 4 El Modelo Dual de Sorción es una combinación de la Ley de Henry y la Isotherma de Langmuir.

De acuerdo con lo anterior la sorción de gases en polímeros amorfos a temperaturas por debajo de su T_g [27,28] puede ser descrito en función de la presión por la:

Ley de Henry:

$$C_D = k_D p \dots\dots\dots(1.9)$$

o bien por la Isotherma de Langmuir:

$$C_H = \frac{C'_H b}{1 + bp} p \dots\dots\dots(1.10)$$

En ausencia de fuertes interacción entre el gas y la matriz polimérica que puedan inducir plastificación o inchamiento, la concentración total de el gas en el polímero (en $\text{cm}^3 @ \text{STP} / \text{cm}^3$) esta dada por la suma, de la concentración del gas en la matriz polimérica resultado de una disolución normal y la concentración del gas dentro de las micro – cavidades (asumiendo que la fugacidad y la presión son equivalentes):

$$C = C_D + C_H = k_D p + \frac{C'_H b}{1 + bp} p \dots\dots\dots(1.11)$$

Donde los subíndices D y H representan el proceso de sorción acorde con la ley de Henry y Langmuir respectivamente. El parámetro k_D es el coeficiente de solubilidad de Henry, C'_H es la capacidad de sorción de Langmuir y b es el parámetro de afinidad. Estos tres parámetros representan bien los datos de sorción experimentales para diferentes gases y a diferentes temperaturas. Estos parámetros pueden obtenerse mediante un análisis de regresión no – lineal de la isoterma experimental de sorción [21].

El modelo MDS presenta una excelente correlación entre la teoría y los datos experimentales para polímeros amorfos por debajo de su T_g hasta valores de 20-30 atm y diversos gases, es el modelo mas utilizado en la literatura.

El MDS en un modelo empírico, básicamente es un procedimiento de ajuste el cual envuelve tres parámetros k_D , C_H y b , cuyos valores dependen de manera importante de del algoritmo utilizado para llevar a cabo el ajuste de la curva, así como del rango de presión. Los parámetros han tenido que determinarse para cada gas penetrante a una temperatura dada, debido a que aún no existen correlaciones reportadas con las propiedades del gas penetrante o del polímero. Por lo tanto su predicción no es posible. El modelo MDS asume que la estructura de la matriz polimérica permanece constante durante todo el experimento de sorción, independientemente del tiempo de duración o de la presión utilizada.

1.3 Separación de gases con membranas

Las separaciones convencionales han servido a la industria química muy bien pero actualmente presentan una serie de problemas de eficiencia, ahorro energético, emisión de contaminantes etc, que deben ser resueltos con el desarrollo de tecnologías alternativas.

Las tecnologías más comunes empleadas para llevar acabo la separación de mezclas de gases son: *destilación criogénica*, *adsorción*, y *absorción*. Estas tecnologías de separación involucran un cambio de fase, es decir, requieren de consumo de energía. En muchos procesos este consumo de energía es alto y por consecuencia los costos de operación son significativos.

El resultado de la investigación y el desarrollo en el campo de la ciencia de las membranas en los últimos treinta años ha permitido la creación de nuevos procesos viables de separación. El proceso de separación de gases empleando la tecnología de membranas, es probablemente de los procesos de separación emergentes más importantes, puesto que se clasifica como tecnología limpia, dado el bajo consumo de energía (no es necesario una cambio de fase al realizar la separación) que requiere esta

operación comparada con los requerimientos energéticos de las tecnologías convencionales. Además, los módulos de membranas no tiene partes móviles, lo que los hace mecánicamente robustos [1,29]. Este nuevo proceso desafía a las tecnologías convencionales y ofrece soluciones a los nuevos problemas de separación creados por las industrias emergentes.

Las aplicaciones industriales en procesos de separación de gases basados en membranas han crecido considerablemente en los últimos años. Actualmente el desarrollo de investigación en este campo se enfoca en la mejora de las membranas existentes, y en el diseño de nuevos polímeros para las futuras generaciones de membranas. La meta es llevar a cabo modificaciones en la estructura química o física del polímero que nos lleven a cubrir requerimientos específicos de separación [2].

Una aplicación específica del uso de membranas poliméricas como tecnología de separación; es la recuperación de H_2 de los hidrocarburos, principalmente CH_4 , relevante hoy en día por la introducción inminente del vehículo con cero emisiones basado en H_2 como combustible. Otras aplicaciones importantes en la separación de mezclas binarias de gases industriales serían H_2/CO , H_2/CH_4 , O_2/N_2 y CO_2/CH_4 . La separación de O_2/N_2 es importante en la producción de aire enriquecido en oxígeno necesario para hacer más eficiente la reacción de combustión en hornos. Mientras que la separación de H_2 del CO , y de H_2 del CH_4 , es importante en la recuperación de H_2 de los gases de purga de los reactores de las refinerías [3,4].

El proceso de separación empleando membranas es ahora usado rutinariamente en un amplio espectro de la industria química. Existen notables historias de éxito, particularmente en lo referente a tratamiento de efluentes y recuperación de hidrógeno [5].

Bibliografía

- [1] T. Coker, R. Prabhakar, B. D. Freeman, “*Tools for Teaching Gas Separation Using Polymers*”, Membranes in ChE Education, University of Texas at Austin (2003).
- [2] A. C. Puleo, N. Muruganandam, D. R. Paul, “*Gas Sorption and Transport in Substituted Polystyrenes*”, Journal of Polymer Science, 27, 2385-2406 (1989).
- [3] J. Koros, “*Gas Separation Membranes: Needs for Combined Materials Science and Processing Approaches*”, Macromol Symp, 188, 13(2002).
- [4] L. Zhou, C-Z Lu, S-J Bian, “*Pure Hydrogen from Gas of Refineries via a Novel Pressure Swing Adsorption Process*”, Ind. and Eng. Chem. Res, 41, 5290 (2002).
- [5] M. Mulder, “*Basic Principles of Membrane Technology*”, Enschede, (1990).
- [6] M. Freeman, “*Membranes for Gas Separation*”, C&EN, 49-57, (2005).
- [7] T. Aoki, “*Macromolecular Design of Permselective Membranes*”, Polymer Science, 24, 951-993 (1999).
- [8] A. Basu, “*A Review of Separation of Gases Using Membrane Systems*”, Petroleum Science and Technology, 22, 1343-1368 (2004).
- [9] M. Mulder, “*Basic principles of membrane technology*”, Kluwer Academic Publ, Dordrecht, (1991).
- [10] J. Crank, “*The Mathematics of Diffusion*”, Oxford Press, Clarendon, (1975).
- [11] R. M. Barrow, G. Skirrow, J. Polym. Sci., 3, 549 (1948).
- [12] V. Stannett, “*Diffusion Polymers*”, Eds. J. Crank y G. S. Park, Ch. 2, Academic Press, N Y (1968).

- [13] W.J. Koros, M.W. Hellums, “*Transport Properties, in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*”, Supplement, J.Wiley & Sons, (1989).
- [14] H.L. Frisch, S.A. Stern, “*Diffusion of Small Molecules in Polymers*”, CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Science,11(2), 123 (1983).
- [15] A. Bos, I. G. M. Punt, M. Wessling, H. Strathmann, “*CO₂-induced Plasticization Phenomena in Glassy Polymers*”, J. Membrane Sci.,155, 67-78 (1999).
- [16] J. S. Chiou, J. W. Barlow and D. R. Paul, “*Plasticization of Glassy Polymers by CO₂*”, J. App. Polym. Sci.,30, 2633 (1985).
- [17] R. G. Wissinger, M. E. Paulaitis, “*Glass Transitions in Polymer/CO₂ Mixtures at Elevated Pressures*”, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.,29, 5, 631 (1991).
- [18] E. S. Sanders, “*Penetrant-induced Plasticization and Gas Permeation in Glassy Polymers*”, J. Membrane Sci.,37, 63-80 (1988).
- [19] C. M. Laot, “*Gas Transport Properties in Polycarbonate Influence of the Cooling rate, Physical aging, and Orientation*”, PhD Dissertation Thesis, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University (2001).
- [20] R. T. Chern, W. J. Koros, H. B. Hopfenberg, and V. T. Stannett, J. Polym. Sci., Polym. Phys,22, 1061 (1984).
- [21] J. S. MacHattie, “*Effect of Structural Modifications on the Gas Transport Properties of Polysulfones and Polycarbonates*”, PhD Dissertation Thesis, University of Texas Austin (1990).
- [22] Stern, S.A., Walawender, W.P., “*Analysis of membrane separation parameters*”, Sep. Sci., 4(2), 129-159 (1969).
- [23] W.J. Koros, M.W. Hellums, “*Transport Properties, in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*”, Supplement, J.Wiley & Sons, 1989.

- [24] A. Bondi, “*Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses*”, Wiley, NY (1968).
- [25] D. W. Van Krevelen, “*Properties of Polymers, Their correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*”, Third Ed, Elsevier, NY (1990).
- [26] W.J. Koros, D.R. Paul, A. Rocha, “*Carbon dioxide sorption and transport in polycarbonate*”, J.Polym.Sci, Polym.Phys.,14, 687 (1976).
- [27] R. M. Barrie, J. A. Barrie, J. Slater, J. Polym. Sci., 27, 177 (1958).
- [28] W. R. Vieth, J. M. Howell, J. H. Hsieh, J. Membrane Sci., 1, 177 (1976).
- [29] C. Lagunas-Fuentes, F. A. Ruiz-Trevino, “*Syntheses and Permselectivity Properties of Polysulfones Based on Bisphenol A and 1,1 Bi-2 naphthol* ”, Journal of Polymer Science., 42, 266-231 (2004).

Capítulo 2

Determinación experimental del Coeficiente de Solubilidad y Cálculo de la Difusividad y Permeabilidad, mediante la Técnica de Decaimiento de la Presión

2.1 Técnica de decaimiento de la presión

La técnica de decaimiento de la presión fue desarrollada en un principio por Newitt y Weale [1,2] en 1948, ambos solían estudiar la solubilidad de gases en poliestireno. Esta técnica fue mejorada por Lundberg et al.[3] en 1963 logrando hacer mediciones de difusión.

Koros y Paul [4] desarrollaron el método estándar de cámara - dual que mejoró grandemente la confiabilidad y precisión de la técnica. Este avance fue importante puesto que en la técnica original de decaimiento de la presión usada por Lundberg et al. [3] se tenía un problema al obtener la densidad del gas de los datos de presión al inicio del experimento. Cuando el gas era introducido inicialmente en el volumen que contenía la muestra la temperatura se incrementaba significativamente como resultado del calentamiento de Joule. Dado que la temperatura inicial era desconocida no se podía obtener un dato preciso de la densidad del gas hasta que este calor era eliminado. En la técnica de Koros y Paul el gas se expande dentro de un primer volumen a presión y temperatura constante, permitiendo así conocer la densidad inicial del gas expandido antes de iniciar el experimento de sorción. Este ha sido el método estándar de los experimentos decaimiento de la presión en los últimos 25 años [1].

El método de cámara – dual a sido utilizado por diversos investigadores tales como Shah et al.[5], Rein et al.[6], Bondar and Freeman [7], y Hilic et al.[8] para medir la sorción de gases en polímeros. No hay hasta el momento, reportes en la literatura que muestren el uso

de este equipo para la determinación conjunta de los coeficientes de solubilidad, difusividad y permeación de gases a través de membranas poliméricas.

2.2 Sorción de gases en polímeros amorfos

Como se explico antes, el término “sorción” se refiere a la cantidad de moléculas de gas que han permeado dentro del polímero. Cuando se llevan a cabo el estudio determinación y análisis de las propiedades de transporte es importante siempre tener en cuenta que una molécula de gas puede ser sorbida de diferentes modos durante un experimento de sorción, debido a cambios en la concentración, temperatura o por efectos de inchamiento del polímero.

La solubilidad de un gas penetrante en un polímero a condiciones definidas de presión y temperatura se determina por su isoterma de sorción, la cual relaciona la concentración en de gas sorbida por el polímero a la presión de equilibrio. Para el caso de polímeros amorfos, estas isotermas de sorción tienen una forma ligeramente cóncava respecto al eje de la presión como se presenta en la Figura 2.1 [9,10].

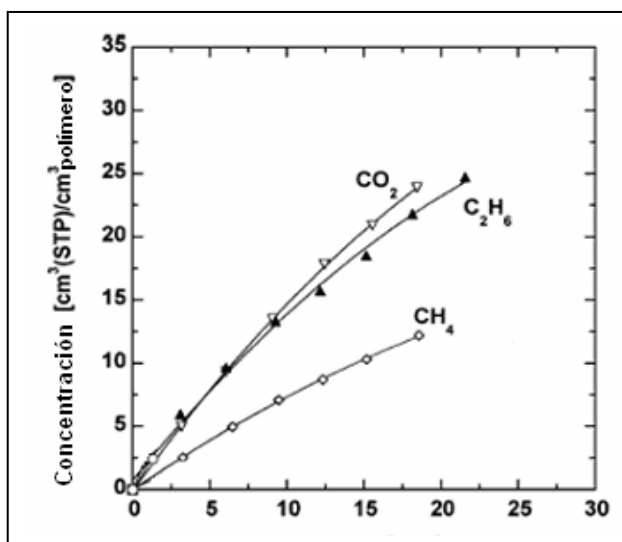


Figura 2.1 Ejemplo de isotermas de sorción de polímeros amorfos

Los experimentos para sorción de gases normalmente se llevan a cabo en una celda de sorción de caída de presión. Existen diversos modelos que tratan de explicar el mecanismo de transporte de gases a través de membranas densas de polímeros amorfos. Gracias a su simplicidad, el Modelo Dual de Sorción (DMS) descrito en el capítulo anterior es el modelo más utilizado en la literatura.

2.3 Preparación de las membranas

Películas amorfas de 100 a 130 μm de espesor fueron preparadas, para los polímeros aquí estudiados, mediante la técnica de disolución – evaporación [10], usando cloroformo (de 5 a 10 % en peso de sólidos totales). Las películas así formadas fueron sometidas a un proceso de secado al vacío, empleando una rampa de temperatura de 50°C por día desde temperatura ambiente hasta 150°C, en donde permanecieron dos días para asegurar la total remoción del solvente.

Los polímeros empleados en este trabajo fueron membranas de policarbonato (PC) con menos de un año de envejecimiento y polisulfona (PSF) con casi dos años de envejecimiento ambos polímeros comerciales. Además de membranas de Hexafluoro – Polisulfona (HFPSF) sintetizadas para este fin en el laboratorio de la Universidad Iberoamericana.

2.4 Operación del equipo de sorción

El equipo de sorción, denominado también celda de sorción (ver Figura 2.2), permite determinar los coeficientes de solubilidad y difusividad del sistema gas penetrante – polímero. El equipo mide la cantidad de gas penetrante que se difunde y absorbe dentro del polímero en función del decaimiento de la presión.

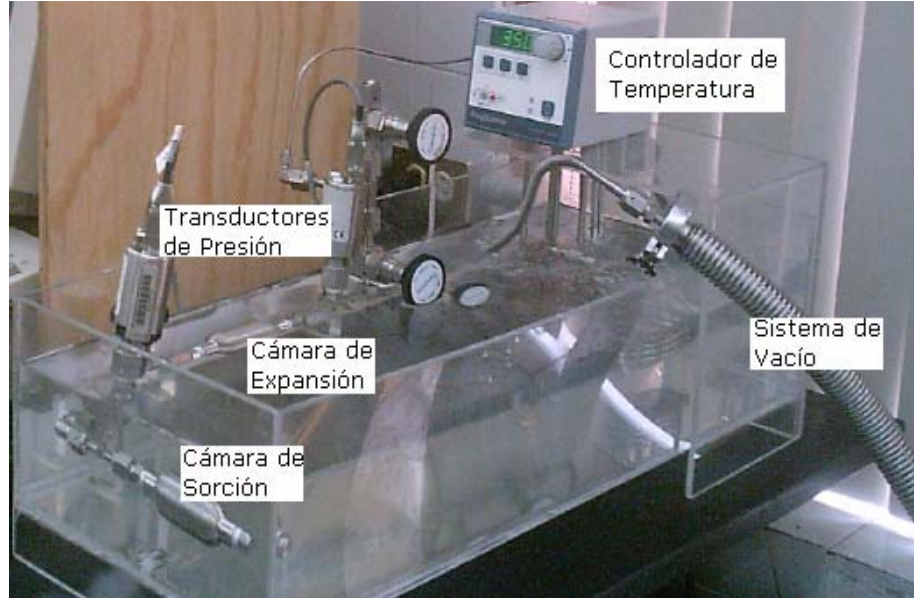


Figura 2. 2 Equipo de Sorción diseñado y construido en el Laboratorio de Materiales Poliméricos de la Universidad Iberoamericana.

La descripción del sistema es la siguiente: la celda de sorción consta de dos volúmenes cerrados herméticamente V_1 y V_2 , cámaras de expansión y sorción respectivamente, conectados entre si por una válvula, ver Figuras 2.2 y 2.3.

Como primer paso se introduce la muestra de película polimérica en la cámara de sorción y se verifica que no existan fugas en el sistema introduciendo gas a alta presión y dejando el sistema por al menos 6 horas, monitoreando que durante este tiempo no se den cambios en ninguna de las lecturas de presión. Para este fin se prefiere usar gas CH_4 , ya que el CO_2 en contacto con la muestra polimérica puede causar plastificación.

El siguiente paso es asegurar que no exista gas dentro de la celda de sorción ni dentro del polímero, por tanto es necesario degasear el sistema haciendo vacío durante 24 horas. Luego se cierra la válvula entre V_1 y V_2 y la válvula de vacío. El gas al cual se le va a determinar la solubilidad ya sea CH_4 o CO_2 , se inyecta en V_1 , la presión se registra con el transductor P_1 luego de 10 min., es necesario esperar este tiempo para que el gas en V_1

alcance la temperatura del sistema y se establezca la lectura de la presión del transductor P_1 . Como último paso se expande el gas de la cámara de expansión a la cámara de sorción, abriendo y cerrando la válvula entre V_1 y V_2 rápidamente. La presión en $(V_2 - V_p)$, donde V_p es el volumen ocupado por el polímero, disminuye debido a la difusión y sorción del gas en el polímero, este efecto continúa hasta que se alcanza el equilibrio termodinámico.

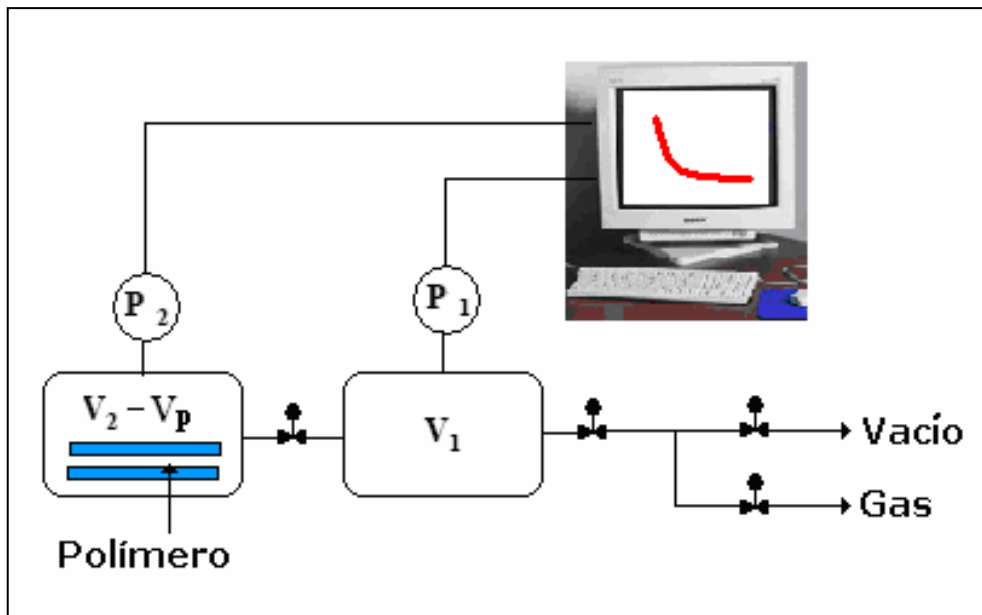


Figura 2. 3 Diagrama del equipo de sorción.

2.5 Obtención de los coeficientes de sorción

En este apartado se explican los cálculos que se requieren desarrollar para construir una isoterma de sorción.

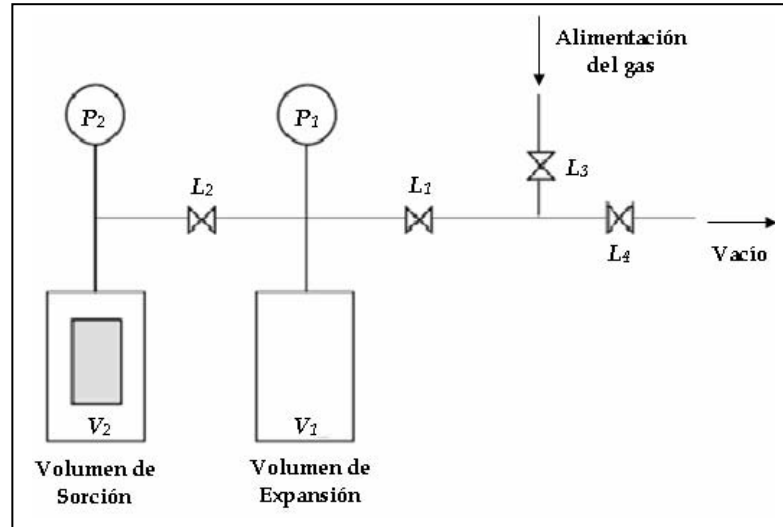


Figura 2.4 Configuración de la celda de sorción. Donde: P_1 y P_2 son los indicadores absolutos de presión; V_1 y V_2 son los volúmenes de expansión y sorción, respectivamente y L_1 , L_2 , L_3 , L_4 , son las válvulas de paso.

La presión en V_1 , se registra con el transductor P_1 . Así mismo la presión en $(V_2 - V_p)$, se registra con el transductor P_2 . El número de moles transferidos de V_1 a V_2 , puede determinarse directamente, mediante la diferencia entre la presión inicial registrada por P_1 , y la presión registrada por P_1 después de abrir la válvula L_2 , es decir, la presión en la cámara V_1 una vez realizada la expansión, esto es:

$$n_t = n_{i1} - n_{i0} \dots\dots\dots(2.1)$$

Donde:

n_t = número de moles totales transferidas de la cámara de expansión a la cámara de sorción.

n_{1i} = número de moles iniciales en la cámara de expansión.

n_{1o} = número de moles en V_1 después de realizar la expansión

Para calcular n , una vez conocida la presión absoluta en los volúmenes V_1 y V_2 respectivamente, es necesario conocer el coeficiente de compresibilidad Z , puesto que en los experimentos de sorción se trabajará con presiones mayores a 5 atmósferas, presión a partir de la cual los gases como el CO_2 y el CH_4 se comportan como gases reales [11].

La ecuación de estado para gases reales empleada para conocer el número de moles presentes en las cámaras de expansión y sorción es:

$$n = \frac{PV}{ZRT} \dots\dots\dots(2.2)$$

Donde:

P = presión registrada en la cámara [=] psia

V = volumen de la cámara [=] cm^3

Z = coeficiente de compresibilidad, adimensional

R = constante de los gases [=] $\text{cm}^3 \cdot \text{psia} / \text{mol} \cdot ^\circ\text{K}$

T = temperatura del sistema [=] $^\circ\text{C}$

Sin pasar por alto que el volumen de la cámara de sorción V_2 , es igual a $(V_{2t} - V_p)$

Donde:

V_{2t} = volumen de la cámara de sorción vacía (sin la muestra de polímero dentro)

V_p = volumen ocupado por la muestra de polímero.

Puesto que resulta difícil medir directamente V_p , utilizamos la densidad y masa del polímero conocidas, por tanto:

$$V_p = \frac{m_p}{\rho_p} \dots\dots\dots(2.3)$$

Donde:

m_p = masa de la muestra polimérica [=] g

ρ_p =densidad del polímero [=] g/cm³

Para calcular el número de moles de gas adsorbidos, n_s , por la muestra de polímero a la presión y temperatura de equilibrio se tiene que:

$$n_s = n_t - n_{2f} \dots\dots\dots(2.4)$$

Donde:

n_{2f} = número de moles en la cámara de sorción una vez que se alcanza el equilibrio.

n_s = número de moles adsorbidos por la película polimérica

Para conocer la concentración, una vez conocido el número de moles adsorbidos por la muestra de material polimérico, n_s , es necesario conocer el volumen molar de gas, V_m , el cual puede ser calculado como:

$$V_m = \frac{P_{(STP)}}{M} \dots\dots\dots(2.5)$$

Donde:

V_m = volumen molar del gas [=] mol/cm³

$\rho_{(STP)}$ = densidad del gas a condiciones estándar de temperatura y presión [11] [=] g/cm³

M = peso molecular del gas [=] g/mol

La concentración del gas penetrante en la muestra de material polimérico a condiciones estándar de presión y temperatura se calcula como:

$$C_{(STP)} = \frac{n_s V_m}{V_p} \dots\dots\dots(2.6)$$

Donde:

$$C_{(STP)} = \text{concentración del gas en el polímero} [=] \frac{\text{cm}^3 \text{ gas @ STP}}{\text{cm}^3 \text{ polimero}}$$

Finalmente la concentración en equilibrio del gas en la matriz polimérica se da (asumiendo una mezcla ideal) como:

$$C = Sf = Sp\varphi \cong Sp \dots\dots\dots(2.7)$$

Donde: S es el coeficiente de solubilidad, φ es el coeficiente de fugacidad, p es la presión en el equilibrio y f es la fugacidad. El coeficiente de solubilidad S , puede ser función de la temperatura, presión y concentración, pero se supone constante a una temperatura dada. El coeficiente de fugacidad, $\varphi = 1$ solo para gases a presiones bajas, aunque no se han observado diferencias significativas a presiones elevadas en gases puros. La concentración en equilibrio C , disminuye con la temperatura, sin embargo esto también depende de la naturaleza del gas [12].

Con el fin de obtener suficientes datos para construir la isoterma de sorción, se llevó a cabo un registro de 5 diferentes puntos dentro del rango de presión de 0 a 15 atm.

2.6 Obtención de los coeficientes de difusión

La difusividad de un gas en una película polimérica puede ser determinada por la relación de masa sorbida por el material polimérico, después de un incremento de presión en la cámara de sorción. Para medir esto, se registran los datos de cambio de presión, en la cámara de sorción, con respecto al tiempo una vez que se inicia el experimento y hasta que se alcanza el equilibrio. Si la fracción de masa sorbida de gas penetrante se mide suficientes veces a tiempos muy cortos (comparados con el tiempo en que se alcanza el equilibrio), el coeficiente de difusión, D , es proporcional a la fracción de masa sorbida en el material polimérico versus la raíz cuadrada del tiempo [13, 14] es decir:

$$D = \frac{L^2 \pi}{4} \left[\frac{d(M_t / M_\infty)}{d(t^{1/2})} \right]^2 \dots\dots\dots(2.8)$$

Donde M_t es la masa de gas penetrante sorbida en la película polimérica al tiempo t , M_∞ es el valor correspondiente a la masa de gas sorbido en la película polimérica una vez que se ha alcanzado el equilibrio, L es el espesor de la muestra polimérica, dado que el proceso de sorción se da por ambos lados de la película polimérica $L = l / 2$.

La ecuación (2.8), es simplemente la solución de la segunda ley de Fick para el caso de difusión unidimensional por ambos lados de una película delgada en régimen no estacionario.

Bibliografía

- [1] P. K. Davis, G. D. Lundy, J. E. Palamara, J. L. Duda, R. P. Danner, “*New Pressure-Decay Techniques to Study Gas Sorption and Diffusion in Polymers at Elevated Pressures*”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 1537-1542 (2004).
- [2] D. M. Newitt, K. E. Weale, “*Solution and Diffusion of Gases in Polystyrene at High Pressures*”, *J. Chem. Soc. (London)*, IX, 1541 (1948).
- [3] J. L. Lundberg, M. B. Wilk, M. J. Huyett, “*Sorption Studies Using Automation and Computation*”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 2, 37 (1963).
- [4] W. J. Koros, D. R. Paul, “*Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay*”, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 14, 1903 (1976).
- [5] V. M. Shah, B. J. Hardy, S. A. Stern, “*Solubility of Carbon Dioxide, Methane, and Propane in Silicone Polymers: Effect of polymer side chains*”, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 24, 2033 (1986).
- [6] D. H. Rein, R. F. Csernica, R. F. Baddour, R. E. Cohen, “*CO₂ Diffusion and Solubility in a Polystyrene-Polybutadiene Block Copolymer with a Highly Oriented Lamellar Morphology*”, *Macromolecules*, 23, 4456 (1990).
- [7] V. I. Bondar, B. D. Freeman, “*Sorption of Gases and Vapors in an Amorphous Glassy Perfluorodioxole Copolymer*”, *Macromolecules*, 32, 6163 (1999).
- [8] S. Hilic, A. Padua, J. P. E. Grolier, “*Simultaneous Measurement of the Solubility of Gases in Polymers and of the Associated Volume Change*”, *Rev. Sci. Instrum.*, 71, 4236 (2000).

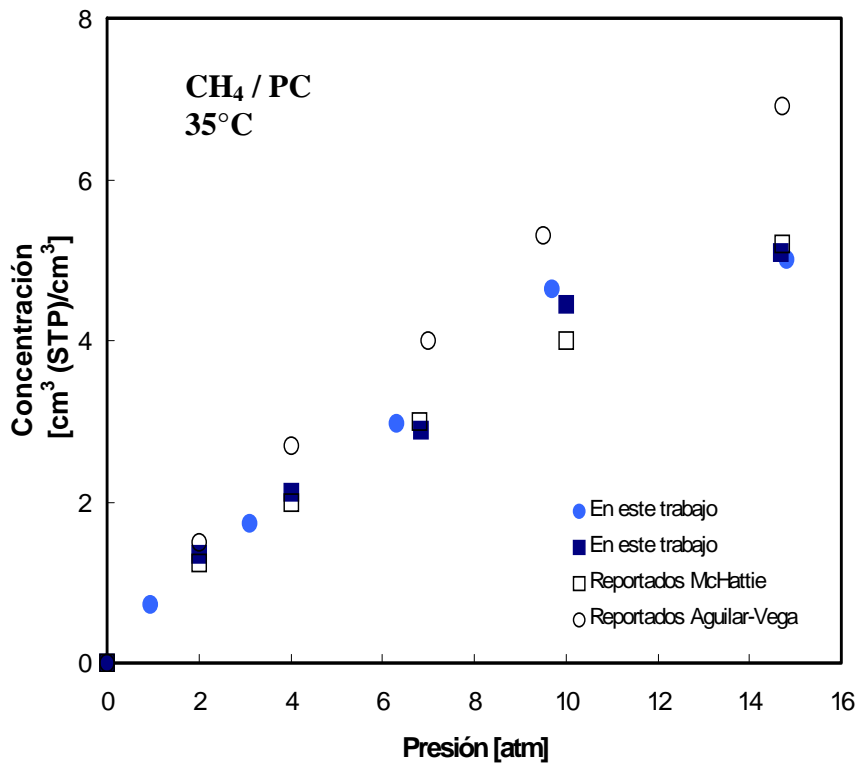
- [9] J. J. Shieh, T. S. Chung, “*Gas Permeability, Diffusivity, and Solubility of Poly(4-Vinylpyridine) Film*”, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys, 37, 2851-2861 (1999).
- [10] R. S. Prabhakar, B. D. Freeman, I. Roman, “*Gas and Vapor Sorption and Permeation In Poly (2, 2, 4 - trifluoro - 5 - trifluoromethoxy - 1, 3 - dioxole - co - tetrafluoroethylene)*”, Macromolecules,37(20), 7688-7697 (2004).
- [11] R. H. Perry, Don Green, “*Perry’s Chemical Engineering Handbook*”, Mc Graw Hill International Editions, 3-78 (1984).
- [12] C. M. Laot, “*Gas Transport Properties in Polycarbonate Influence of the Cooling rate, Physical aging, and Orientation*”, PhD Dissertation Thesis, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University (2001).
- [13] J. E. Palamara, K. A. Mulcahy, A. T. Jones, R. P. Danner, J. L. Duda., “*Solubility and Diffusivity of Propylene and Ethylene in Atactic Polypropylene by the Static Sorption Technique*”, Ind. Eng. Chem. Res. 44, 9943-9950 (2005).
- [14] J. Crack, “*The Mathematics of Diffusion*”, Oxford Press, Clarendon,(1975).

Capítulo 3

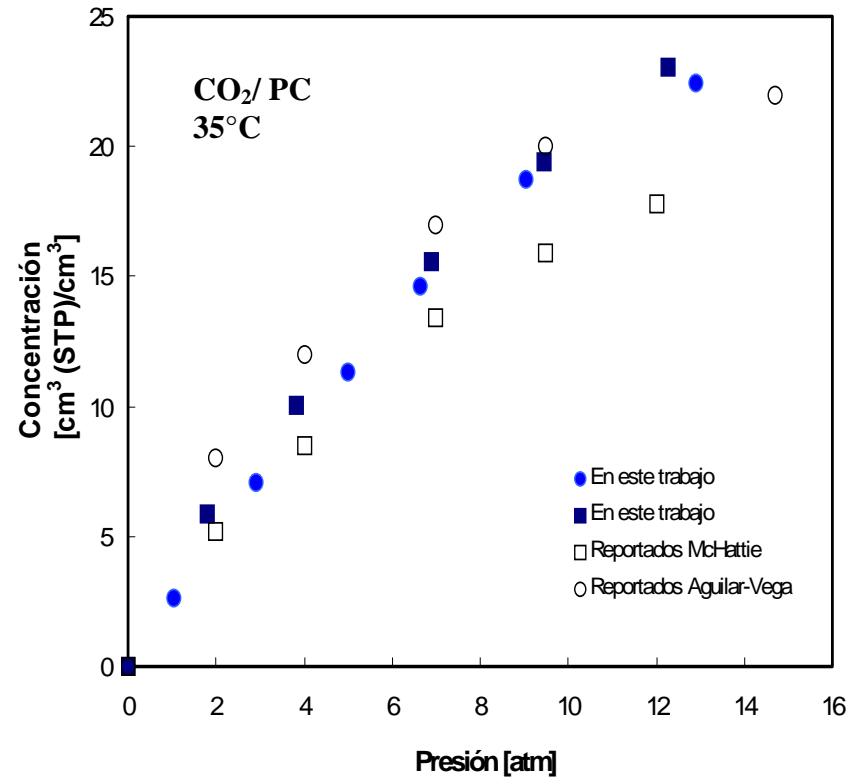
Resultados y Discusión

En este capítulo se describe en primer término las isothermas de sorción de los gases de ultra alta pureza CH_4 y CO_2 , obtenidas para los polímeros comerciales policarbonato PC, y polisulfona, PSF, además de las correspondientes para Hexafluoro-polisulfona sintetizada en el Laboratorio de Materiales Poliméricos de la Universidad Iberoamericana. El objetivo principal de estas isothermas, es mostrar que la celda de sorción diseñada y construida en este trabajo es capaz de reproducir los resultados reportados a nivel internacional por prestigiados grupos de investigación. En un segundo término se describe el uso del equipo de sorción diseñado y construido en este trabajo, operando en régimen dinámico para seguir la cantidad de gas (masa y moles) adsorbida por el polímero como función del tiempo.

En la Figura 3.1, se presentan las isothermas de sorción de gases a 35°C para CH_4 , parte a, y CO_2 , parte b, en PC comercial obtenidas para dos experimentos separados (cuadros y círculos sólidos) y su comparación con las reportadas en la literatura por dos diferentes fuentes (cuadros y círculos abiertos)[1,2]. Si comparamos las dos isothermas para PC medidas de manera independiente en el equipo de sorción aquí construido, es posible observar que tanto para CH_4 como para CO_2 la reproducibilidad es bastante satisfactoria dado que no se presentan desviaciones entre estas isothermas mayores al 2%. Esto último permite afirmar que el diseño y construcción de la celda de sorción es adecuado. En esta figura también se observa que ambas isothermas siguen el mismo comportamiento que las isothermas reportadas. Para el caso de la isoterma de sorción del CH_4 , los datos medidos en este trabajo no muestran desviación alguna con respecto a los reportados por McHattie et al [1], sin embargo, para el caso del CO_2 , los valores medidos en este trabajo son más altos que los reportados por McHattie pero no mayores a los reportados por Aguilar-Vega et al [2]. Las diferencias entre los valores obtenidos y los valores reportados en la literatura se deben principalmente a que los policarbonatos empleados, tanto en este trabajo como en la literatura, son polímeros comerciales lo que implica que son de diferentes lotes e incluso de diferentes edades. En efecto, se sabe que los polímeros amorfos densifican con el tiempo



Parte a



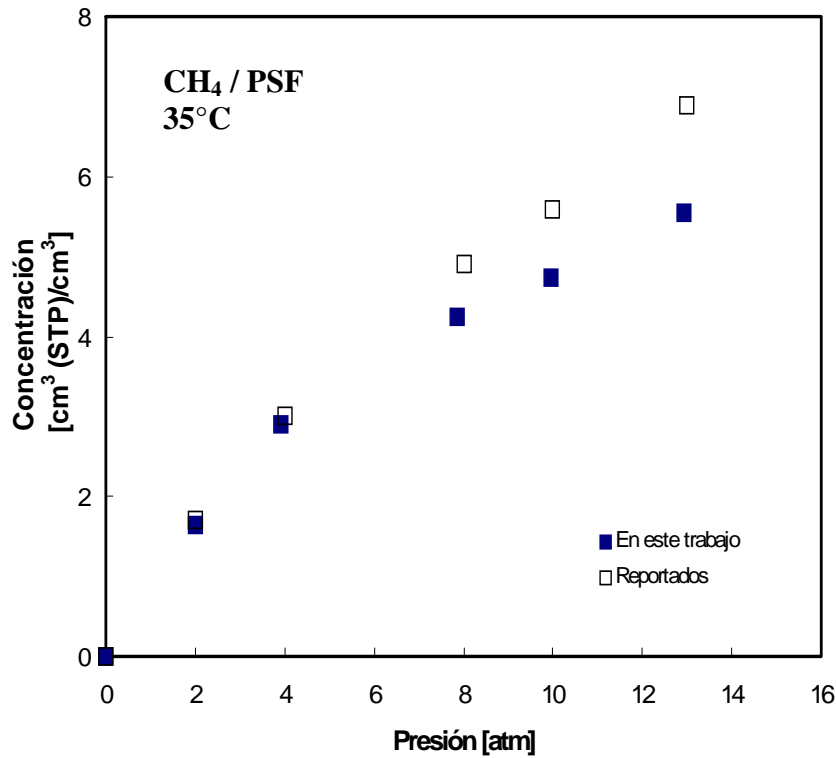
Parte b

Figura 3.1 Isothermas a 35°C de sorción de CH₄, parte a, y de CO₂, parte b, en policarbonato, PC, para dos experimentos diferentes y su comparación con valores reportados en la literatura [1,2].

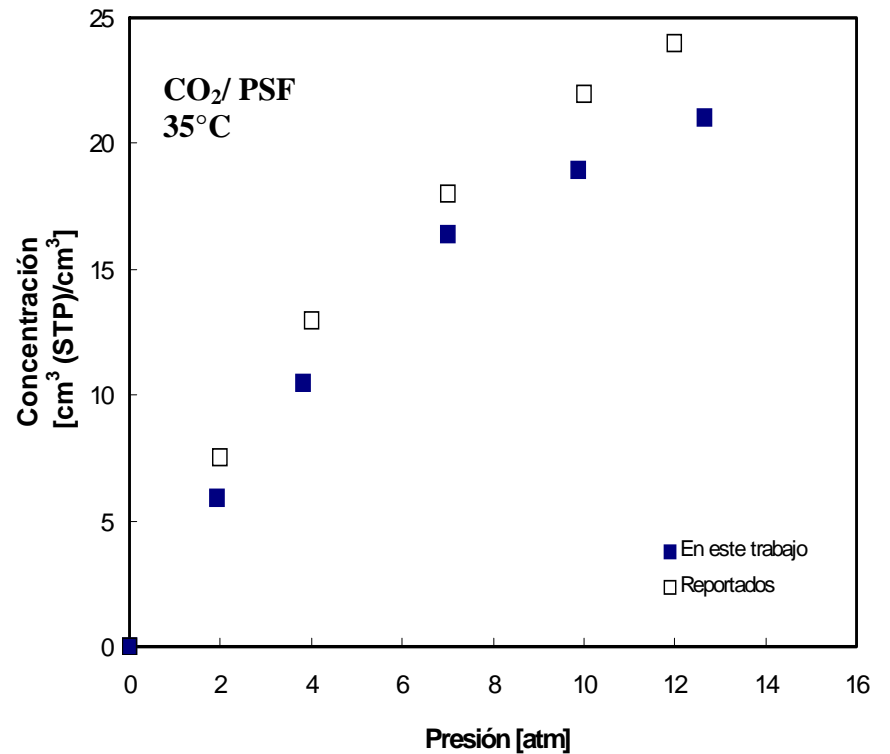
presentando como consecuencia cambios en el volumen libre accesible dentro de la membrana polimérica para acomodar a los gases.

En la Figura 3.2 se presentan las isothermas de sorción de gases a 35°C para CH₄, parte a, y CO₂, parte b, en PSF comercial (cuadros sólidos) y su comparación con las reportadas en la literatura (cuadros abiertos)[1]. Aquí se observa al igual que en la figura anterior, que tanto la isoterma de CH₄ como la de CO₂ siguen el mismo comportamiento que las isothermas reportadas. Es posible notar también que a presiones bajas los valores de concentración de gas por cm³ de polímero medidos en la celda de sorción para CH₄, corresponden exactamente a los reportados en la literatura, mientras que para presiones por arriba de las 6 atm los valores de concentración medidos tienden a ser más bajos que los reportados. Para la isoterma de CO₂, se observa el mismo comportamiento del CH₄, pero para este caso, todos los valores obtenidos están por debajo de los reportados y conforme se desplaza la curva hacia presiones elevadas esta diferencia se vuelve significativa. Las diferencias entre los valores obtenidos y los valores reportados en la literatura tienen que ver con el hecho que las polisulfonas empleadas al igual que en el caso de los policarbonatos, son polímeros comerciales. La PSF empleada en este trabajo tiene más de dos años de envejecimiento y se desconoce la edad de las polisulfonas reportadas en la literatura.

Para corroborar lo anterior obsérvese la Figura 3.3 en donde se presentan las isothermas a 35°C de sorción de CH₄, parte a, y CO₂, parte b, en HFPSF (cuadros y círculos sólidos) y su comparación con las isothermas reportadas en la literatura (cuadros abiertos). Ambas isothermas siguen el mismo comportamiento y muestran valores de concentración en el mismo orden de magnitud que las isothermas reportadas hasta 10 atm, después de este punto los valores de concentración medidos tienden a ser más bajos que los reportados lo cual es más notorio en el caso de CO₂. Para este polímero y a diferencia de las polisulfonas y policarbonatos comerciales y de diferentes edades, el polímero de HFPSF utilizado en este trabajo fue recién sintetizado en nuestro laboratorio y es equivalente en edad al reportado por McHattie et al. [1].

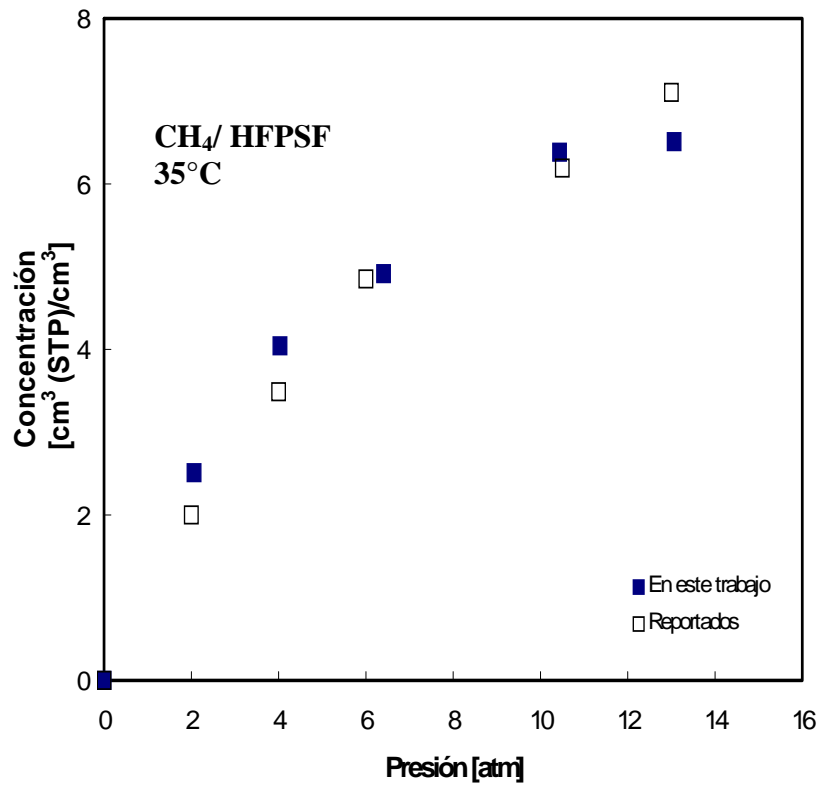


Parte a

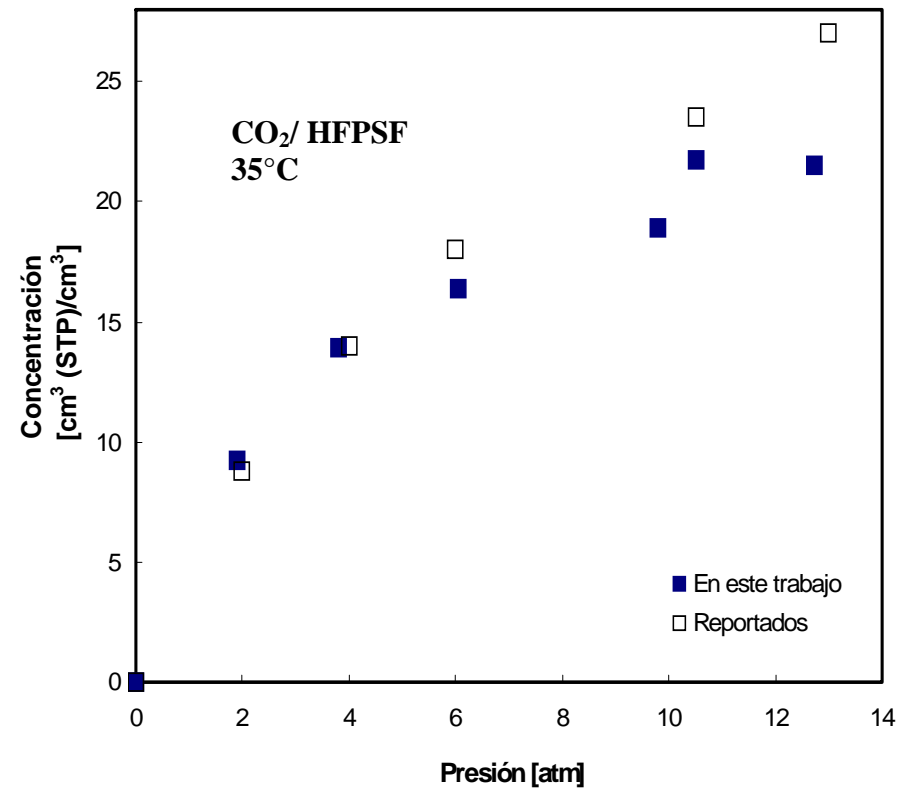


Parte b

Figura 3.2 Isothermas a 35°C de sorción de CH₄, parte a, y de CO₂, parte b, en polisulfona, PSF, y su comparación con valores reportados en la literatura [1].



Parte a



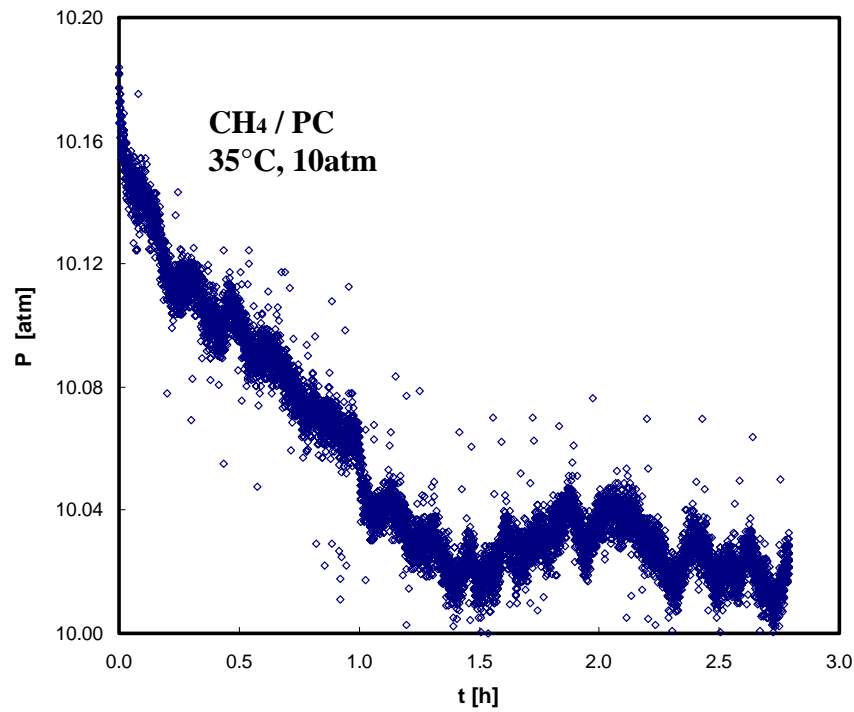
Parte b

Figura 3.3 Isothermas a 35°C de sorción de CH₄, parte a, y de CO₂, parte b, en Hexafluoro-polisulfona, HFPSF, y su comparación con valores reportados en la literatura [1].

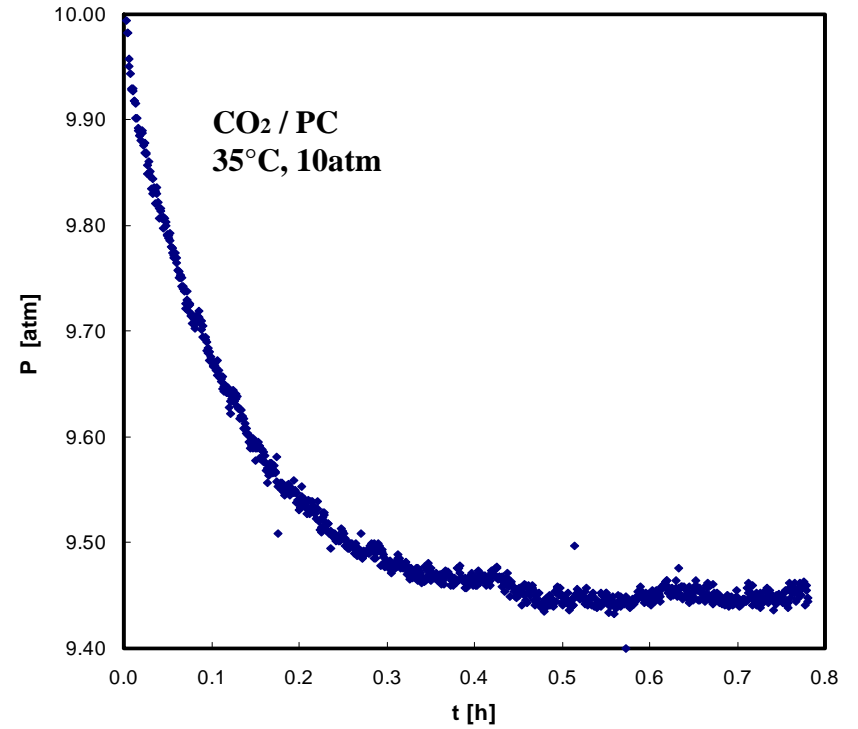
Los resultados anteriores soportan en gran medida la validación del equipo de sorción de gases diseñado y construido en este trabajo puesto que no solamente reproduce satisfactoriamente las isotermas de sorción de gases de diferentes sistemas polímero – gas solvente a 35°C, sino que también detecta variaciones en las cantidades de gas que un polímero puede tomar como consecuencia del típico proceso de densificación o envejecimiento que sufren las membranas poliméricas con el tiempo.

Debido a que el equipo de sorción de gases cuenta con transductores de presión diferenciales, es posible hacer un seguimiento y registro de la caída de presión en la celda con respecto al tiempo en intervalos de hasta 1 segundo o menos. Los datos de presión dinámicos se convierten, mediante una ecuación de estado, en la cantidad de masa solubilizada en el polímero para cualquier tiempo t permitiendo así seguir la relación M_t/M_∞ como función del tiempo. Con la información anterior, pueden calcularse los coeficientes de difusividad de los gases en las membranas poliméricas de acuerdo a la ecuación (2.8) [3,4].

Las Figuras 3.4, 3.5 y 3.6, muestran el decaimiento de la presión en función del tiempo a 10 atm y 35°C de CH₄, parte a, y CO₂, parte b, en PC, PSF, HFPSF. Son dos las principales observaciones en estas curvas. La primera es con respecto al tiempo en que se alcanza el equilibrio termodinámico, que esta relacionada con la máxima cantidad de gas adsorbido por la membrana. En efecto, el CH₄ tarda de 1.5 a 3 horas en alcanzar su máxima concentración en PC, PSF y HFPS, mientras que el CO₂ solo tarda de 0.3 a 0.5 horas. Lo anterior se explica por una parte dada la diferencia en los diámetros moleculares de estos gases [5], siendo el mayor el de CH₄ y por la otra por la máxima concentración de gas adsorbida por el polímero, la cual se puede observarse de manera indirecta en estas figuras ya que hay un decaimiento en la presión de 0.6 atm para CO₂ con respecto a tan solo un 0.2 atm para CH₄ en PC. Lo anterior implica que hay una mayor solución de CO₂ que de CH₄ en este polímero. Este comportamiento es característico de sistemas polímero – gas penetrante que presentan gran afinidad termodinámica entre el gas y la matriz polimérica, para este caso el CO₂ es polar y tanto el PC, como la PSF y la HFPSF contienen elementos

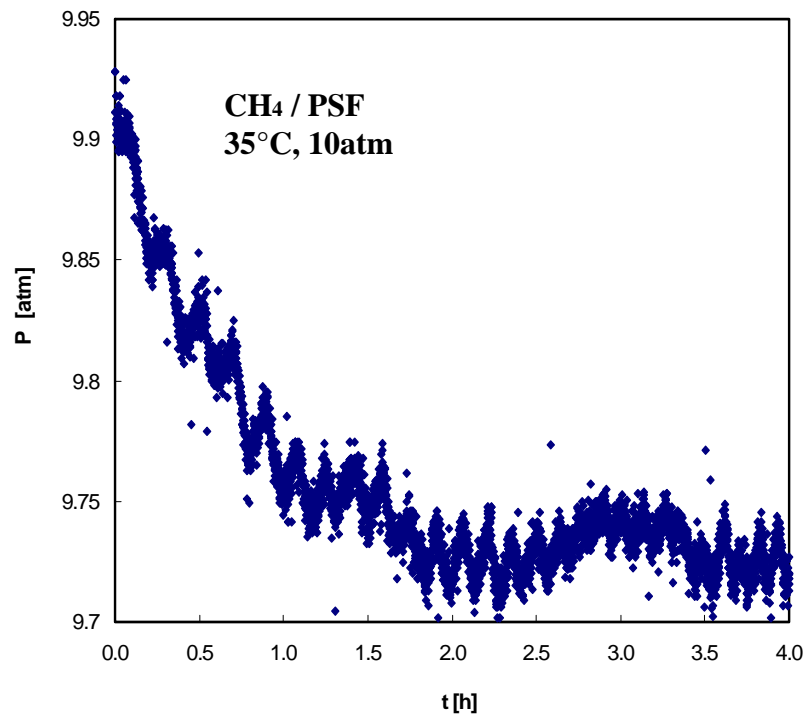


Parte a

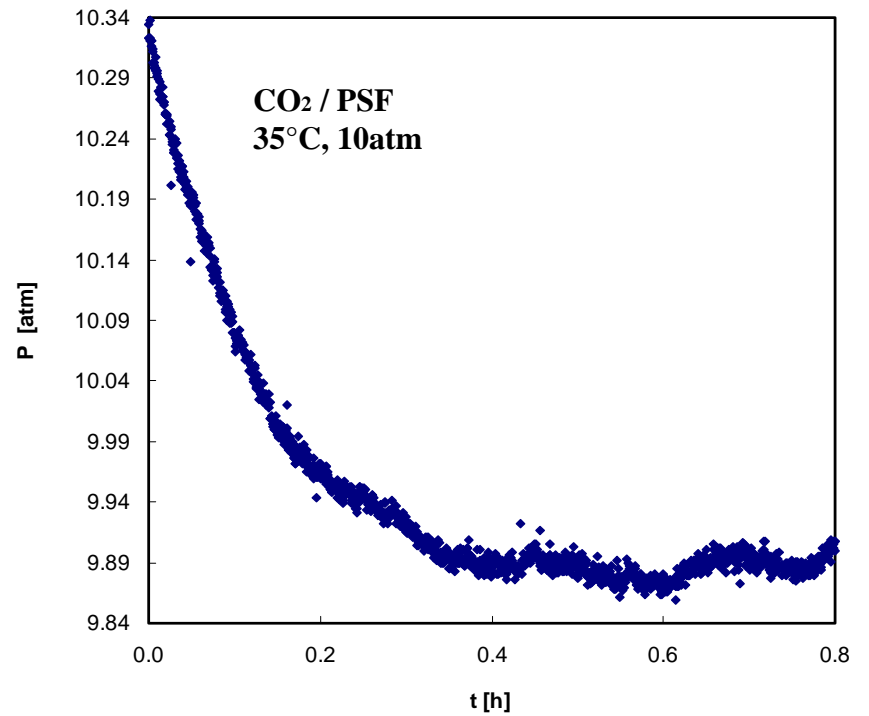


Parte b

Figura 3.4 Ejemplo de los datos de decaimiento de presión de CH₄, parte a, y CO₂, parte b, en el V₂ de la celda de sorción, para PC a 10 atm de presión y 35°C.

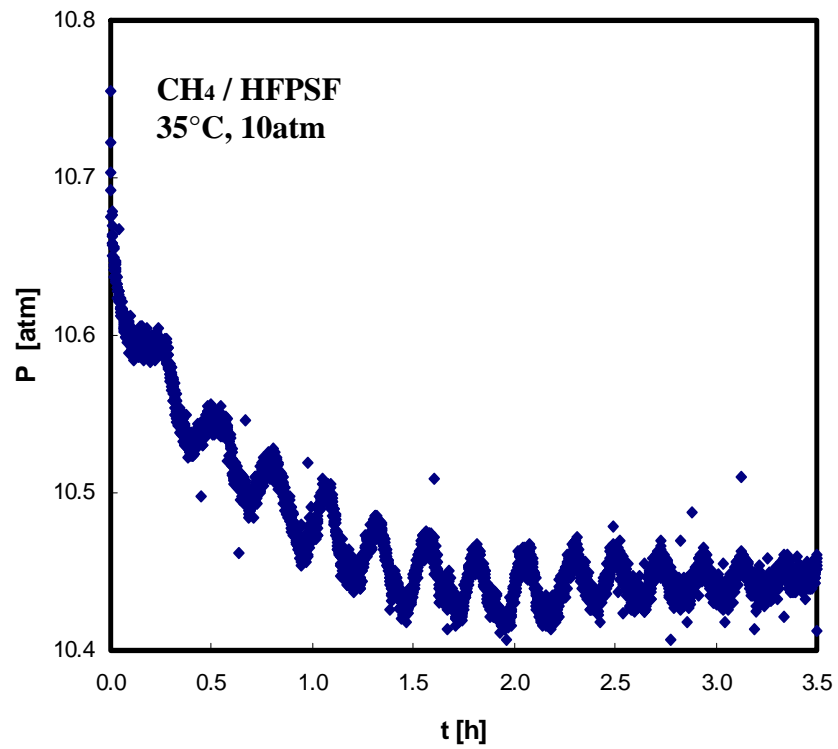


Parte a

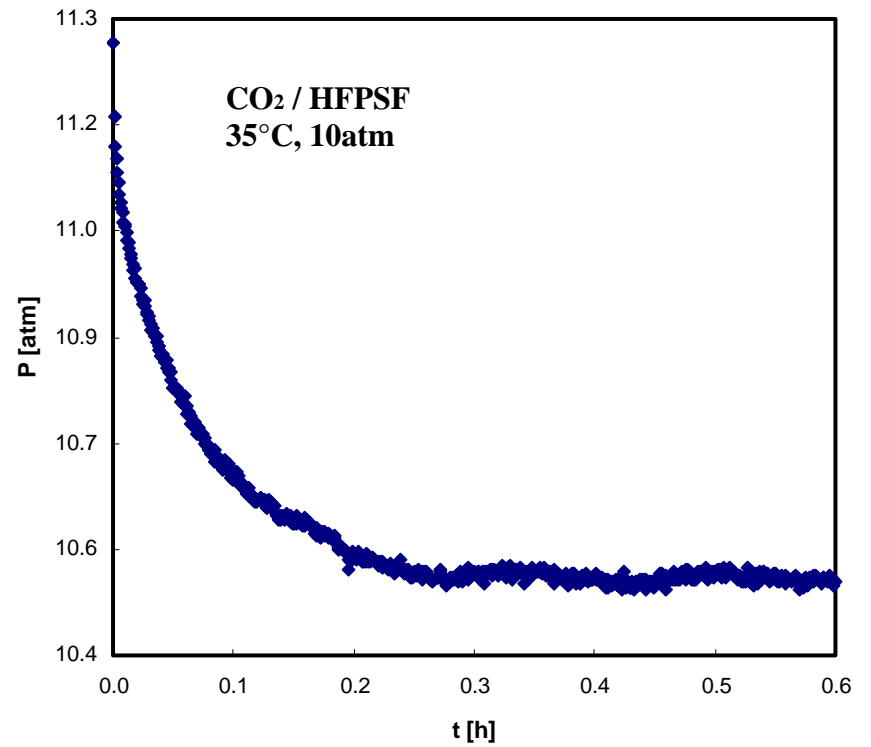


Parte b

Figura 3.5 Ejemplo de los datos de decaimiento de presión de CH₄, parte a, y CO₂, parte b, en el V₂ de la celda de sorción, para PSF a 10 atm de presión y 35°C.



Parte a



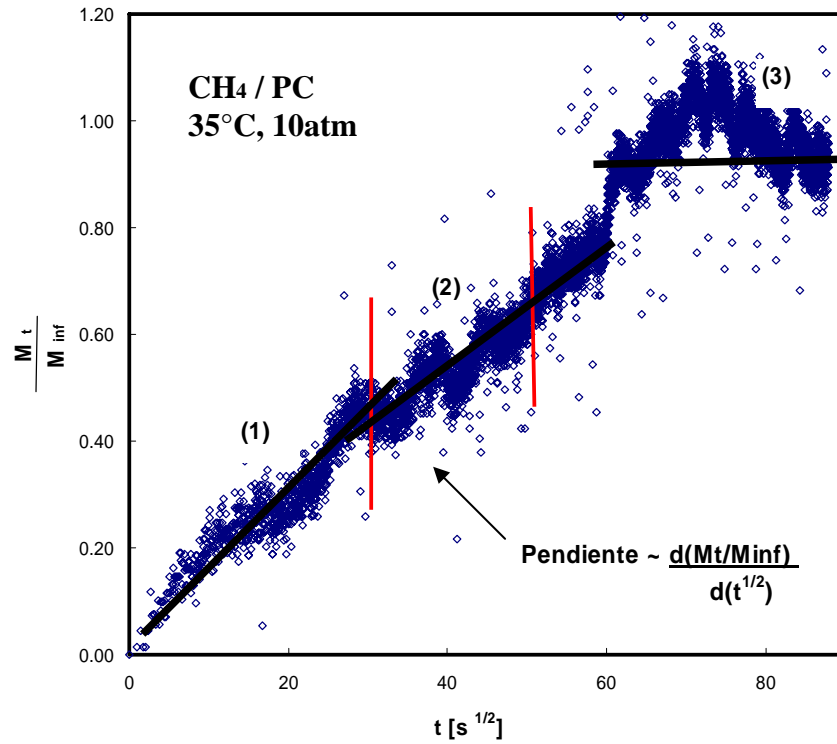
Parte b

Figura 3.6 Ejemplo de los datos de decaimiento de presión de CH₄, parte a, y CO₂, parte b, en el V₂ de la celda de sorción, para HFPSF a 10 atm de presión y 35°C.

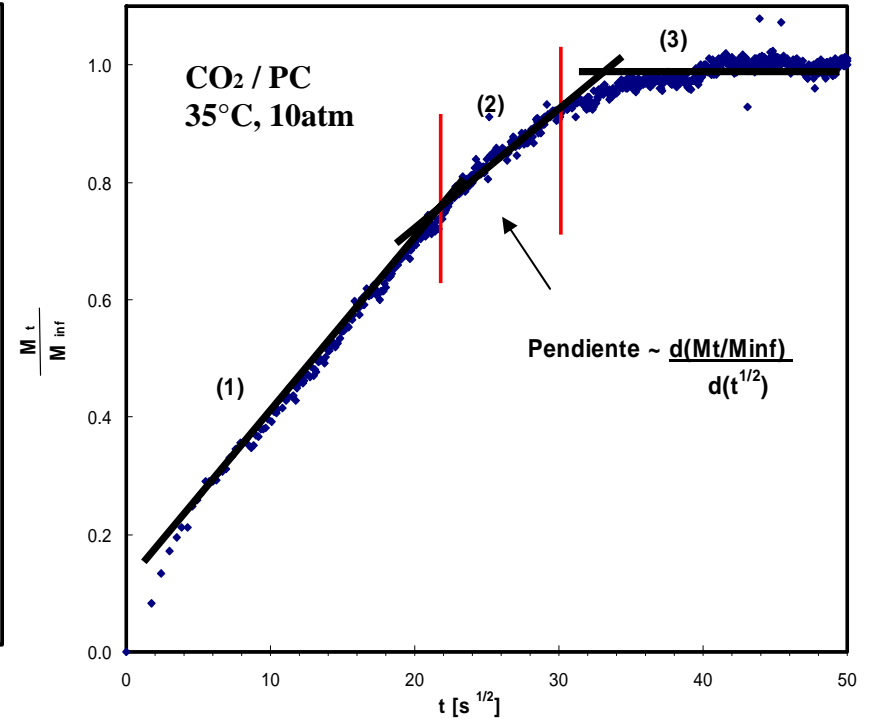
polares. Lo anterior se corrobora con el hecho de que el polímero que adsorbe mayor cantidad de CO₂ es precisamente la HFPSF la cual contiene los elementos más polares en su estructura química.

La segunda observación es sobre el “ruido” o desviaciones con respecto a un valor medio que presenta el decaimiento de presión y que es muy notorio para el caso del CH₄ y casi despreciable para el caso del CO₂ en los tres polímeros estudiados. Estas desviaciones se deben que el equipo de sorción se encuentra midiendo muy cerca del límite de detección de los sensores de presión que es de +/- 0.035 atm. A pesar de que los datos de sorción de CH₄ a 2, 4 y 10 atm (ver Apéndice D) en cualquiera de los tres polímeros estudiados presentan desviaciones del orden de -/+ 0.030 atm ninguno de ellos rebasa los límites de detección de los equipos. Sin embargo es importante señalar que en los casos en que se quiera determinar las isotermas de sorción de gases con poca afinidad termodinámica hacia un polímero es muy útil cuidar de no rebasar los límites de detección del equipo de sorción. De hecho, una probable solución para este caso es incrementar la masa del polímero con lo cual automáticamente se incrementaría la cantidad de gas adsorbido. Cuidando de no sobrepasar el límite establecido por la relación de diseño $V_1 / (V_2 - V_p) \cong 1$ [6].

Las Figuras 3.7, 3.8 y 3.9 presentan la cantidad de masa de CH₄, parte a y CO₂, parte b, normalizada con respecto a M_∞ , que adsorben a 10 atm y 35°C el PC la PSF y el HFPSF, como función de la raíz cuadrada del tiempo. Estas curvas son similares en tendencia a las que resultan de resolver la ecuación de la segunda ley de Fick, para el caso de la difusión de un gas a través de una membrana delgada suponiendo difusión unidimensional desde ambas caras de la membrana en estado no estacionario [3,4]. En estas curvas es posible observar tres cambios en los valores de la pendiente que podrían corresponder a las diferentes etapas del proceso de solución-difusión de un gas en una membrana. La primera etapa, pendiente (1), podría corresponder al proceso de solución del gas en la superficie de la membrana polimérica y estaría representando el tiempo que se requiere para que la condición de frontera alcance su valor de equilibrio en ambas caras de la membrana. La segunda etapa, pendiente (2), podría corresponder al proceso de difusión de gas a través de la matriz de la membrana polimérica desde una concentración máxima de equilibrio en las

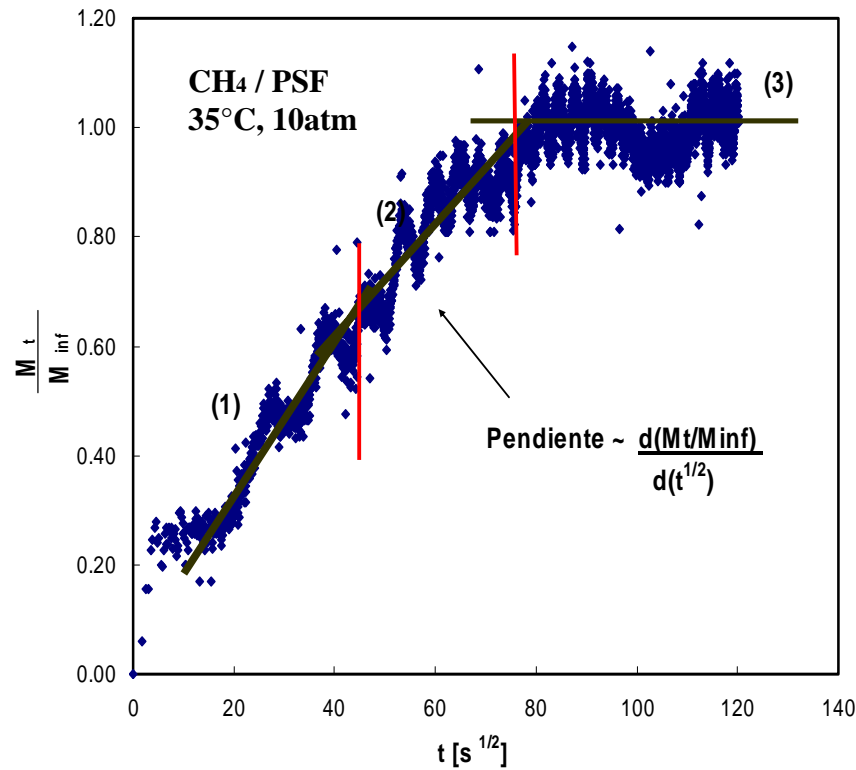


Parte a

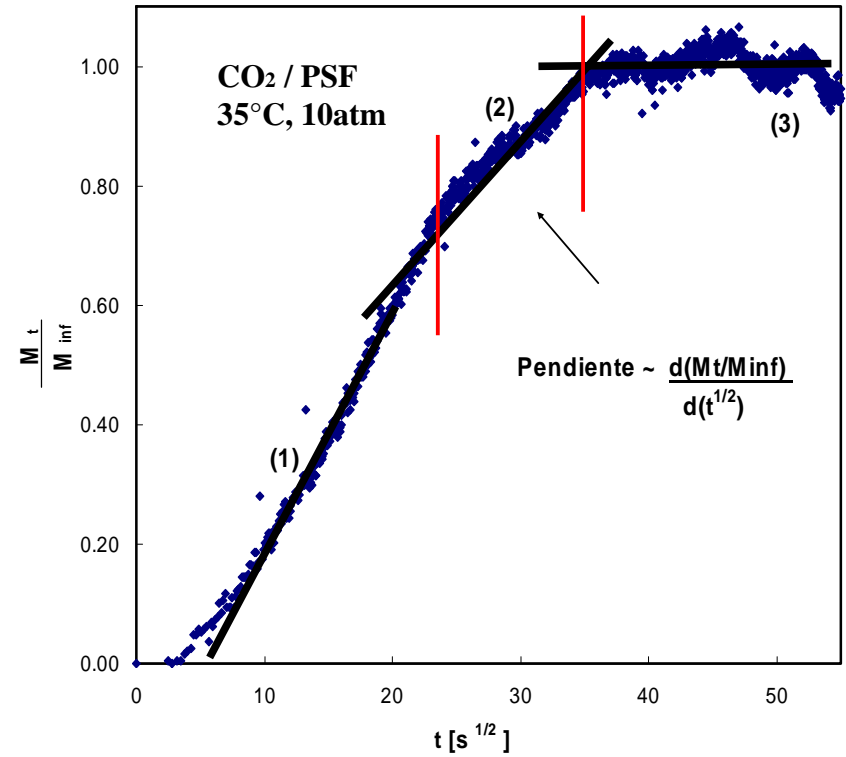


Parte b

Figura 3.7 Masa normalizada de gas CH₄, parte a, y CO₂, parte b, solubilizada por una membrana de PC a 10 atm de presión y 35°C. Las líneas sólidas representan los cambios en la pendiente a lo largo del proceso de solución – difusión.

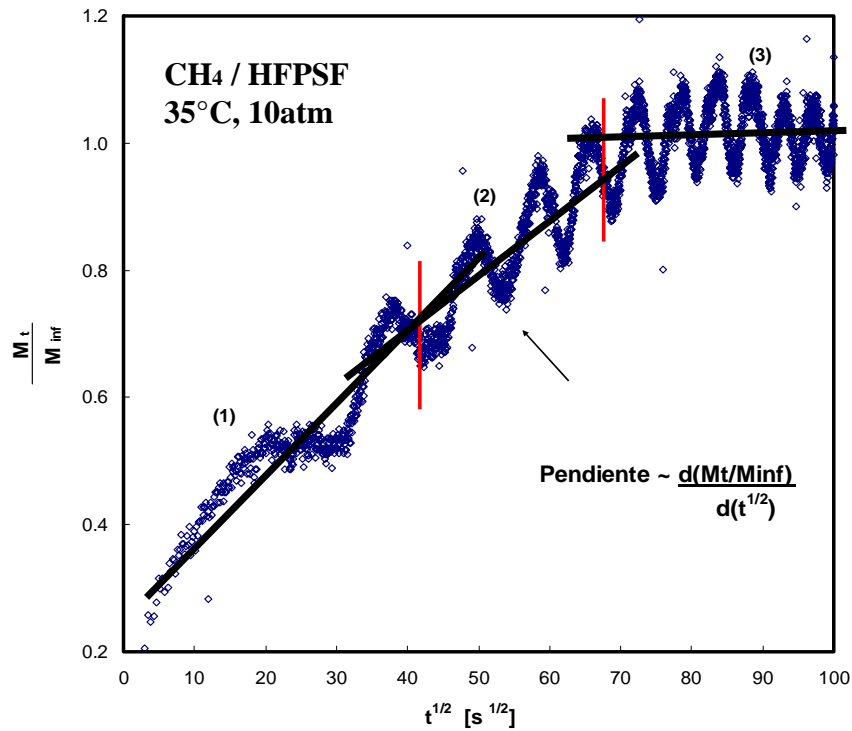


Parte a

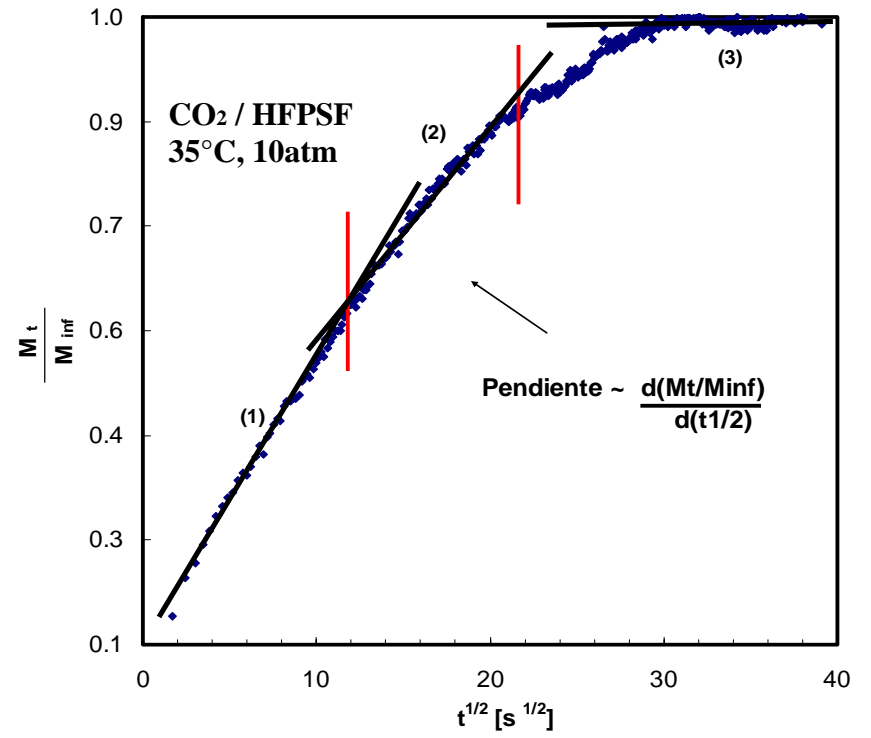


Parte b

Figura 3.8 Masa normalizada de gas CH₄, parte a, y CO₂, parte b, solubilizada por una membrana de PSF a 10 atm de presión y 35°C. Las líneas sólidas representan los cambios en la pendiente a lo largo del proceso de solución – difusión.



Parte a



Parte b

Figura 3.9 Masa normalizada de gas CH₄, parte a, y CO₂, parte b, solubilizada por una membrana de HFPSF a 10 atm de presión y 35°C. Las líneas sólidas representan los cambios en la pendiente a lo largo del proceso de solución – difusión.

superficies hasta una concentración cero en el interior de esta. Es importante reconocer que durante el régimen dinámico la condición frontera en el centro de la membrana y la concentración de gas en el interior de esta cambian en el tiempo, por lo que la difusividad, que es una función de la concentración también cambia. Finalmente en la tercera etapa, pendiente (3), la membrana ha alcanzado su concentración máxima de gas disuelto a la presión de equilibrio y por lo tanto el proceso difusivo ha terminado.

El mismo análisis se llevo a cabo para determinar la cantidad de masa de los gases CH₄ y CO₂ normalizada con respecto a M_{∞} que adsorbe el polímero como función del tiempo a 2 y 4 atm y 35°C en PC, PSF y HFPSF. Estos resultados se pueden consultar en el Apéndice D.

Para probar la hipótesis de que la segunda pendiente podría corresponder al proceso difusivo de un gas desde ambas caras de la membrana hasta el centro de esta, los coeficientes de difusividad fueron calculados con la ecuación (2.8) usando los valores de la segunda pendiente de las Figuras 3.7, 3.8 y 3.9. Aun más para demostrar la utilidad del régimen dinámico y validar de cierta forma el uso de la segunda pendiente, la permeabilidad de los gases en estas membranas calcula vía el producto entre el coeficiente de solubilidad, una propiedad termodinámica, y el coeficiente de difusividad, una propiedad cinética tal y como lo muestra la ecuación 1.4 [7,8]. La Tabla 3.1 presenta los valores de los coeficientes de solubilidad, difusividad y permeabilidad a 2, 4 y 10 atm y 35°C de los gases CH₄ y CO₂ en PC, PSF y HFPSF.

Tabla 3.1 Coeficientes de Solubilidad, Difusión y Permeabilidad obtenidos para CH₄ y CO₂ en PC, PSF y HFPSF a 35°C en la celda de sorción construida en este trabajo, y su comparación con datos reportados en la literatura (valores entre paréntesis).

Polímero	Presión [atm]	CH ₄			CO ₂		
		S(i) ^a	D(i) ^b	P(i) ^c	S(i) ^a	D(i) ^b	P(i) ^c
PC 1.62 g * 0.0125 cm **	2	0.67 (0.60)	0.53 (0.52)	0.47 (0.41)	3.26 (2.50)	2.15 (2.74)	9.0 (9.0)
	4	0.53 (0.55)	0.61 (0.54)	0.42 (0.39)	2.61 (2.13)	2.59 (2.83)	8.9 (7.9)
	10	0.44 (0.40)	0.70 (0.68)	0.41 (0.36)	2.10 (1.70)	2.82 (3.09)	7.6 (6.8)
PSF 1.60 g * 0.0103 cm **	2	0.82 (0.85)	0.30 (0.26)	0.32 (0.29)	3.07 (3.8)	1.62 (1.42)	6.5 (7.0)
	4	0.74 (0.75)	0.31 (0.28)	0.30 (0.28)	2.74 (3.25)	1.73 (1.52)	6.2 (6.5)
	10	0.48 (0.56)	0.40 (0.35)	0.25 (0.26)	1.90 (2.2)	1.92 (1.93)	4.8 (5.6)
HFPSF 1.01 g * 0.0110 cm **	2	1.21 (1.00)	0.51 (0.53)	0.82 (0.70)	4.85 (4.40)	2.46 (2.50)	15.7 (14.5)
	4	1.01 (0.87)	0.52 (0.59)	0.69 (0.67)	3.66 (3.50)	2.88 (2.95)	13.9 (13.6)
	10	0.68 (0.62)	0.77 (0.74)	0.66 (0.63)	2.07 (2.24)	3.66 (4.01)	10.0 (11.8)

* masa de la membrana polimérica en V₂ ; **espesor de la membrana polimérica

() McHattie [1]

$$a. P \times 10^{10} \left[\frac{cm^3(STP) cm}{cm^2 scmHg} \right]; \quad b. S \left[\frac{cm^3(STP)}{cm^3 atm} \right]; \quad c. D \times 10^8 \left[\frac{cm^2}{s} \right]$$

Esta misma tabla presenta la comparación de los valores así estimados con los datos reportados en la literatura (valores entre paréntesis). Los coeficientes de solubilidad fueron calculados empleando la máxima concentración de gas disuelta en el polímero a la presión de equilibrio mediante la ecuación (1.2) [1]. Para 2, 4 y 10 atm en cualquiera de los polímeros aquí estudiados, puede en general observarse que los valores de los coeficientes de solubilidad, difusividad y permeabilidad obtenidos utilizando la segunda pendiente observada durante el proceso de solución – difusión, son del mismo orden de magnitud y siguen la misma tendencia de comportamiento que los reportados en la literatura, es decir, la solubilidad y la permeabilidad de los gases CH_4 y CO_2 en PC, PSF y HFPSF disminuyen con la presión [9]. Para el caso de los valores de permeabilidad calculados con la celda de sorción en este trabajo las diferencias con respecto a los valores reportados por la literatura determinados mediante una celda de permeación no van más allá de los 2 barrers para el caso de CO_2 en HFPSF a 10 atm, el peor de los casos, y no más allá de los 0.12 barrers para el caso de CH_4 en HFPSF a 2 atm.

Bibliografía

- [1] J. S. MacHattie, “*Effect of Structural Modifications on the Gas Transport Properties of Polysulfones and Polycarbonates*”, PhD Dissertation Thesis, University of Texas Austin (1990).
- [2] M. J. Aguilar-Vega, “*Gas transports Properties of Aryl Substituted Polymers*”, PhD Dissertation Thesis, University of Texas Austin (1993).
- [3] J. E. Palamara, K. A. Mulcahy, A. T. Jones, R. P. Danner, J. L. Duda, “*Solubility and Diffusivity of Propylene and Ethylene in Atactic Polypropylene by the Static Sorption Technique*”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 9943-9950 (2005).
- [4] J. Crack, “*The Mathematics of Diffusion*”, Oxford Press., Clarendon, (1975).
- [5] J. E. Huheey, “*Inorganic chemistry :principles of structure and reactivity*”, New York : Harper Collins College, (1993).
- [6] W. J. Koros, D. R. Paul, “*Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay*”, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Education*, 14, 1903-1907 (1976).
- [7] W.J. Koros, M.W. Hellums, “*Transport Properties, in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*”, Supplement, J.Wiley & Sons, (1989).
- [8] H.L. Frisch, S.A. Stern, “*Diffusion of Small Molecules in Polymers*”, *CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Science*, 11(2), 123 (1983).
- [9] K. C. O’Brien, W. J. Koros, T. A. Barbari, E. S. Sanders, *J. Memb. Sci.*, 29, 229 (1986).

Capítulo 4

Conclusiones

Se obtuvieron las isothermas de sorción de los gases de ultra alta pureza CH_4 y CO_2 , para los polímeros comerciales policarbonato PC y polisulfona PSF además de las correspondientes para el polímero Hexafluoro-polisulfona HFPSF sintetizado en el Laboratorio de Materiales Poliméricos de la Universidad Iberoamericana. Estas isothermas son reproducibles y acordes a las reportadas en la literatura a nivel internacional por prestigiados grupos de investigación, con ellas se valida el correcto diseño y funcionamiento de la celda construida en este trabajo.

Mediante el seguimiento dinámico de los datos obtenidos de la celda de sorción, es posible diferenciar tres etapas del proceso de solución – difusión de un gas en una membrana polimérica a través de tres cambios en la pendiente de la curva de masa de gas normalizada solubilizada en la membrana versus la raíz cuadrada del tiempo.

Se obtuvieron resultados de difusión y permeación a 2, 4 y 10 atm de presión y a una temperatura de 35°C para los gases CO_2 y CH_4 en los polímeros comerciales PC y PSF y en el polímero HFPSF sintetizado en la UIA, a partir de la segunda pendiente observada durante el proceso de solución – difusión, la cual podría corresponder exactamente al proceso de difusión de un gas a través de la matriz de la membrana polimérica presente durante los experimento de permeación. Los resultados reportados en este trabajo son reproducibles y acordes con los obtenidos a partir de equipos de permeación reportados en la literatura. Con estos resultados se sustenta la utilidad de la operación del equipo en régimen dinámico y se valida el uso de la segunda pendiente para el cálculo de los coeficientes de difusión y permeabilidad.

Los gráficos obtenidos de los datos dinámicos para el caso de sorción del gas CO_2 tienen una mejor resolución que los gráficos obtenidos para el caso del gas CH_4 , esto debido a la afinidad química del gas CO_2 con los polímeros medidos en este trabajo sin embargo, si se aumenta la cantidad de polímero en la cámara de sorción es posible mejorar la resolución de los gráficos cuando se tiene un sistema poco afín como el caso del gas CH_4 con los polímeros medidos en este trabajo.

Dada la sensibilidad de los transductores diferenciales de presión, se obtienen buenos resultados de solubilidad, difusión y permeabilidad, tanto para gases altamente solubles que se difunden rápidamente en la membrana polimérica como es el caso del CO_2 , como para gases poco solubles y que difunden lentamente como es el caso del CH_4 .

El equipo de sorción construido en este trabajo, presenta cierta ventaja sobre los equipo de permeación ya que requiere de un menor tiempo para determinar la permeabilidad de gases poco afines a un polímero. El único punto que podría considerarse como una desventaja de la celda de sorción con respecto a la celda de permeación es que requiere de muestras de entre 1.5 y 2 g de polímero, mientras que la celda de permeación trabaja con muestras no mayores a los 0.3 g.

Los resultados obtenidos en este trabajo son muy valiosos por que permiten en un solo experimento determinar simultáneamente los coeficientes de solubilidad $S(i)$, difusividad $D(i)$ y permeabilidad $P(i)$ de gases en membranas poliméricas, siempre y cuando se pueda distinguir claramente la segunda pendiente que parece representar el proceso difusivo en régimen dinámico de un gas desde ambas caras de una membrana polimérica hacia el interior de esta. Para los casos aquí estudiados, el tiempo aproximado a partir del cual el proceso difusivo es adecuado para determinar los coeficientes difusivos, se presenta alrededor de los 15 min para el CO_2 y de los 40 min para el CH_4 .

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACyT por el apoyo para la construcción del equipo de sorción [proyecto No. 42477] y por la beca de manutención y colegiatura de maestría otorgada a la alumna Beatriz García Guadarrama por CONACyT y la UIA respectivamente.

Apéndice A

Construcción del Equipo de Sorción de Gases

Apéndice A

Construcción del Equipo de Sorción de Gases.

A.1 Diseño de la celda de sorción

Para la determinación de las propiedades termodinámicas y de transporte de gases de los sistemas polímero – gas penetrante en el laboratorio de Materiales Poliméricos de la Universidad Iberoamericana, se construyó un equipo de sorción similar al diseñado por Koros y Paul [1], ver figura A1.

Las mediciones de la solubilidad del gas en polímeros amorfos se realizan de manera satisfactoria empleando el método de decaimiento de la presión. Diversos investigadores a través de los años han reportado varios diseños de este tipo de equipos. Los equipos de sorción que emplean el método de decaimiento de la presión pueden ser de dos tipos: de cámara simple o de cámara dual (Fig. A1). Los equipos de cámara dual ofrecen una mayor precisión que los de cámara simple, pero debe tenerse en cuenta ciertas consideraciones para elegir la relación adecuada $V_1/(V_2 - V_p)$, donde V_p representa el volumen ocupado por el polímero.

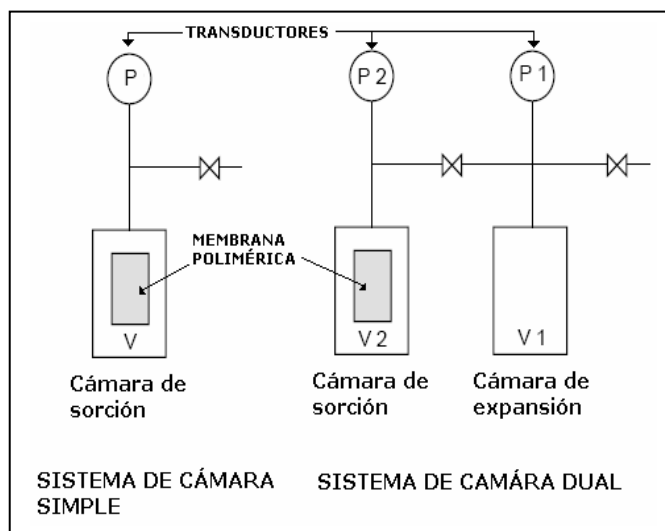


Figura A1. Esquema de los sistemas de sorción de cámara simple y dual, empleados en la técnica de decaimiento de presión.

La decisión de usar un equipo de cámara dual está basado principalmente en el hecho de que es poco precisa la determinación de la cantidad de gas introducido a la cámara que contiene la muestra, si se emplea un sistema de cámara simple. Este problema se presenta, puesto que una vez que se introduce el gas a la cámara que contiene la muestra, se requiere un corto periodo de tiempo para la estabilización de la presión. Durante este periodo de estabilización, una cantidad considerable de sorción puede haberse llevado a cabo, lo cual hace difícil la determinación de los moles iniciales, n_0 , de una manera precisa. Puede extrapolarse la caída de presión antes del tiempo cero, pero esto introduce falta de certeza

en n_0 [2,3], especialmente en muestras con gran superficie de contacto en las cuales el proceso de sorción se da de manera muy rápida. Por el contrario, si se emplea un sistema de cámara dual, como el mostrado en la figura 3.3, se elimina este problema puesto que se permite realizar un balance de materia para conocer de manera precisa n_0 [1].

A.1.1 Consideraciones de diseño

Una regla de diseño importante para los sistemas de sorción de cámara dual, es hacer que la relación $V_1/(V_2 - V_p)$ sea lo más próxima a la unidad, puesto que una relación menor a la unidad es poco conveniente dado que sería necesario recargar varias veces el volumen V_1 , para lograr elevadas presiones de equilibrio. Una elección cuidadosa de la relación $V_1/(V_2 - V_p)$, minimiza los problemas que se pudieran presentar en el sistema de sorción de cámara dual [1].

Es mucho más sencillo, fácil de operar y tiene menor posibilidad de que se presenten fugas, un sistema de cámara simple, sin embargo, un sistema de cámara dual correctamente diseñado y armado cuidadosamente proporciona datos superiores en cuanto a presión en casi todos los casos.

A.2 Materiales para la construcción de la celda de sorción

La Figura A2 muestra el diseño de la celda de sorción construida en el Laboratorio de Materiales Poliméricos de la Universidad Iberoamericana. La Tabla A2 muestra una lista del equipo, y sus características, empleado en la construcción de la celda de sorción.

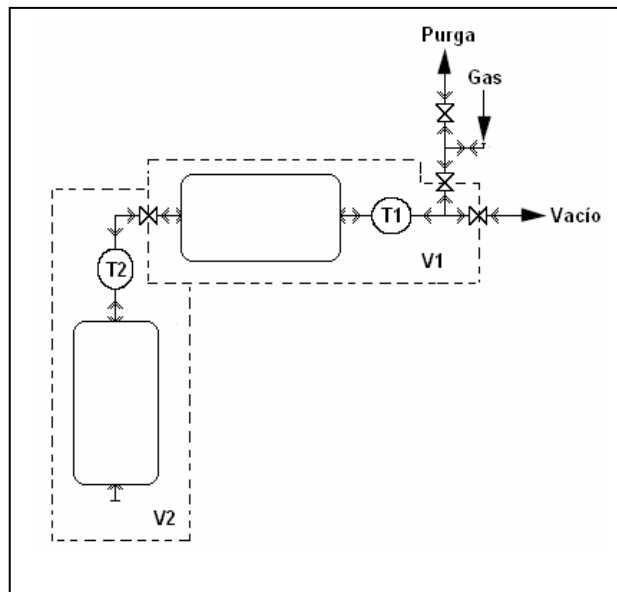


Figura A2 Diagrama de la celda de sorción diseñada y construida en el laboratorio de Materiales Poliméricos de la Universidad Iberoamericana. Las líneas punteadas limitan los volúmenes de expansión y sorción.


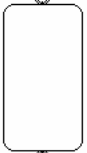








El volumen, V_2 , consta de un tanque pequeño sellado por un lado y por otro lado conectado a un transductor de presión, T_2 , el cual a su vez se conecta a una válvula, dicho volumen contendrá la muestra de membrana polimérica y por tanto será la cámara de sorción. El volumen, V_1 , esta formado por un tanque de las mismas dimensiones que el tanque de la cámara de sorción, conectado a un transductor de presión T_1 el cual se conecta a su vez mediante dos válvulas a la alimentación del gas, al sistema de vacío y a la válvula de purga, este volumen V_1 , se denomina cámara de expansión (ver Figura 3.3). Debido a que la cámara de expansión cuenta con más accesorios y conexiones que la cámara de sorción $V_1 > V_2$.

Cada conexión entre accesorios macho-hembra VCR 1/4" fue sellada con *gaskets* de aluminio de la marca SWAGelok® y con un torque nominal de 1/8 de vuelta después del llegue al tacto. Para el caso de las conexiones macho-hembra NPT 1/4" (utilizadas en los cilindros y los transductores) se utilizó cinta *Teflón* para un óptimo sellado y evitar dañar las cuerdas de los dispositivos.

Para el control de temperatura y de acuerdo con las dimensiones de los materiales para la construcción de la celda se diseñó un baño de acrílico con medidas de 70 x 30 x 20 cm. Al baño se le acondicionó un *Controlador-Medidor de Temperatura* de la marca *Polyscience* modelo 7306.

Los Transductores de Presión MKS que operan en un rango de 0-1000 psia con una resolución de 1 psia, se conectaron a un *Sistema de Control y Medición de Presión MKS 146*. Ésta unidad a su vez registra las mediciones por medio de una interfase a una computadora, utilizando *LabVIEW*. El uso de *LabVIEW* fue de gran utilidad en el proyecto, por que permitió el desarrollo de un programa mediante el cual es posible un registro dinámico de las variaciones de presión en ambas cámaras, con lo cual se logro una semi-automatización de la celda, en la sección posterior se abordaran más detalles sobre el desarrollo del programa.

Tabla A 2 Equipo utilizado para la construcción de la celda de sorción

Símbolo	# de piezas	Nombre	Características	Modelo
	2	Transductor de Presión	- Transductor de la marca MKS Baratron - Rango 0 - 1000 psia - Resolución 1 psia - Conexión hembra NPT 1/4 “	750B13PFA2G A
	2	Cilindro	- Presión de llenado 1800 psia, - Vol. Interno 50 cm ³ - Conexiones hembra NPT 1/4 “	304L-HDF4-50
	4	Válvula	- Válvula con conexiones hembra - Conexiones hembra VCR 1/4 “	SS-4BK-V51
	2	Te macho	- Conexiones macho VCR 1/4 “	SS-4-VCR-T
	5	Conector macho	- Adaptador de conexión macho NPT 1/4 “ a conexión macho VCR 1/4 “	SS-4-VCR-1-4
	1	Racor Codo macho 90°	- Diámetro exterior de tubo para gas de 3 mm - Conexión macho NPT ¼	SS-3M0-2-4
	1	Tapón	- Tapón para el cilindro con conexión macho NPT 1/4 “	
	2	Te hembra	- Las tres conexiones hembra VCR 1/4 “	6LV-4-WVCR-T-FFF
	1	Codo 90°	- Conexiones macho VCR 1/4 “	
	1	Conector hembra	- Las dos conexiones hembra VCR 1/4 “	VCR-316-LXR

A.3 LabVIEW

LabVIEW, es un lenguaje de programación gráfico, creado por National Instruments. Este lenguaje de programación permitió desde 1986, abrir el mundo de la programación por computadora, a la comunidad de científicos e ingenieros que no dominaban ningún lenguaje complejo de programación. Actualmente LabVIEW es el cuarto lenguaje de programación más popular para aplicaciones de adquisición de datos directamente de los instrumentos de control [4].

Este lenguaje de programación hace el concepto de instrumentación virtual una realidad. El objetivo en la instrumentación virtual es usar una computadora, para simular instrumentos reales, con paneles de control y displays. LabVIEW se emplea para pruebas automatizadas y recolección de datos dinámicos. Es básicamente un lenguaje de programación gráfico a través del cual el usuario puede manipular y almacenar datos.

Empleando este lenguaje de programación se diseñó un programa de recolección de datos que permite el seguimiento gráfico del proceso de sorción en tiempo real, así como la recolección de los datos de presión durante todo el proceso. Gracias a este programa es posible observar el momento en el que se alcanza el equilibrio, lo cual optimiza el tiempo de duración de las pruebas de sorción (ver Figuras A3, A4).

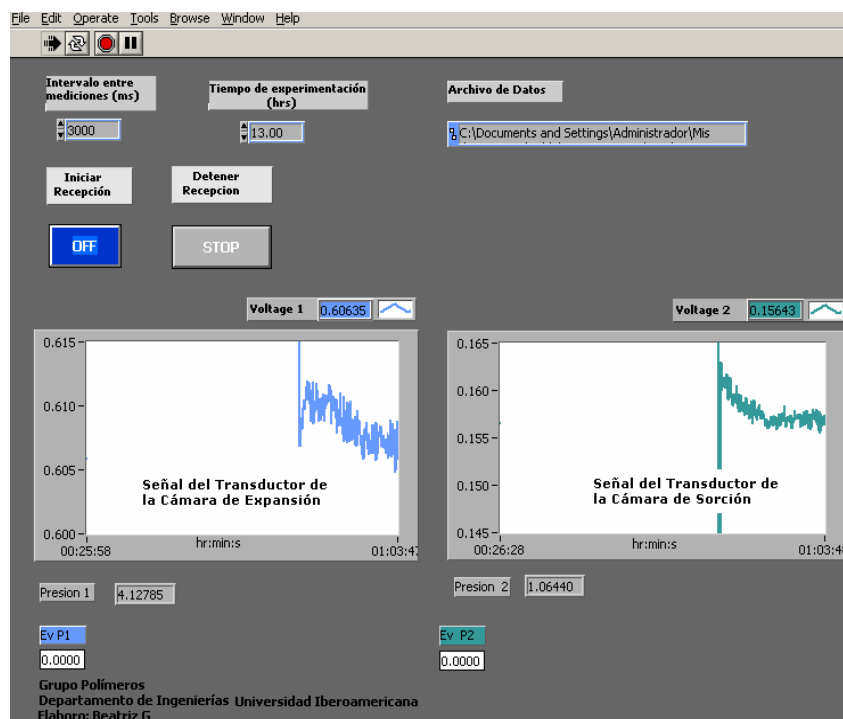


Figura A 3.1 Panel frontal del programa para la obtención dinámica de datos en LabVIEW, muestra los gráficos en tiempo real voltaje vs. tiempo.

El programa para la obtención dinámica de los datos es muy sencillo, su función es transformar la señal de voltaje que arrojan los transductores, en una señal de presión y gráfica estas señales contra el tiempo transcurrido, con lo cual se tienen en tiempo real en la pantalla de la computadora los gráficos de presión y/o voltaje vs tiempo. Sin embargo existe la posibilidad de explotar aun más esta herramienta de programación, ya que si en un futuro, la válvula mecánica localizada entre los volúmenes V_2 y V_1 (ver Fig. 3.4), se sustituye por una válvula automática el programa podría de manera automática cargar

nuevamente gas a la cámara de sorción una vez que este detectara que se ha alcanzado el equilibrio, lo cual optimizaría aun mas el proceso.

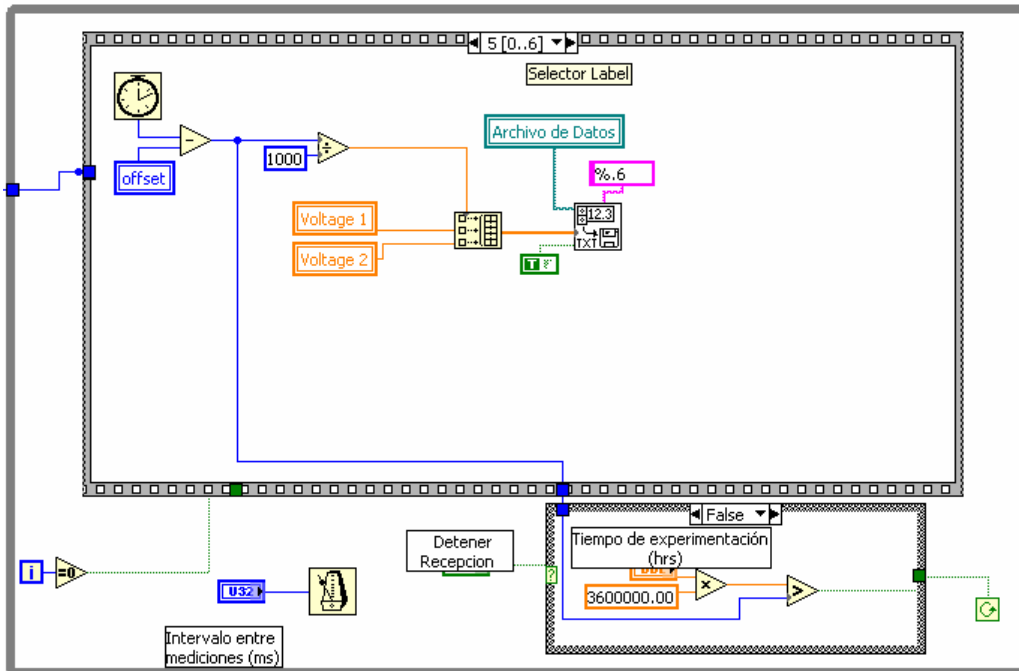


Figura A 3.2 Programa LabVIEW, diagrama correspondiente a la parte de recolección y almacenamiento de datos

Bibliografia.

- [1] W. J. Koros, D. R. Paul, "*Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay*", J. Polym. Sci.B: Polym. Phys., 14, 1903 (1976).
- [2] J. L. Lundberg, M. B. Wilk, M. J. Huyett, Ind. Eng. Chem. Fundam., 2, 37 (1963).
- [3] J. L. Lundberg, M. B. Wilk, M. J. Huyett, J. Polym. Sci., 57, 275 (1962).
- [4] <http://www-ee.eng.buffalo.edu/faculty/paololiu/edtech/roaldi/tutorials/labview.htm>

Apéndice B

Determinación de la Presión en la celda de Sorción

Apéndice B

Determinación de la presión en la celda de sorción

Para medir las presiones P_1 y P_2 se utilizaron dos transductores, marca *Baratron* y un *Controlador MKS 146* para obtener la señal de presión, de salida con una resolución de 1 psia. Para este tipo de experimentos de sorción de gases (CO_2 , CH_4) en tan poca muestra de polímero (1 g), las variaciones de presión se encuentran en el rango de los 10^{-2} psia. Lo anterior hacía imposible identificar y registrar las pequeñas variaciones de presión en esos ordenes de magnitud.

Como respuesta a este problema, se obtuvo una correlación que nos representa la presión en función del voltaje, medido por el mismo equipo MKS 146. Con ayuda de esta correlación, se miden las señales de los voltajes para cada *Baratron* con una resolución de hasta 10^{-3} Volts, permitiéndonos tener una medición indirecta de la presión con mayor precisión.

Los valores registrados en la calibración del controlador de las variables Presión - Voltaje se reportan en la Tabla B.1. Con dichos valores se realiza un ajuste de la curva de calibración para cada *Baratron*, para verificar la linealidad, ver Figura B.1

Baratron 1		Baratron 2	
Presión (psia)	Voltaje (Volts)	Presión (psia)	Voltaje (Volts)
0	-0.102	0	-0.109
20	0.0960	20	0.0940
50	0.3940	50	0.3933
100	0.8954	100	0.8930
150	1.3995	150	1.3966
201	1.9062	201	1.9035
250	2.3975	251	2.401
302	2.916	302	2.915
352	3.417	351	3.403
401	3.901	401	3.905
437	4.2655	447	4.3615

Tabla B.1 Datos obtenidos de Presión – Voltaje por el controlador *MKS 146*

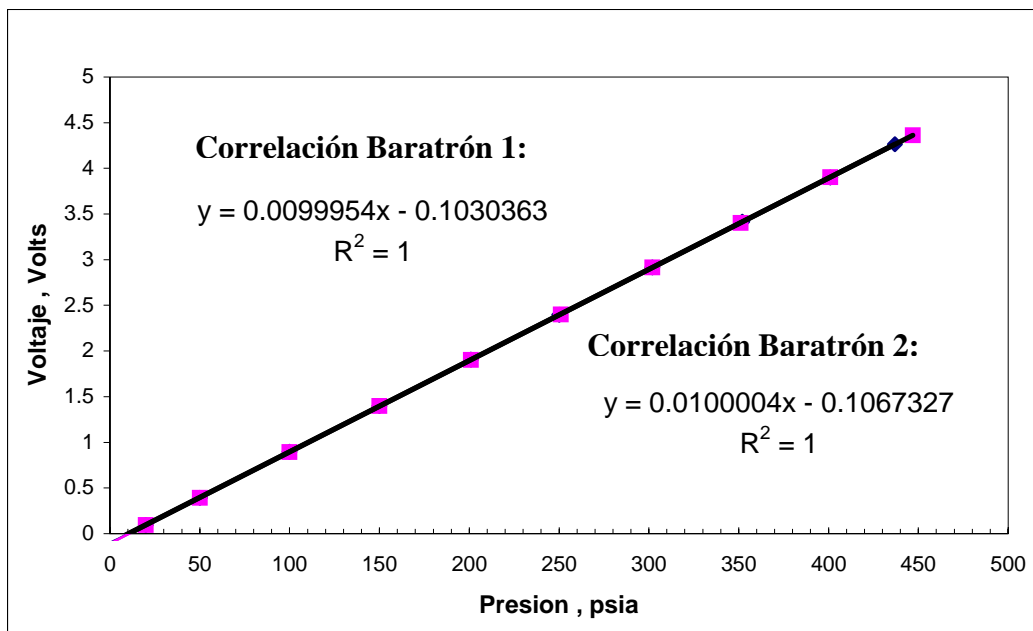


Figura B.1 Ajuste de las variables Presión – Voltaje para cada *Baratron*. El ajuste nos permite medir las variaciones de presión con una resolución adecuada.

Es importante recordar que cada vez que se hagan cambios en los volúmenes de la celda de sorción de gases, o bien cada vez que se cambie alguna pieza de la celda, es indispensable realizar nuevamente el ajuste de variables Presión – Voltaje.

Apéndice C

Calibración de Volúmenes

Apéndice C Calibración de Volúmenes

Un aspecto de suma importancia para llevar a cabo los cálculos de sorción es la calibración de los volúmenes de las celdas de sorción y expansión, V_1 y V_2 respectivamente. La exactitud de esta calibración, es trascendente para obtener las isothermas y los parámetros de sorción, puesto que las variaciones en el volumen repercuten considerablemente en los cálculos para la obtención de los coeficientes termodinámicos y de transporte de gases [1].

El experimento para la calibración se efectuó, realizando una expansión de gas CH_4 , de V_1 a V_2 . Se utilizó CH_4 puesto que se conocía la relación entre el factor de compresibilidad y la presión, lo que nos aseguraba un cálculo más preciso y por que era el gas que se tenía disponible.

El experimento de calibración de volúmenes se lleva a cabo como de la siguiente manera (tomar como referencia la Figura 3.4 para la nomenclatura utilizada):

1. Se hace vacío a todo el sistema, con las válvulas L_1 y L_2 abiertas, después de 24 hrs., cerrar la válvula L_4 .
2. Para iniciar el experimento cerrar L_2 y presurizar V_1 . Una vez presurizado V_1 , leer el voltaje en V_1 , T_{1m} y utilizar la curva de calibración para conocer la presión correspondiente P_{1in} .
3. Una vez que el valor de P_{1in} , se encuentra estable, expandir el gas a V_2 abriendo la válvula L_2 . Esperar unos segundos a que se estabilice la señal y registrar:
 - $T_{1f} \rightarrow$ Voltaje final en V_1 , que corresponde a P_{1f}
 - $T_{2f} \rightarrow$ Voltaje final en V_2 , que corresponde a P_{2f}
4. Hacer vacío con las válvulas L_1 y L_2 abiertas y repetir pasos 2 a 3, cuatro veces, para asegurar reproducibilidad en las mediciones.

Una vez que se conocen, P_{1in} , P_{1f} y P_{2f} se realiza el balance de materia correspondiente:

$$n_{2f} = n_{1i} - n_{1f} \dots\dots\dots(1)$$

sustituyendo n , en (1) por la ecuación para gases reales, tenemos:

$$\frac{P_{2f}V_2}{Z_{2f}RT} = \frac{P_{1i}V_1}{Z_{1i}RT} - \frac{P_{1f}V_1}{Z_{1f}RT} \dots\dots\dots(2)$$

reordenando (2), asumiendo temperatura constante, tenemos que :

$$V_2 = \frac{Z_{2f}}{P_{2f}} \left[\frac{P_{1i}}{Z_{1i}} - \frac{P_{1f}}{Z_{1f}} \right] V_1 \dots\dots\dots(3)$$

si definimos k como:

$$k = \frac{Z_{2f}}{P_{2f}} \left[\frac{P_{1i}}{Z_{1i}} - \frac{P_{1f}}{Z_{1f}} \right] \dots\dots\dots(4)$$

sustituyendo k en (3) tenemos:

$$V_2 = k V_1 \dots\dots\dots(5)$$

Puesto que tenemos una ecuación con dos incógnitas, necesitamos conocer otra ecuación que contenga las mismas incógnitas para lo cual modificamos el volumen de la cámara de sorción extrayendo tres cilindros de aluminio de los seis cilindros que contiene este. Con esta modificación ahora tenemos un nuevo volumen en la cámara de sorción, V'_2 , definido como:

$$V'_2 = V_2 + V_C \dots\dots\dots(6)$$

Donde V_C es el volumen de los tres cilindros que se extrajeron de la cámara de sorción.

Ahora sustituimos (6) en la ecuación (3), para obtener otra ecuación de la forma:

$$V_2 + V_C = \frac{Z_{2f}}{P_{2f}} \left[\frac{P_{1i}}{Z_{1i}} - \frac{P_{1f}}{Z_{1f}} \right] V_1 \dots\dots\dots(7)$$

o bien:

$$V_2 + V_C = k' V_1 \dots\dots\dots(8)$$

con:

$$k' = \frac{Z_{2f}}{P_{2f}} \left[\frac{P_{1in}}{Z_{1in}} - \frac{P_{1f}}{Z_{1f}} \right] \dots\dots\dots(9)$$

donde $k' \neq k$, puesto que los volúmenes de la cámara de expansión son diferentes en cada uno de los experimentos para la obtención de las ecuaciones (5) y (8), es decir $V_2 \neq V'_2$.

Conociendo el valor de los valores experimentales para k y k' , se pueden resolver simultáneamente las ecuaciones (5) y (8) para finalmente conocer los valores de V_1 y V_2 .

En las Tablas C.1 y C.2 se reportan los valores experimentales de las constantes k y k' .

Tabla C.1 Factores para la calibración con el volumen original de la cámara de sorción, V_2

Corrida	Voltaje 1 inicial	Voltaje 1 final	Voltaje 2	P_{1i}	P_{1f}	P_{2f}	Z_{1in}	Z_{1f}	Z_{2f}	k
1	1.5812	0.8075	0.8059	168.5011	91.09553	91.25962	0.982031	0.990231	0.990213	0.86359
2	1.585	0.8065	0.807	168.8777	90.99549	91.36962	0.981992	0.990242	0.990202	0.86788
3	1.5835	0.8071	0.806	168.7276	91.05552	91.26962	0.982007	0.990235	0.990212	0.86649
4	1.584	0.807	0.804	168.7776	91.04551	91.06963	0.982002	0.990236	0.990234	0.86908

k promedio =

Tabla C.2 Factores para la calibración con el volumen de la cámara de sorción, V_2'

Corrida	Voltaje 1 inicial	Voltaje 1 final	Voltaje 2	P_{1i}	P_{1f}	P_{2f}	Z_{1in}	Z_{1f}	Z_{2f}	k'
1	1.585	0.7036	0.6973	168.8813	80.70075	80.40005	0.981991	0.99135	0.991382	1.11683
2	1.585	0.7045	0.6965	168.8813	80.79079	80.32006	0.981991	0.99134	0.991391	1.11682
3	1.5855	0.7055	0.6975	168.9313	80.89084	80.42005	0.981986	0.991329	0.99138	1.11480

k' promedio = **1.116148**

El volumen de los cilindros, V_C , es la suma de los tres cilindros que se quitaron de la cámara de sorción, V_2 , y es igual a: $V_C = 10.4832 \text{ cm}^3$

Sustituyendo k, k' y V_C en las ecuaciones (5) y (8) y resolviendo simultáneamente, tenemos que:

$$V_1 = 42.2145 \text{ cm}^3$$

$$V_2 = 36.6344 \text{ cm}^3$$

Para los experimentos de sorción, la relación entre los volúmenes V_1 y V_2 utilizada es [1]:

$$R_V = \frac{V_1}{V_2 - V_p} = \frac{42.2145 \text{ cm}^3}{36.6344 \text{ cm}^3 - \approx 1 \text{ cm}^3} = 1.1846$$

Donde:

R_V = relación entre los volúmenes V_1 y V_2

V_p = volumen ocupado por la muestra de material polimérico.

Una regla de diseño importante para los sistemas de sorción de cámara dual, es hacer que R_V sea lo más próxima a la unidad[1], puesto que una relación menor a la unidad es poco conveniente dado que sería necesario recargar varias veces el volumen V_1 , para lograr elevadas presiones de equilibrio.

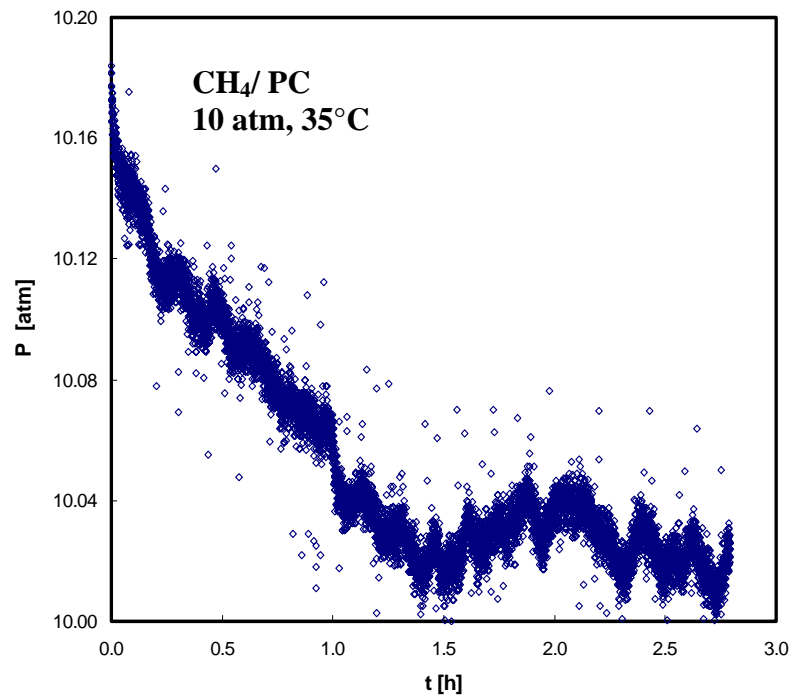
Bibliografía

[1] W. J. Koros, D. R. Paul, "*Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay*", Journal of Polymer Science, Polymer Physics Education., 14, 1903-1907 (1976).

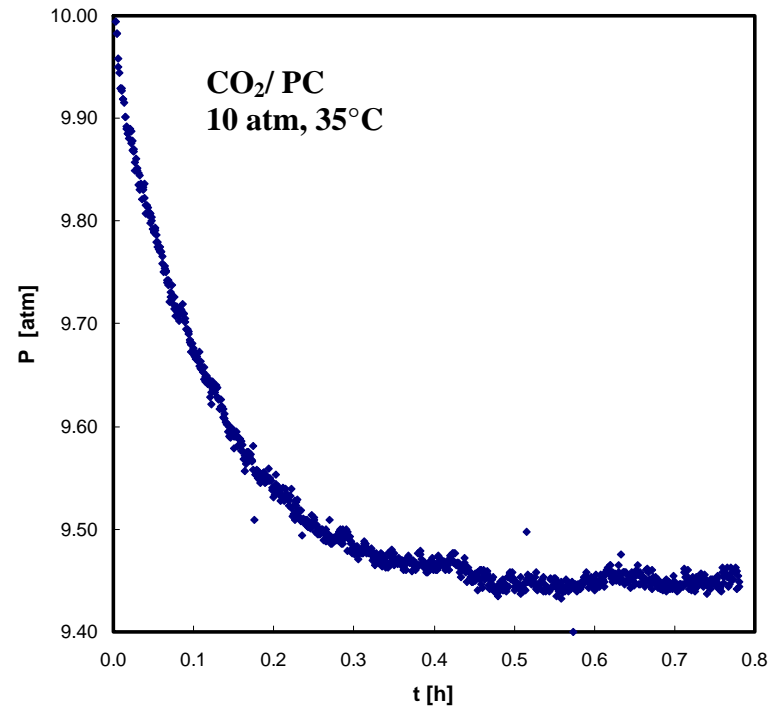
Apéndice D

Gráficos de decaimiento de la presión y masa normalizada de gas solubilizada por la membrana polimérica

Policarbonato

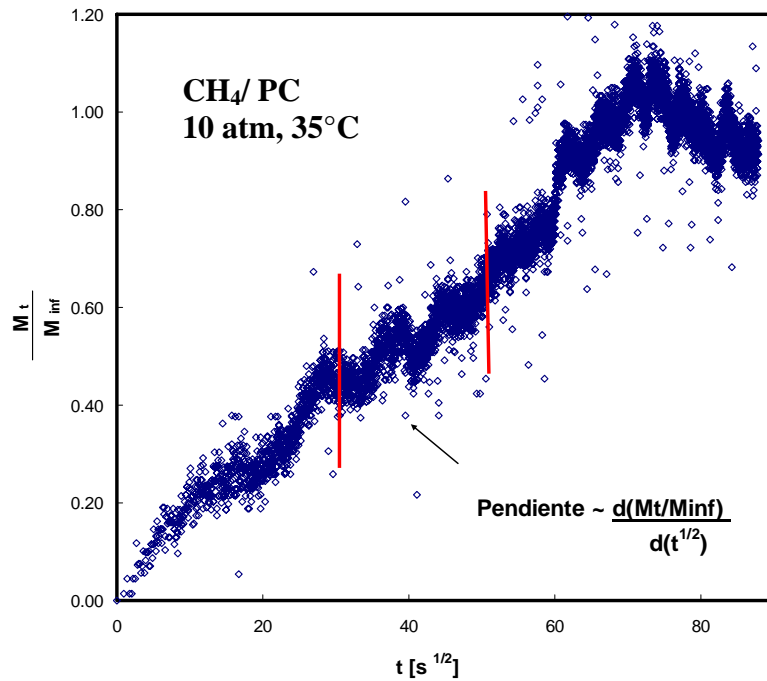


Parte a

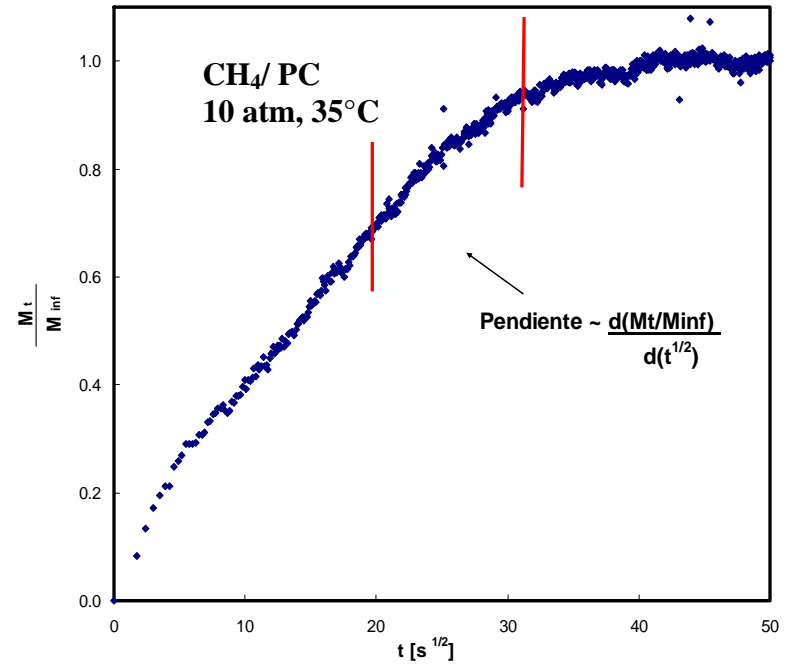


Parte b

Figura D1. Datos de decaimiento de presión de CH₄, parte a, y CO₂, parte b, en el V₂ de la celda de sorción, para PC a 10 atm de presión y 35°C.

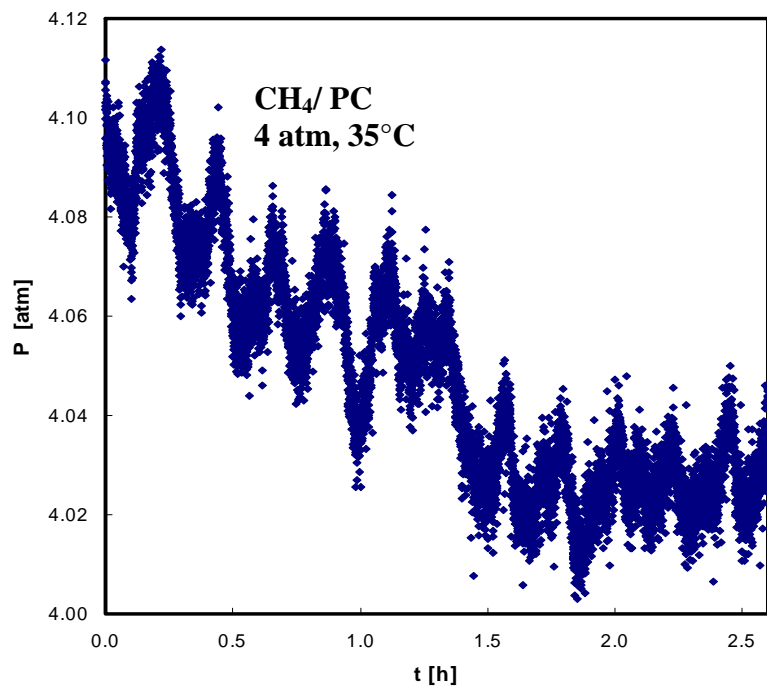


Parte a

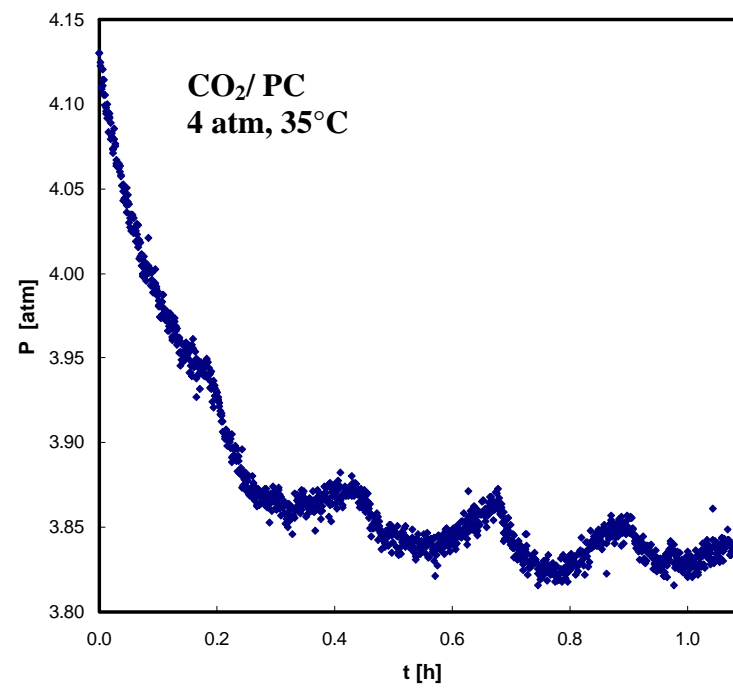


Parte b

Figura D2. Masa normalizada de gas CH₄, parte a, y CO₂, parte b, solubilizada por una membrana de PC a 10 atm de presión y 35°C. La sección acotada de la curva, indica el intervalo de tiempo en el cual se evaluó la pendiente para determinar el coeficiente de difusión.

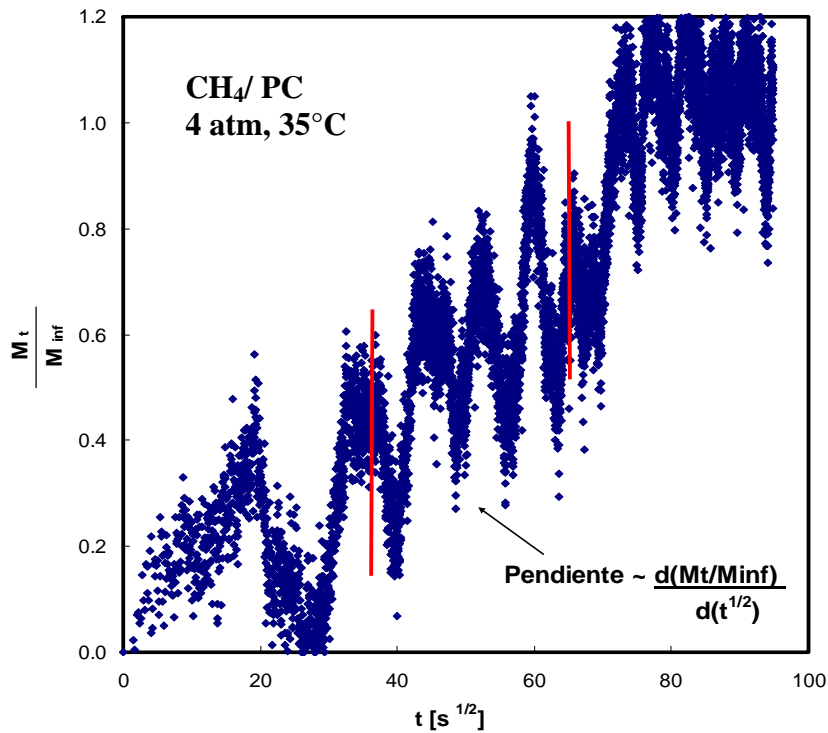


Parte a

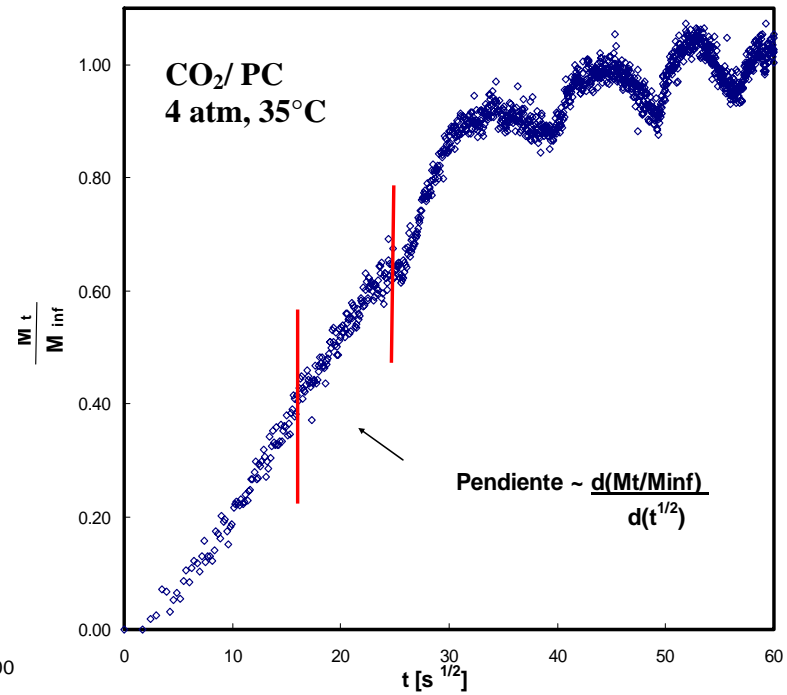


Parte b

Figura D3. Datos de decaimiento de presión de CH₄, parte a, y CO₂, parte b, en el V₂ de la celda de sorción, para PC a 4 atm de presión y 35°C.

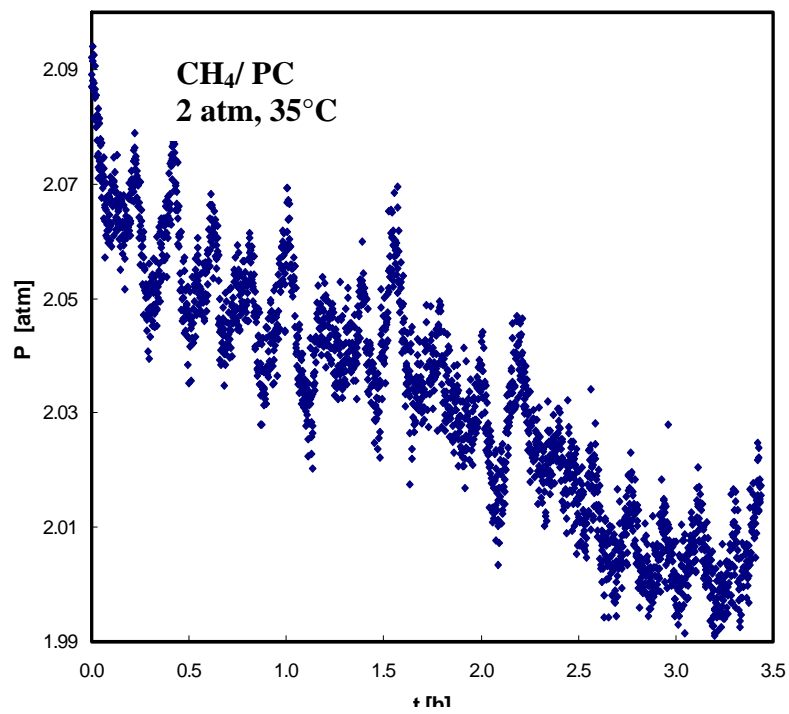


Parte a

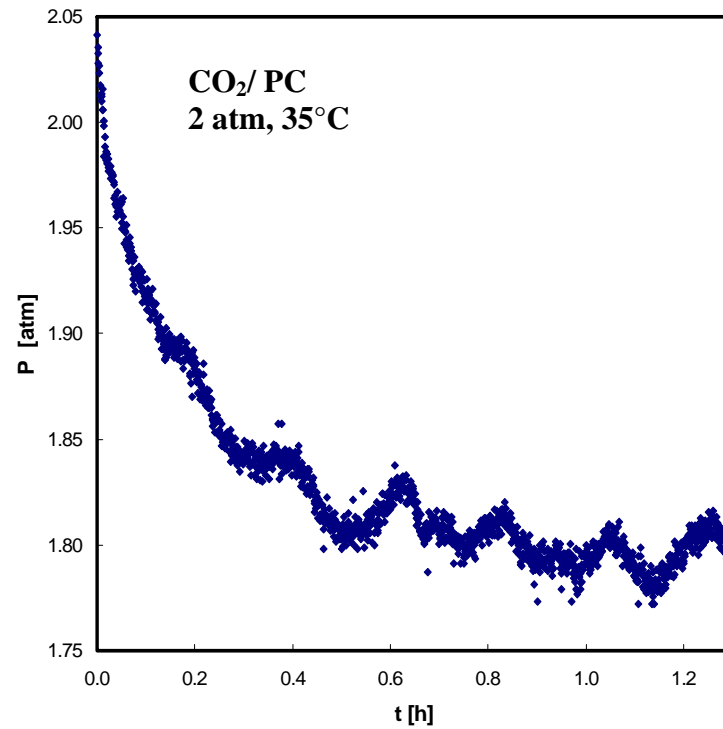


Parte b

Figura D4. Masa normalizada de gas CH₄, parte a, y CO₂, parte b, solubilizada por una membrana de PC a 4 atm de presión y 35°C. La sección acotada de la curva, indica el intervalo de tiempo en el cual se evaluó la pendiente para determinar el coeficiente de difusión.

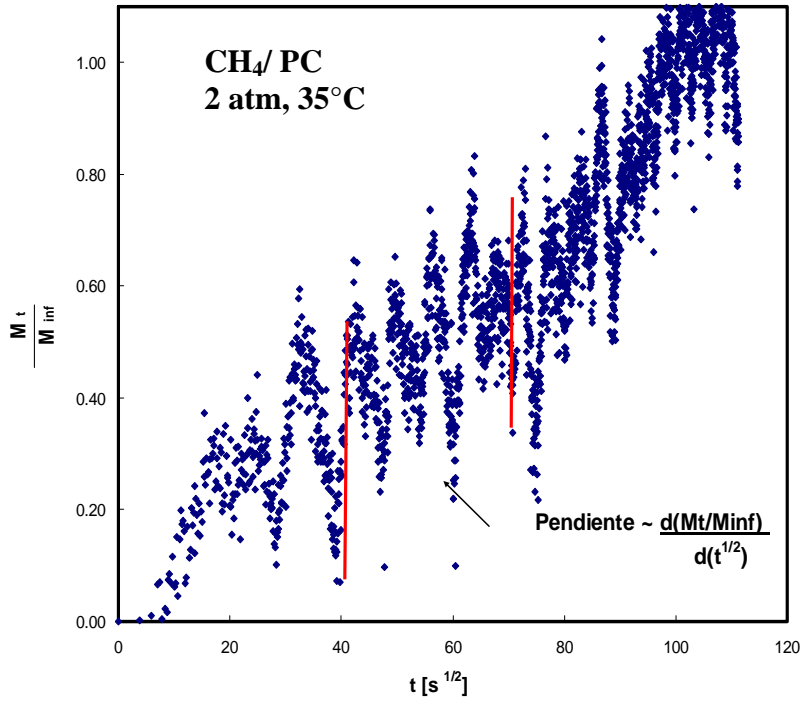


Parte a

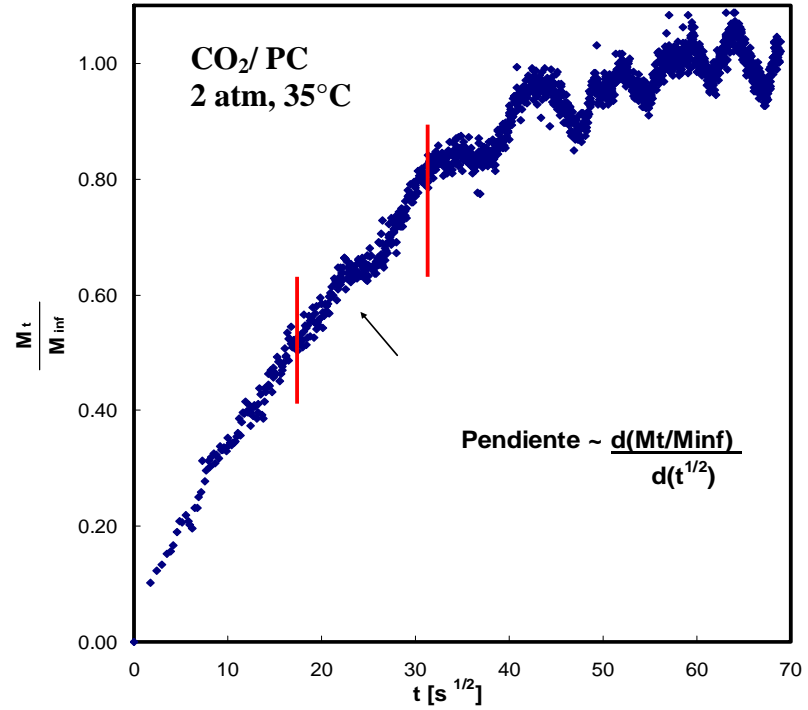


Parte b

Figura D5. Datos de decaimiento de presión de CH₄, parte a, y CO₂, parte b, en el V₂ de la celda de sorción, para PC a 2 atm de presión y 35°C.



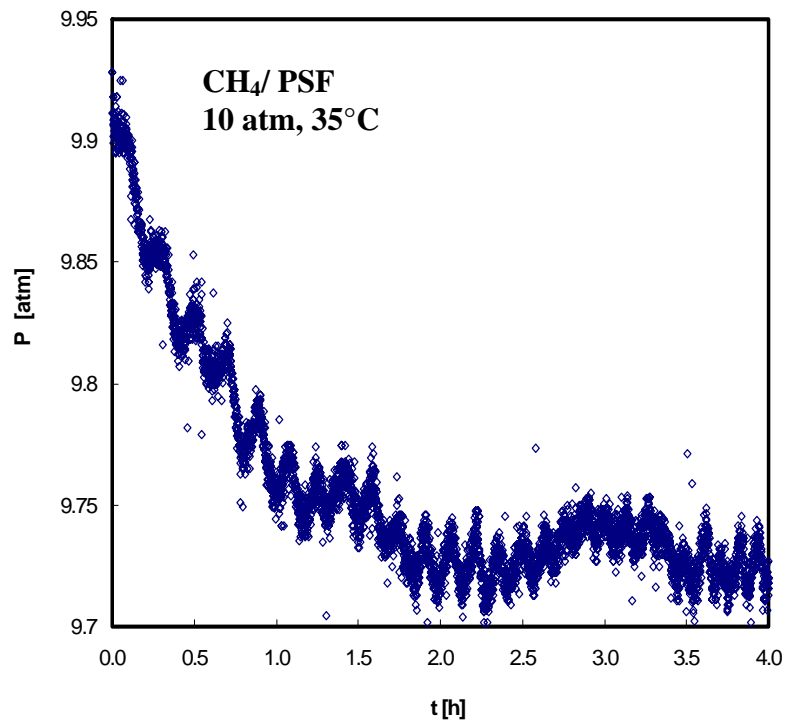
Parte a



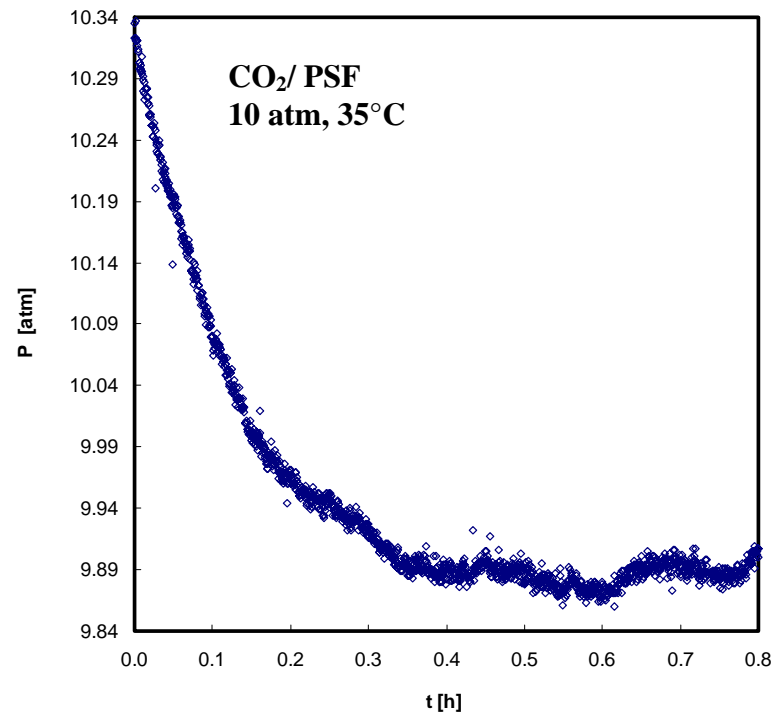
Parte b

Figura D6. Masa normalizada de gas CH₄, parte a, y CO₂, parte b, solubilizada por una membrana de PC a 2 atm de presión y 35°C. La sección acotada de la curva, indica el intervalo de tiempo en el cual se evaluó la pendiente para determinar el coeficiente de difusión.

Polisulfona

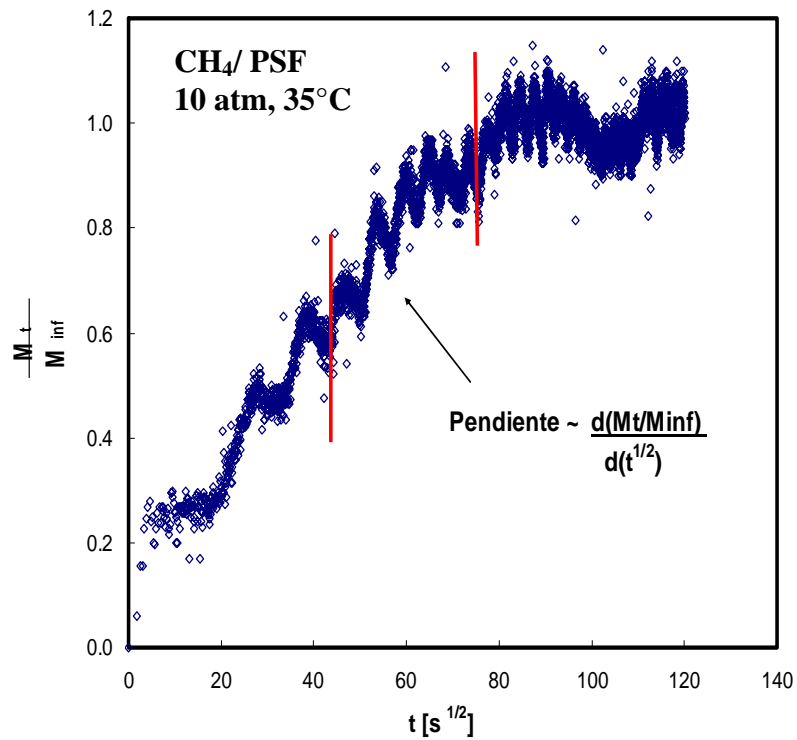


Parte a

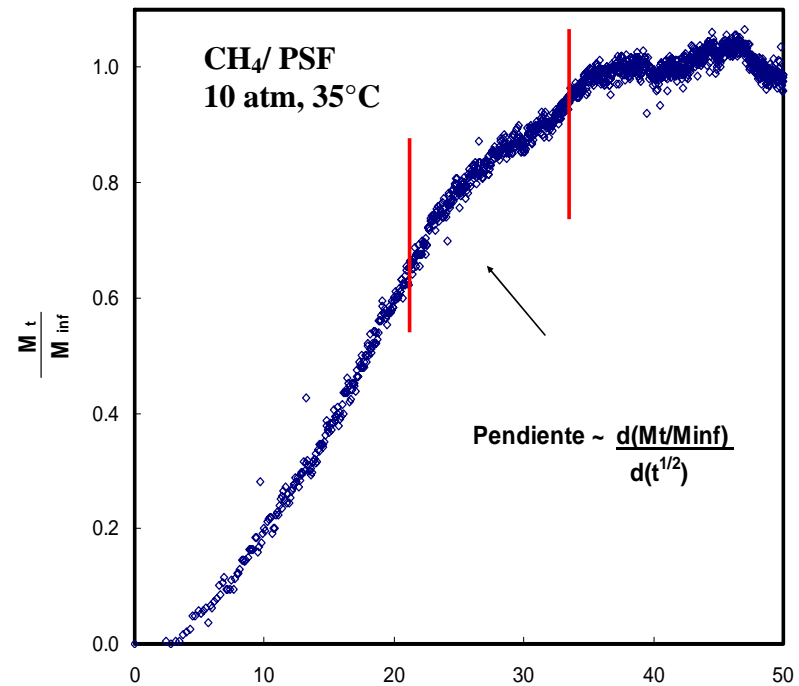


Parte b

Figura D7. Datos de decaimiento de presión de CH₄, parte a, y CO₂, parte b, en el V₂ de la celda de sorción, para PSF a 10 atm de presión y 35°C.

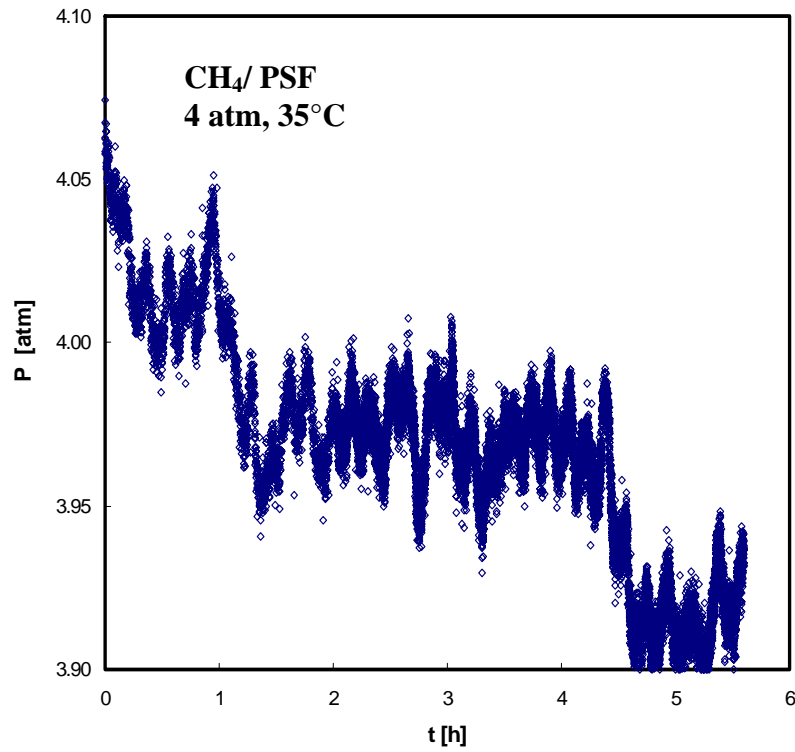


Parte a

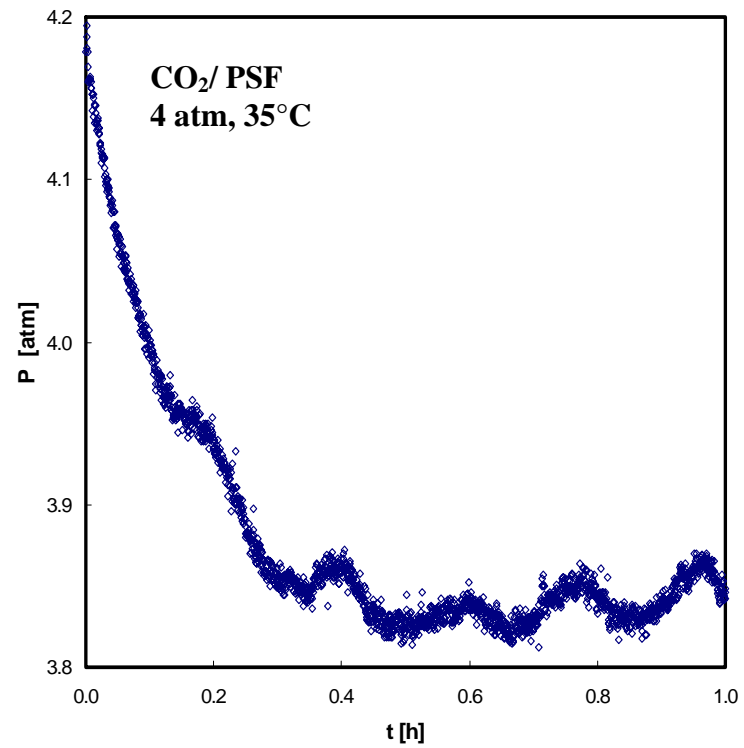


Parte b

Figura D8. Masa normalizada de gas CH₄, parte a, y CO₂, parte b, solubilizada por una membrana de PSF a 10 atm de presión y 35°C. La sección acotada de la curva, indica el intervalo de tiempo en el cual se evaluó la pendiente para determinar el coeficiente de difusión.

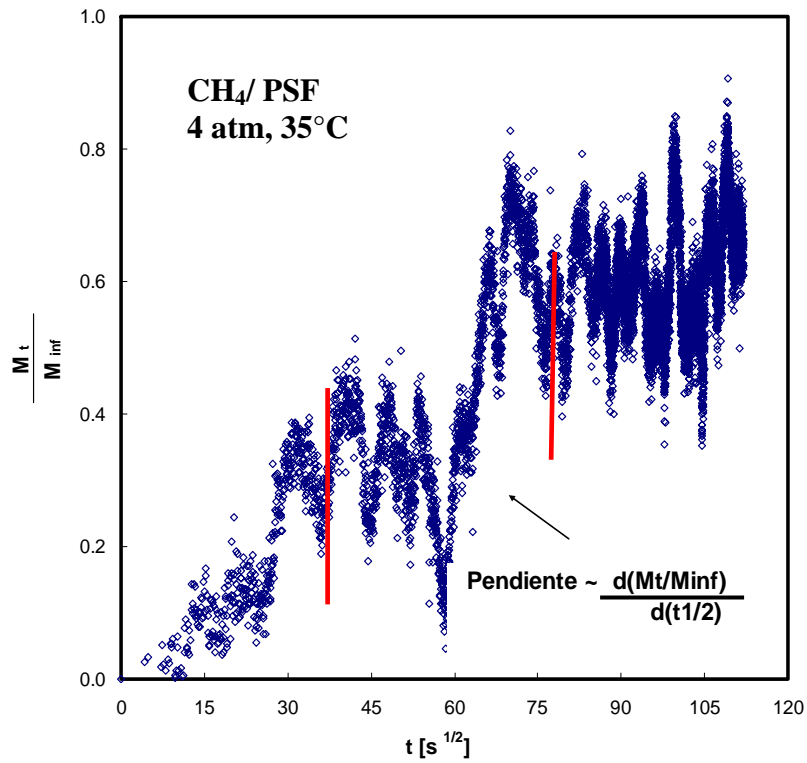


Parte a

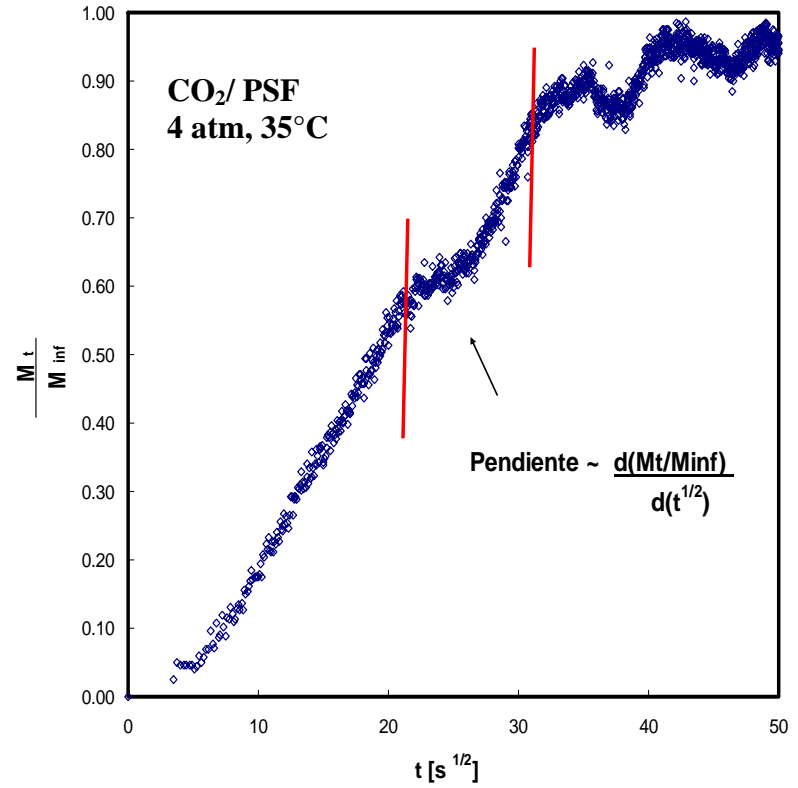


Parte b

Figura D9. Datos de decaimiento de presión de CH₄, parte a, y CO₂, parte b, en el V₂ de la celda de sorción, para PSF a 4 atm de presión y 35°C.

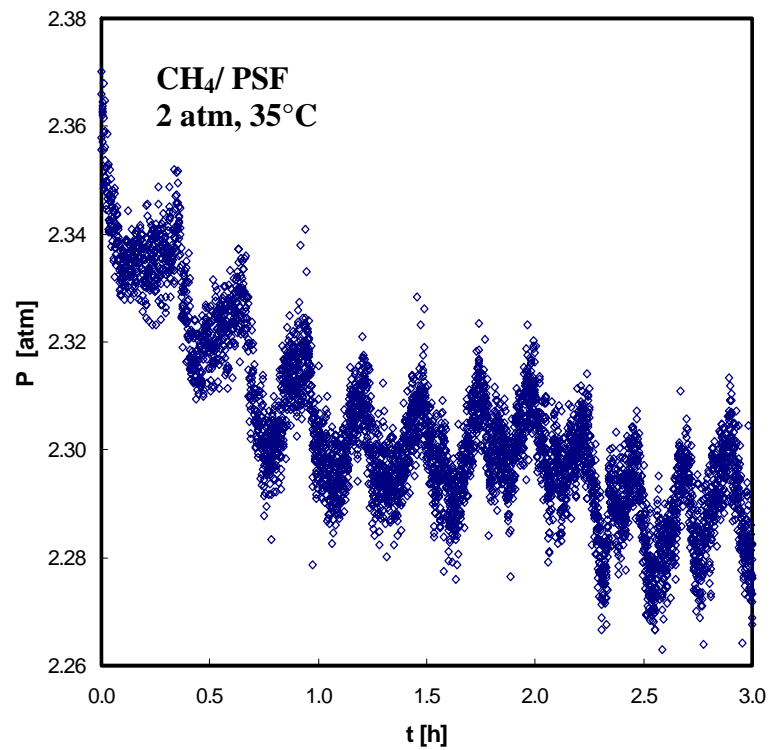


Parte a

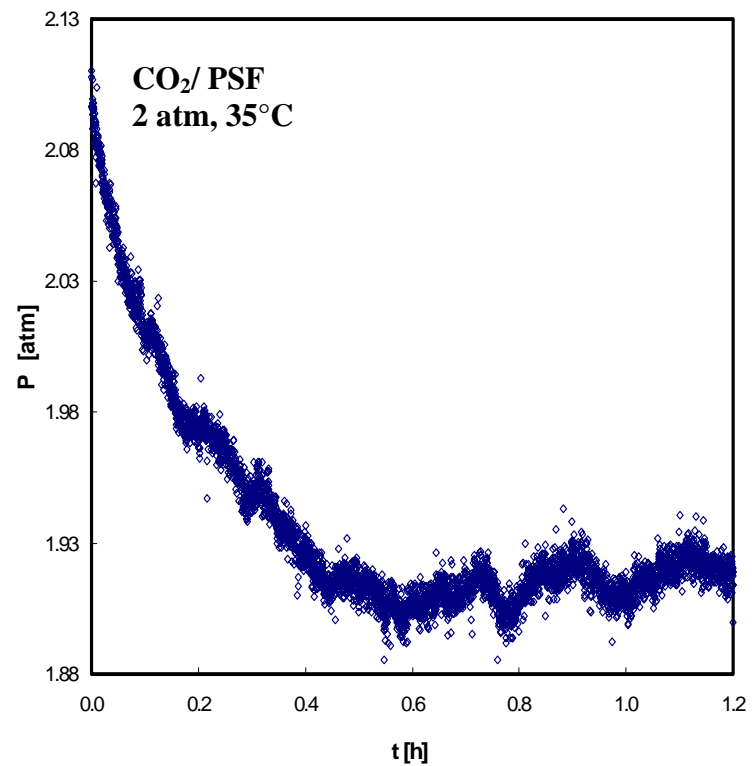


Parte b

Figura D10. Masa normalizada de gas CH₄, parte a, y CO₂, parte b, solubilizada por una membrana de PSF a 4 atm de presión y 35°C. La sección acotada de la curva, indica el intervalo de tiempo en el cual se evaluó la pendiente para determinar el coeficiente de difusión.

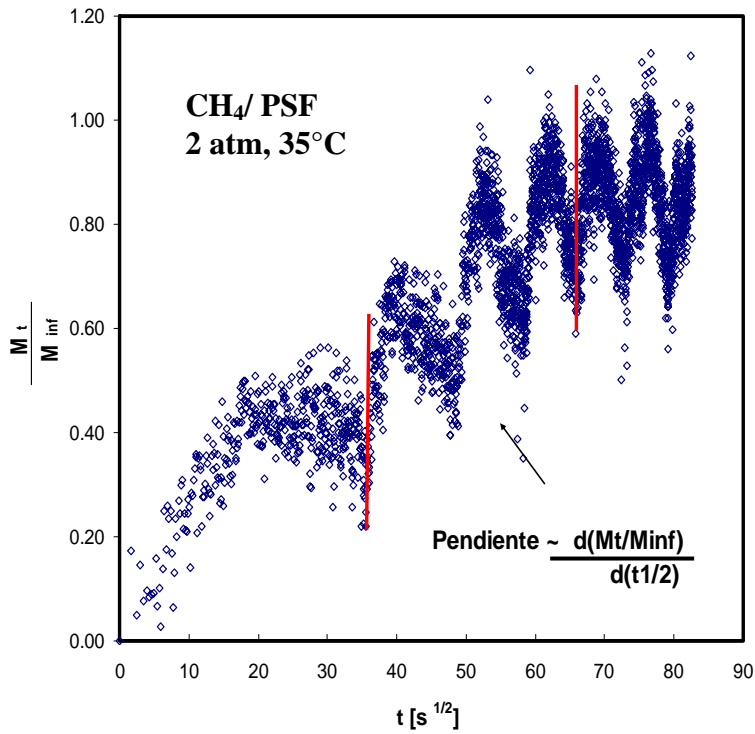


Parte a

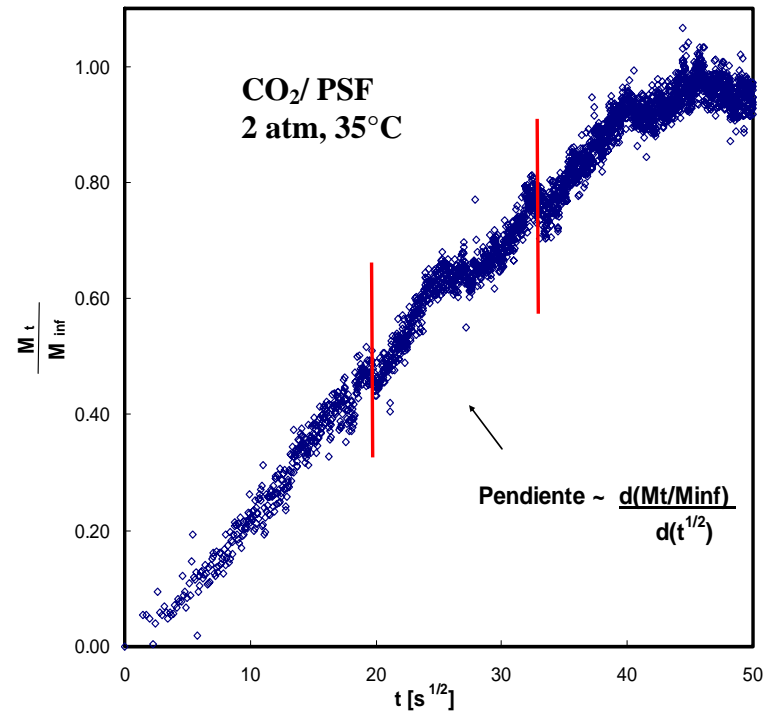


Parte b

Figura D11. Datos de decaimiento de presión de CH₄, parte a, y CO₂, parte b, en el V₂ de la celda de sorción, para PSF a 2 atm de presión y 35°C.



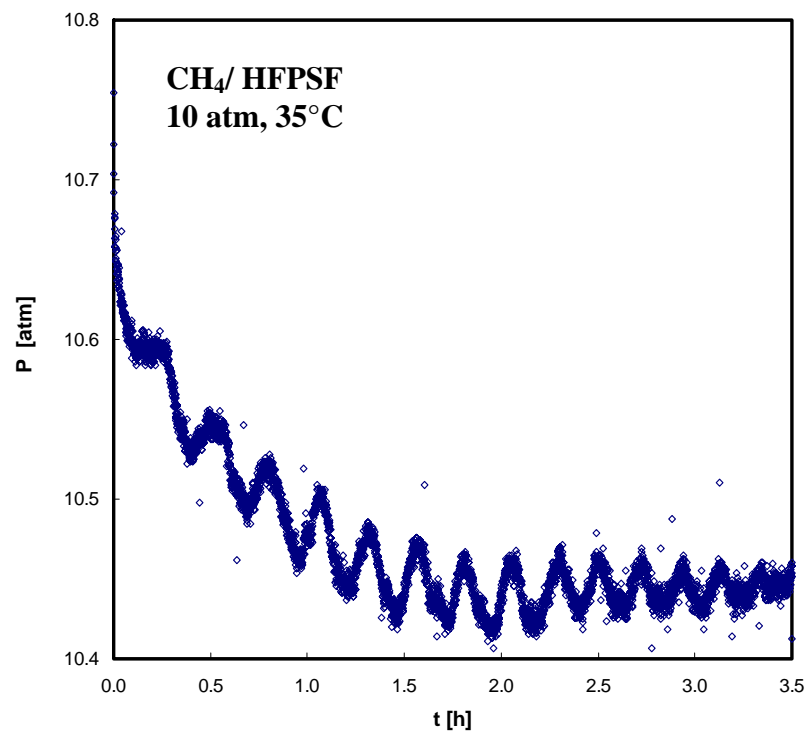
Parte a



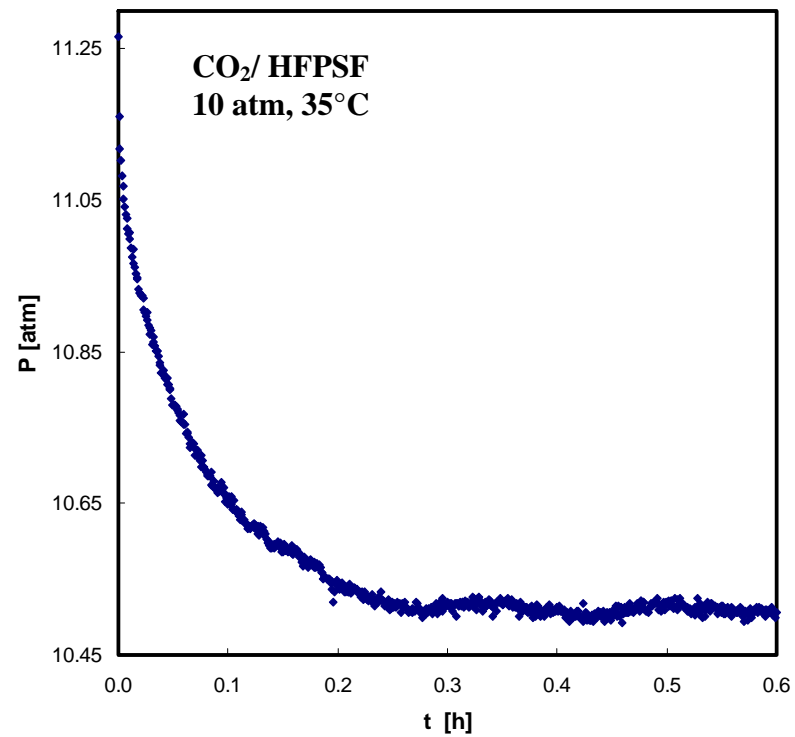
Parte b

Figura D12. Masa normalizada de gas CH₄, parte a, y CO₂, parte b, solubilizada por una membrana de PSF a 2 atm de presión y 35°C. La sección acotada de la curva, indica el intervalo de tiempo en el cual se evaluó la pendiente para determinar el coeficiente de difusión.

Hexafluoro – Polisulfona

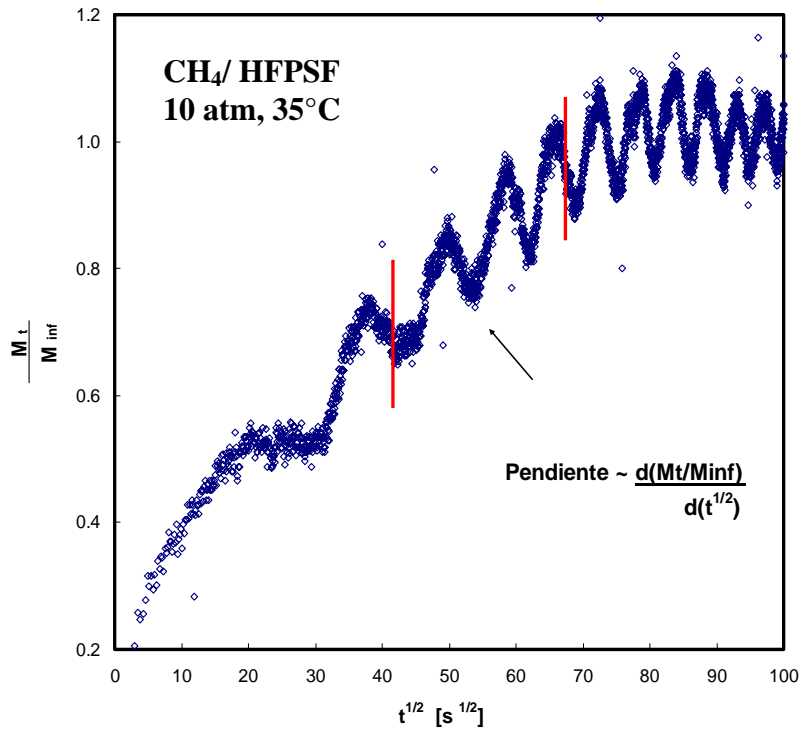


Parte a

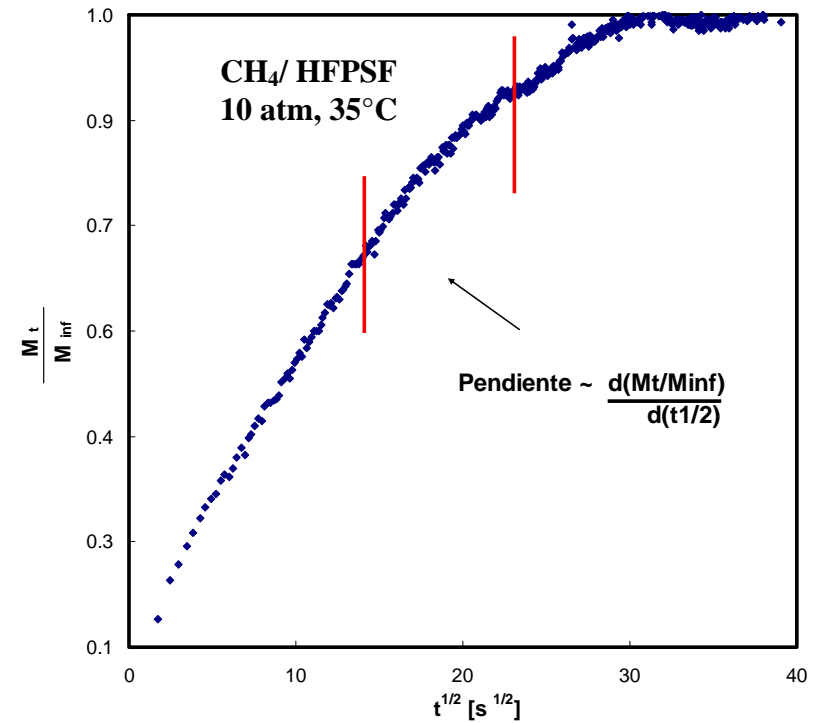


Parte b

Figura D13. Datos de decaimiento de presión de CH₄, parte a, y CO₂, parte b, en el V₂ de la celda de sorción, para HFPSF a 10 atm de presión y 35°C.

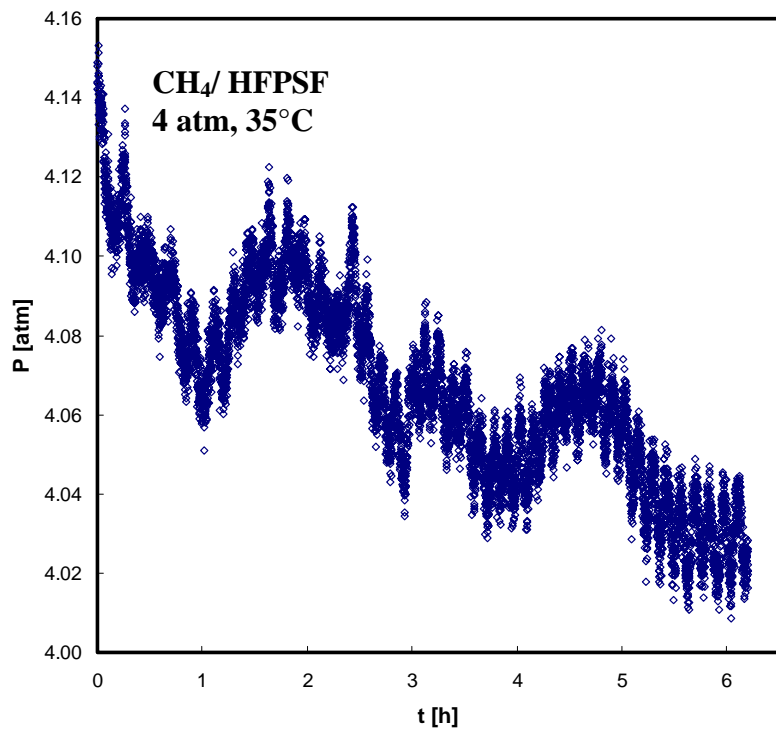


Parte a

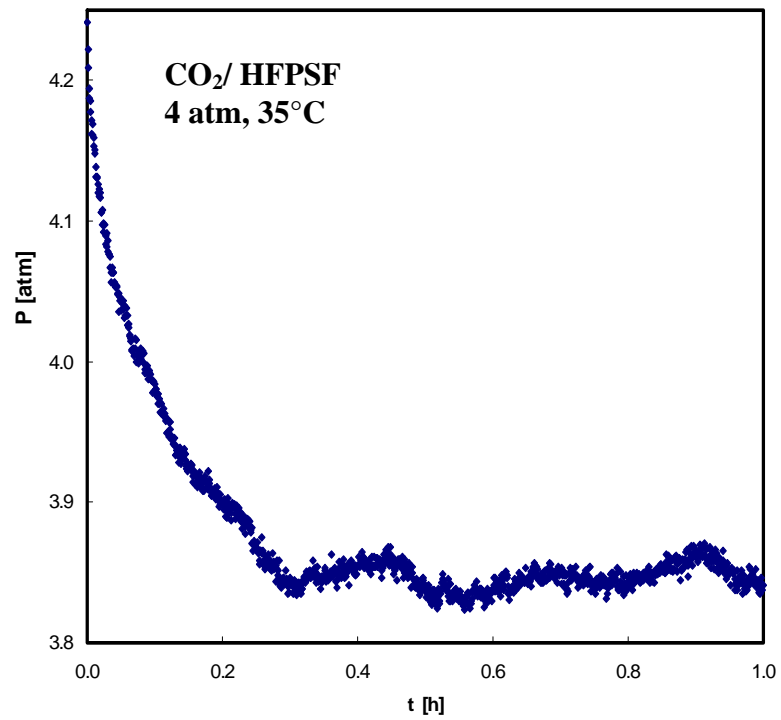


Parte b

Figura D14. Masa normalizada de gas CH₄, parte a, y CO₂, parte b, solubilizada por una membrana de HFPSF a 10 atm de presión y 35°C. La sección acotada de la curva, indica el intervalo de tiempo en el cual se evaluó la pendiente para determinar el coeficiente de difusión.

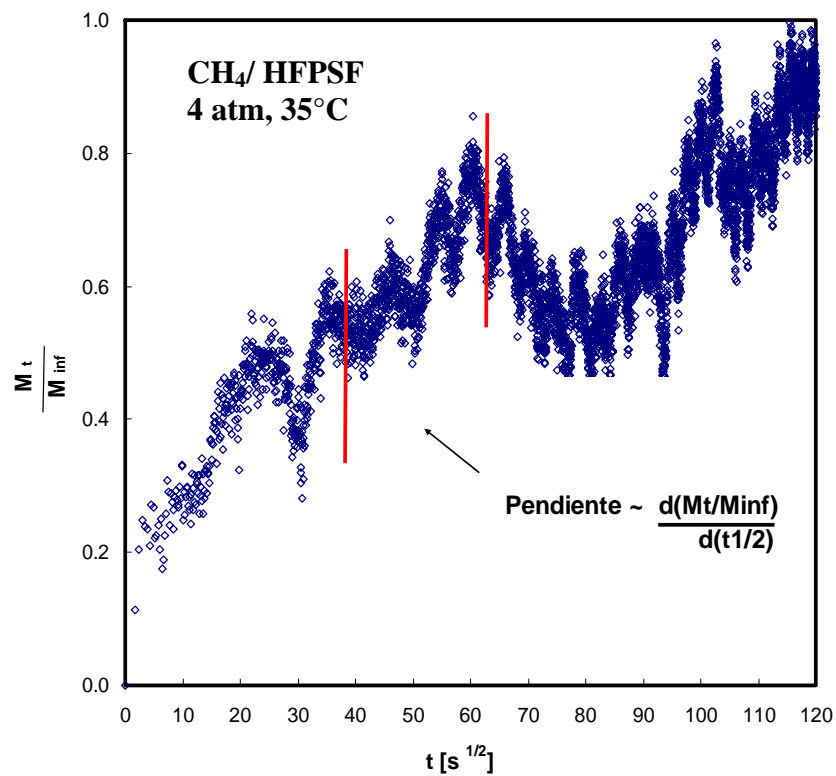


Parte a

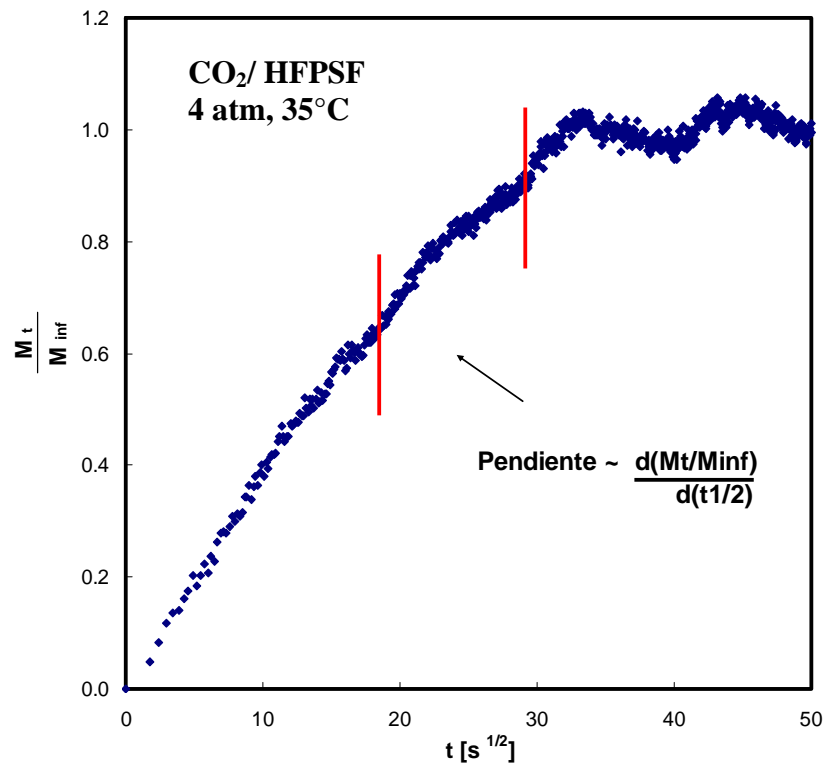


Parte b

Figura D15. Datos de decaimiento de presión de CH₄, parte a, y CO₂, parte b, en el V₂ de la celda de sorción, para HFPSF a 4 atm de presión y 35°C.

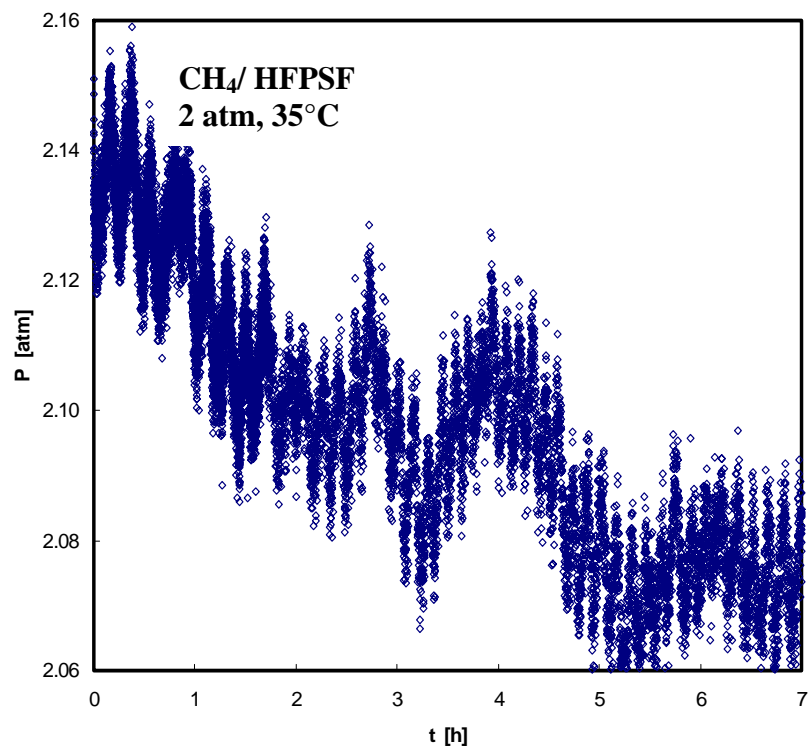


Parte a

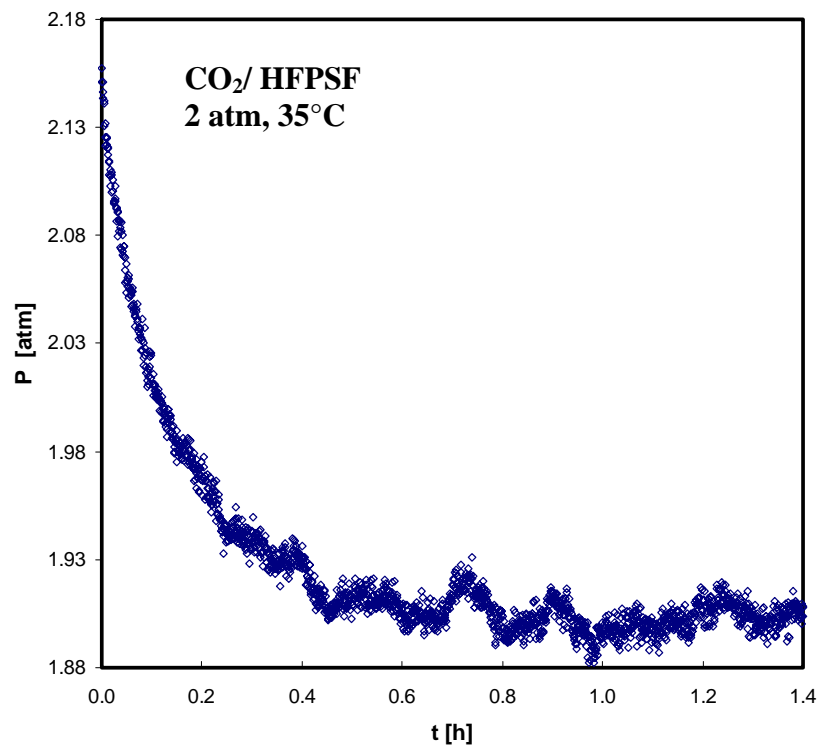


Parte b

Figura D16. Masa normalizada de gas CH₄, parte a, y CO₂, parte b, solubilizada por una membrana de HFPSF a 4 atm de presión y 35°C. La sección acotada de la curva, indica el intervalo de tiempo en el cual se evaluó la pendiente para determinar el coeficiente de difusión.

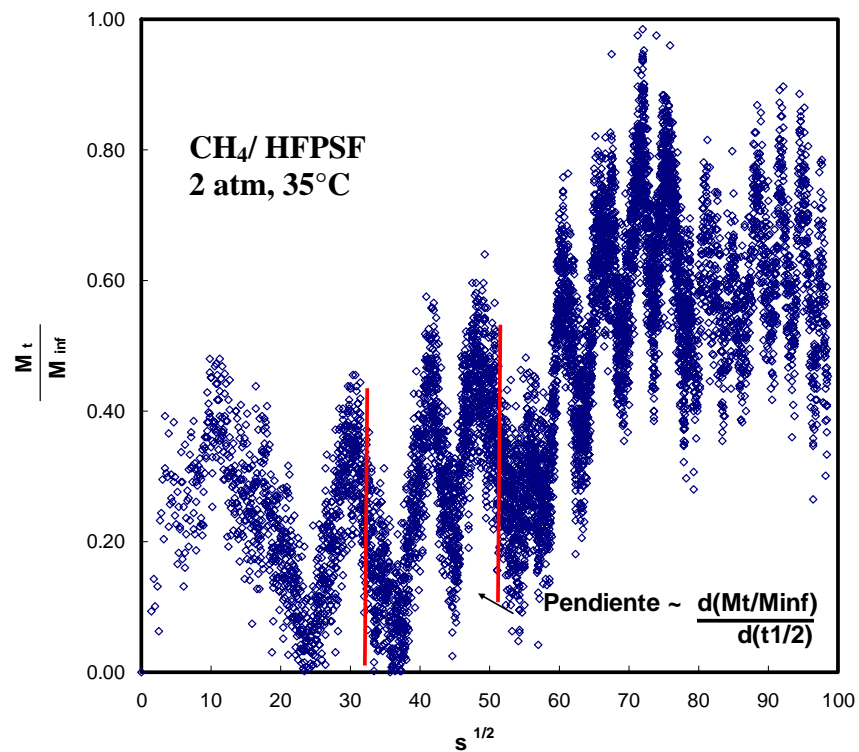


Parte a

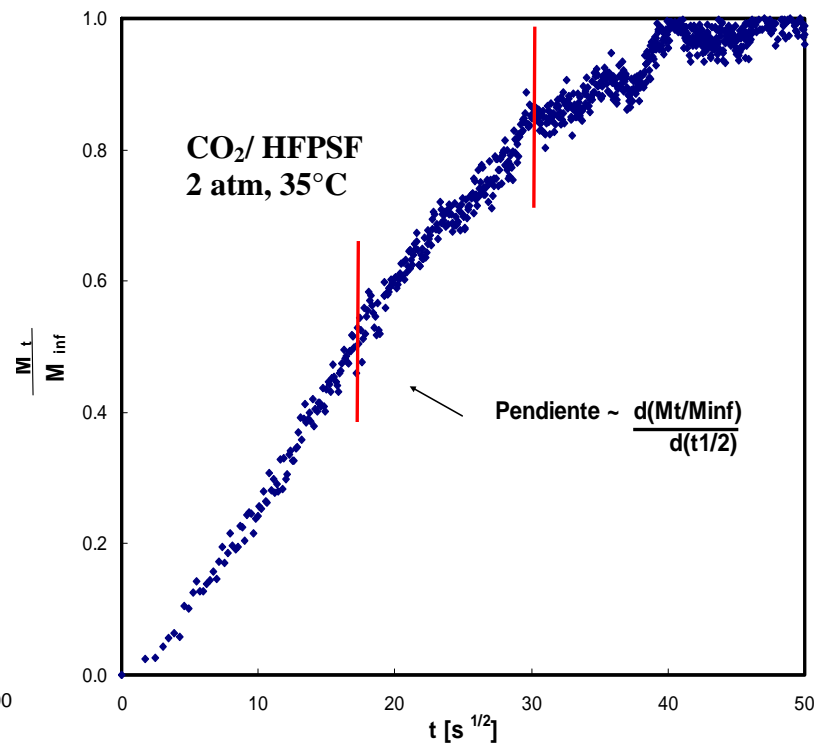


Parte b

Figura D17. Datos de decaimiento de presión de CH₄, parte a, y CO₂, parte b, en el V₂ de la celda de sorción, para HFPSF a 2 atm de presión y 35°C.



Parte a



Parte b

Figura D18. Masa normalizada de gas CH₄, parte a, y CO₂, parte b, solubilizada por una membrana de HFPSF a 2 atm de presión y 35°C. La sección acotada de la curva, indica el intervalo de tiempo en el cual se evaluó la pendiente para determinar el coeficiente de difusión.