

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

Saltillo, Coahuila a 8 de enero de 2021

**Coordinación de Posgrado
Presente**

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **KARLA FABIOLA RODRÍGUEZ RAMÍREZ** titulado Síntesis y caracterización de polibenzimidazoles alcoxi-sustituidos lateralmente para el desarrollo de membranas con potencial aplicación en separación de CO₂/CH₄, el cual fue presentado el día 18 de diciembre de 2020, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,



Dr. Héctor Iván Meléndez Ortiz
Presidente

Sinodales



Dr. Luciano Da Silva
Secretario



Dr. Roberto Benavides Cantú
Vocal

Vo. Bo. de los Asesores



Dra. Griselda Castruita de León



Dra. Odilia Pérez Camacho

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

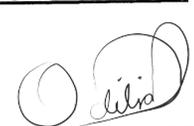
AUTOR: KARLA FABIOLA RODRÍGUEZ RAMÍREZ FIRMA 

TITULO: Síntesis y caracterización de polibenzimidazoles alcoxi-sustituidos lateralmente para el desarrollo de membranas con potencial aplicación en separación de CO₂/CH₄.

ASESORES: Dra. Griselda Castruita de León

FIRMA 

Dra. Odilia Pérez Camacho

FIRMA 

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 18 de Diciembre de 2020



Sello de la Institución

Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Síntesis y caracterización de polibenzimidazoles alcoxi-sustituidos
lateralmente para el desarrollo de membranas con potencial
aplicación en separación de CO₂/CH₄**

Presentada por:

KARLA FABIOLA RODRÍGUEZ RAMÍREZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dra. Griselda Castruita de León
Dra. Odilia Pérez Camacho

Saltillo, Coahuila. México.

Diciembre, 2020

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Síntesis y caracterización de polibenzimidazoles alcoxi-sustituidos
lateralmente para el desarrollo de membranas con potencial
aplicación en separación de CO₂/CH₄**

Presentada por:

KARLA FABIOLA RODRÍGUEZ RAMÍREZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dra. Griselda Castruita de León
Dra. Odilia Pérez Camacho

SINODALES



Dr. Héctor Iván Meléndez Ortiz
Presidente



Dr. Luciano Da Silva
Secretario



Dr. Roberto Benavides Cantú
Vocal

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 18 de diciembre de 2020



KARLA FABIOLA RODRÍGUEZ RAMÍREZ

Nombre y Firma

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de manera especial a mis asesoras la Dra. Griselda Castruita de León y la Dra. Odilia Pérez Camacho por la confianza, la dedicación, los conocimientos, la entrega y el apoyo que me brindaron.

A mis sinodales, el Dr. Héctor Iván Meléndez Ortiz, el Dr. Roberto Benavides Cantú y el Dr. Luciano da Silva, por su tiempo dedicado y la ayuda para la finalización de esta tesis.

Se agradece al personal del CIQA por el apoyo técnico y las facilidades brindadas para la realización de este trabajo, especialmente al Dr. Germán Alvarado Tenorio, Q.F.B. Bertha Puente Urbina, Lic. Maricela García Zamora, M.C. Antelmo Yasser Ruiz, M.C. Myrna Salinas Hernández, M.C. Lourdes Guillen, la Lic. Julieta Sánchez Salazar, al Dr. José Román Torres Lubián, la lic. Nancy Guadalupe Espinosa Pinales y la Q.F.B. Carmen Natividad Alvarado Canché.

Se agradece al Centro de Investigación en Química Aplicada por el apoyo brindado y las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo de tesis, se agradece así mismo al CONACYT por la beca de Maestría 718458 otorgada.

Al CONACYT por el apoyo otorgado a través del Proyecto 255743 del Fondo Sectorial de Investigación para la Educación-Ciencia Básica.

DEDICATORIA

A Dios por inspirarme y darme fuerza a lo largo del camino, quien con su bendición llena siempre mi vida, por su infinito amor y bondad.

A mis padres por guiarme siempre y ser un ejemplo a seguir día a día, por su amor incondicional, confianza y apoyo, así como por todas las oportunidades que me han dado. A mis hermanos, cuñado, sobrinas, y familia por su amor, compañía y risas, que son una bendición en mi vida y alegran cada momento.

A mis amigos por ser parte de mi vida y son unos hermanos para mí, por estar siempre ya sea escuchando llorando o riendo conmigo.

A mis maestros quienes depositaron su confianza en mí, me compartieron sus conocimientos y me inspiraron a lo largo del camino.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	10
ANTECEDENTES	11
1.1 Separación de gases	11
1.2 Membranas	15
1.2.1 Clasificación de membranas.....	16
1.2.2 Membranas inorgánicas.....	18
1.2.3 Membranas orgánicas.....	18
1.2.4 Membranas compuestas	20
1.3 Mecanismo de difusión de gases	20
1.3.1 Difusión Knudsen.....	21
1.3.2 Tamizado molecular	21
1.3.3 Solución-difusión	22
1.4 Parámetros de evaluación	22
1.5 Polibenzimidazoles	24
OBJETIVOS	30
Objetivo general	30
Objetivos específicos	30
HIPÓTESIS	31
METODOLOGÍA	32
1.6 Preparación de Polibenzimidazoles	32
1.6.1 Síntesis de los precursores 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno (1) y 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno (3)	33
1.6.2 Síntesis de los ácidos 2-(hexoxi)tereftálico (2) y 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico (4)	34

1.6.3	Preparación del Reactivo de Eaton.....	35
1.6.4	Síntesis de polibenzimidazoles.....	36
1.6.5	Caracterización de los materiales sintetizados	38
1.7	Preparación de membranas planas.....	40
2	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
2.1	Síntesis de monómeros.....	41
2.1.1	Síntesis del Ácido 2-(hexoxi)tereftálico.....	41
2.1.2	Síntesis del Ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico.....	47
2.2	Síntesis de polímeros y copolímeros al azar	52
2.2.1	PBI-AcHex	54
2.2.2	PBI-AcCic	57
2.2.3	CoPol.....	61
2.2.4	Viscosidad Inherente	65
2.2.5	Análisis termogravimétrico	66
2.3	Preparación de las membranas.....	68
	CONCLUSIONES.....	71
	BIBLIOGRAFÍA	74
	ANEXO	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Promedio global de concentraciones de gases de efecto invernadero	11
Figura 2. Esquema del proceso de absorción para la captura de CO ₂	13
Figura 3. Principio del proceso de separación de gases con membranas	14
Figura 4. Comparación de la tecnología de separación de gases por membranas.....	14
Figura 5. Membrana para separación.	15
Figura 6. Bases de la ciencia y la tecnología modernas de la membrana.....	16
Figura 7. Clasificación de membranas	17
Figura 8. Mecanismos de permeación de un gas a través de una membrana	21
Figura 9. Estructura molecular general del PBI.	25
Figura 10. Estructura del poli[2,2',-m-(fenileno)-5,5'-bibenzimidazol].....	25
Figura 11. Mecanismo de reacción para la formación del grupo benzimidazol en la síntesis de PBI.....	26
Figura 12. Descripción general de las etapas de la metodología experimental.....	32
Figura 13. Esquema de la síntesis de (a) Ácido 2-(hexoxi)tereftálico y (b) Ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico.	33
Figura 14. Esquema del reactivo de Eaton	36
Figura 15. Esquema general de síntesis de polímeros de tipo benzimidazol.	36
Figura 16. Esquema general de síntesis del copolímero de tipo benzimidazol.	37
Figura 17. Esquema general de la síntesis del ácido 2-(hexoxi)tereftálico a partir del 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno.	41
Figura 18. Espectros de RMN de ¹ H del 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno (a) y ácido 2-(hexoxi)tereftálico (b) en DMSO-D ₆	43
Figura 19. Espectros de RMN de ¹³ C del 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno (a) y ácido 2-(hexoxi)tereftálico (b) en DMSO-D ₆	44
Figura 20. Espectros de FTIR-ATR del 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno (a) y ácido 2-(hexoxi)tereftálico (b).....	46
Figura 21. Esquema general de la síntesis del ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico a partir del 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno.	47

Figura 22. Espectros de RMN de ^1H del 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno (a) y ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico (b) en DMSO- D_6	48
Figura 23. Espectros de RMN de ^{13}C del 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno (a) y ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico (b) en DMSO- D_6	50
Figura 24. Espectros de FTIR-ATR de 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno (a) y ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico (b).....	51
Figura 25. Síntesis de polibenzimidazol a partir de 3,3´diaminobencidina y Ácido 2-(hexoxi)tereftálico (PBI-AcHex).....	54
Figura 26. Espectros de RMN de ^1H de los PBI-AcHex en DMSO- D_6	55
Figura 27. Espectros de FTIR-ATR de los PBI-AcHex.....	56
Figura 28. Síntesis de polibenzimidazol a partir de 3,3´diaminobencidina y Ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico (PBI-AcCic).....	58
Figura 29. Espectros de RMN de ^1H del PBI-AcCic en DMSO- D_6	58
Figura 30. Espectro de FTIR-ATR del PBI-AcCic.....	60
Figura 31. Síntesis de copolibenzimidazol al azar partir de 3,3´diaminobencidina, Ácido 2-(hexoxi)tereftálico y Ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico (CoPol).....	61
Figura 32. Espectros de RMN de ^1H del copolímero de PBI en DMSO- D_6	62
Figura 33. Espectro de FTIR-ATR del copolímero de PBI.....	64
Figura 34. Termograma de los PBIs sintetizados (PBI-AcHex, PBI-AcCic y Copol).....	67
Figura 35. Membranas densas a partir del PBI-AcHex-01 (a), PBI-AcHex-02 (b), PBI-AcCic-01 (c), CoPol-01 (d) y CoPol-02 (e).....	69
Figura 36. Mecanismo de reacción para la síntesis del precursor 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno.....	82
Figura 37. Mecanismo de reacción para la síntesis del precursor 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno.....	82
Figura 38. Espectro integrado de RMN de ^1H para el precursor 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno.....	83
Figura 39. Espectro integrado de RMN de ^1H para el Ácido 2-(hexoxi)tereftálico.....	84
Figura 40. Espectro integrado de RMN de ^1H para el precursor 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno.....	85

Figura 41. Espectro integrado de RMN de ^1H para el ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico. .	86
Figura 42. Espectro integrado de RMN de ^1H para el PBI-AcHex-01.....	87
Figura 43. Espectro integrado de RMN de ^1H para el PBI-AcHex-02.....	88
Figura 44. Espectro integrado de RMN de ^1H para el PBI-AcCic.	89
Figura 45. Espectro integrado de RMN de ^1H para el CoPol-01.	90
Figura 46. Espectro integrado de RMN de ^1H para el CoPol-02.....	91

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Polibenzimidazoles sintetizados.....	53
Tabla 2. Valores de viscosidad inherente en NMP de los PBI sintetizados.	65

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIACIONES

Símbolos

P: Permeabilidad

T: Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

α : Selectividad

Abreviaciones

DMAc: N, N-dimetilacetamida

NMP: N-metil-2-pirrolidona

DMF: N, N-dimetilformamida

DMSO-d: Dimetilsulfóxido-D

PBI: Polibenzimidazol

DAB: 3,3-diaminobencidina

RE: Reactivo de Eaton

RESUMEN

La emisión de gases de efecto invernadero produce gran efecto en el cambio climático, siendo el dióxido de carbono el gas más abundante procedente de la combustión de combustibles fósiles y procesos industriales, en los cuales la tecnología de separación de gases mediante membranas tiene grandes ventajas, implicando un gran interés industrial. Los polímeros orgánicos son de los más utilizados en membranas para separación de gases. Los polibenzimidazoles son polímeros heterocíclicos con buenas propiedades químicas y térmicas, que muestran un alto potencial para ser utilizados como membranas en procesos de separación de gases con membranas. Debido a esto, en este trabajo se sintetizaron una serie de polibenzimidazoles funcionalizados con grupos alcoxi laterales flexibles y voluminosos a partir de la 3,3-diaminobencidina y dos diferentes ácidos dicarboxílicos, mediante una reacción de policondensación utilizando como disolvente el Reactivo de Eaton a 140°C. Así mismo se llevó a cabo la copolimerización al azar con la 3,3-diaminobencidina y ambos monómeros ácidos en relación 50:50. Ambos ácidos dicarboxílicos se sintetizaron a partir de la reacción de Williamson, siendo utilizados por primera vez en la obtención de polímeros y copolímeros de benzimidazol. La caracterización química de los polibenzimidazoles y sus propiedades térmicas, con temperaturas de inicio de descomposición cercana a 250°C, demuestran su potencial aplicación como membranas en separación de gases. Para los nuevos PBI y sus copolímeros también se realizaron estudios de viscosidad inherente donde se obtuvieron viscosidades que variaron en un rango de 0.76-1.96 dL/g, los cuales son favorables para la formación de las membranas. Por último, se realizó el estudio de la capacidad de formación de membrana por casting de los PBI sintetizados, teniendo como resultado la formación de películas con todos los polímeros sintetizados, sin embargo, no fue posible llevar a cabo la evaluación de sus propiedades de permeación de gases, lo cual se considera para trabajo a futuro.

ABSTRACT

The emission of greenhouse gases produces a large effect on climate change, where carbon dioxide is the most abundant gas from the combustion of fossil fuels and industrial processes, in which the technology of gas separation by membranes has many advantages for the process, implying a great industrial interest. Organic polymers are the most used in membranes for gas separations. Polybenzimidazoles are heterocyclic polymers with good chemical and thermal properties, they show high potential to be used as membranes in gas separation processes. In this work, a series of polybenzimidazoles functionalized with flexible and bulky lateral alkoxy groups, were synthesized from 3,3 diaminobenzidine and two different dicarboxylic acids through a polycondensation reaction using Eaton's Reagent as a solvent at 140 °C. Likewise, random copolymerization of 3,3 diaminobenzidine and both acidic compounds was carried out in a 50:50 ratio. Both dicarboxylic acids were synthesized from the Williamson reaction, being used for the first time in obtaining polymers and copolymers of benzimidazole. The chemical characterization of polybenzimidazoles and their thermal properties, with decomposition initiation temperatures close to 250 ° C, demonstrate their potential application as membranes in gas separation. Inherent viscosity studies were also carried out for the new PBIs and their copolymers, where viscosities in a range of 0.76-1.96 dL/g were obtained, which are favorable for the formation of membranes. Finally, the study of the membrane formation capacity by casting of the synthesized PBI was carried out, resulting in the formation of rigid and brittle films with all the synthesized polymers, therefore, it was not possible to carry out the evaluation of their gas permeation properties, which is considered as future work.

INTRODUCCIÓN

La concentración de dióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera se ha incrementado significativamente en el último siglo. Entre los principales gases de efecto invernadero (GEI) de fuentes antropógenas se encuentran el dióxido de carbono (54.7%), metano (30%), otros gases (9.8%), óxido nitroso (4.9%), y gases fluorados (0.6%), siendo el CO_2 el más abundante procedente de la ignición de combustibles fósiles en procesos industriales.¹ Dado el efecto significativo de la emisión de GEI en el cambio climático y el calentamiento global, en los últimos años, la tecnología de separación de gases mediante membranas se ha convertido en una de las tecnologías emergentes más sustentables debido a sus ventajas distintivas sobre las técnicas convencionales (principalmente la absorción por aminas).² Éste rápido crecimiento en el campo de separación de gases mediante membranas, se debe al fácil escalamiento y bajos requerimientos de energía en los procesos, implicando así un alto interés industrial. Es bien conocido que se pueden utilizar materiales poliméricos para la fabricación de membranas no obstante éstos deben mostrar buenas propiedades térmicas y mecánicas para su utilización durante los procesos a altas temperaturas y altas presiones, por lo que se han buscado polímeros que cumplan con estas características y además muestren buenas propiedades de permeación. Los polibenzimidazoles (PBI) tienen una excelente estabilidad térmica lo cual los convierte en una buena alternativa para su uso como membranas en la separación de gases, sin embargo, debido a su estructura rígida de anillos aromáticos y grupos imidazoles fusionados, algunos PBI presentan alta cristalinidad, lo cual dificulta su solubilidad en disolventes orgánicos, necesario para la preparación de películas, limitando su aplicación.

Por lo anterior, en este trabajo se realizó la síntesis de monómeros portadores de grupos funcionales flexibles y voluminosos para la obtención de polibenzimidazoles y copolibenzimidazoles con buenas propiedades térmicas, químicas y solubles en disolventes orgánicos, así como el estudio de su capacidad de formación de membranas con potencial aplicación en la separación de mezclas de gases.

ANTECEDENTES

1.1 Separación de gases

Desde 1970 se tienen registros que alrededor del 78% del aumento total de emisiones de GEI provienen del CO₂ procedente del uso de combustibles fósiles y de procesos industriales. El CO₂ es un gas de efecto invernadero cuya presencia en la atmósfera a altas concentraciones se encuentra relacionada con el calentamiento global, y juega un papel importante en el aumento promedio de las temperaturas globales que se esperan sean aproximadamente desde 1.1°C a 6.4°C para el año 2100.³ De acuerdo al Informe del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC), por sus siglas en inglés, es probable que el aumento de la temperatura media global en la superficie terrestre al final del siglo XXI respecto de 1986-2005 sea de 0.3 °C a 1.7 °C bajo un escenario de mitigación estricto respecto a las emisiones de contaminantes atmosféricos; pero de 2.6 °C a 4.8 °C con un nivel muy alto de emisiones de gases de efecto invernadero, teniendo un rango de 2.5°C a 7.8°C debido a la incertidumbre climática. En la figura 1 se muestra un gráfico del aumento de las concentraciones atmosféricas de los gases de efecto invernadero desde 1850.

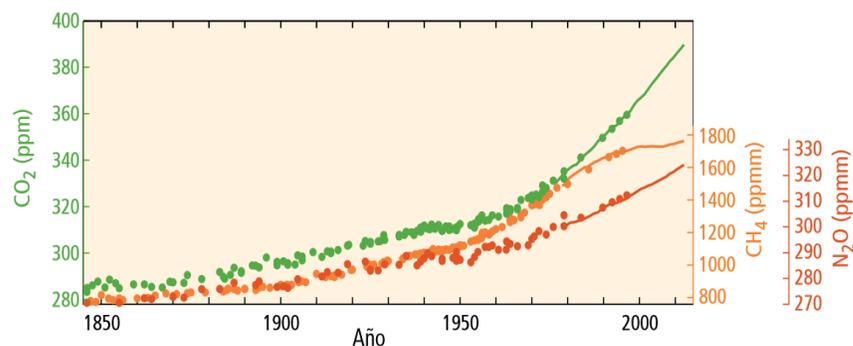


Figura 1. Promedio global de concentraciones de gases de efecto invernadero. Concentraciones atmosféricas de los gases de efecto invernadero dióxido de carbono (CO₂, verde), metano (CH₄, naranja), y óxido nitroso (N₂O, rojo).⁴

Para limitar el calentamiento total provocado por el hombre a menos de 2°C respecto del período 1861-1880, con una probabilidad mayor del 66%, sería necesario limitar las emisiones acumuladas de CO₂ procedentes de las diversas fuentes antropógenas desde 1870 a unas 2,900 gigatoneladas de dióxido de carbono (GtCO₂), sin embargo hasta 2011 ya se habían emitido unas 1,900 GtCO₂.⁴ Dentro de los principales emisores de CO₂ se encuentran los sectores energéticos y las industrias siderúrgicas y de cemento. Además, las refinerías también han sido marcadas como enormes sectores emisores de CO₂, con una contribución de alrededor del 4% de las emisiones globales de este gas, ocupando el tercer lugar entre los productores estacionarios de CO₂.⁵

Por otra parte, el CO₂ también se encuentra comúnmente en corrientes de gas natural, biogas de la digestión anaeróbica, gases de combustión de combustibles fósiles y como producto de la gasificación del carbón. El metano (CH₄) es el mayor componente en el gas natural, con una contribución del 75% al 90% del total, sin embargo este también contiene cantidades significativas de etano, propano y butano (1%-3%), y otros hidrocarburos, además la presencia de dióxido de carbono y otros gases ácidos como el ácido sulfhídrico (H₂S) reducen la capacidad calorífica y hacen que las corrientes de gas se vuelvan ácidas y corrosivas, reduciendo las posibilidades de compresión del gas y el transporte dentro de los sistemas.⁶ A pesar de que la composición del gas varía, existen especificaciones para el gas que es entregado en las tuberías, por lo que todo el gas natural requiere un tratamiento, siendo así el procesamiento de gas natural la mayor aplicación de separación a nivel industrial.

El consumo en México de gas natural es de ~89 billones de metros cúbicos (bcm) al año, durante el 2018 se reportó un consumo mundial de 3848.9 bcm, por lo que aunado también al interés de remover el CO₂ de las corrientes de flujo industriales para obtener un mayor contenido energético y además de las implicaciones de CO₂ en el cambio climático se ha impulsado el desarrollo de los procesos de separación del dióxido de carbono.^{6,7,8} La tecnología más utilizada para su separación es por absorción química (figura 2) en donde se utiliza tradicionalmente el disolvente monoetanolamina (MEA) en solución acuosa.⁹ Las aminas son compuestos orgánicos derivados de amoníaco (NH₃) donde uno o más átomos de hidrógeno se han sustituido con un grupo alquilo o aromático. El grupo funcional (-NH₂) de la molécula de amina proporciona una

base débil que puede reaccionar con los gases ácidos, ocurriendo el mecanismo de absorción del CO_2 .¹⁰ En el proceso de captura de CO_2 con MEA, los gases de combustión entran en contacto con una solución de MEA en el absorbedor, la MEA absorbe selectivamente el CO_2 y posteriormente se envía a un separador. En el separador, la solución de MEA rica en CO_2 se calienta para liberar CO_2 casi puro y la solución recuperada de MEA se recicla al absorbedor.¹¹ Los costos de capital y mantenimiento de este proceso son altos, el funcionamiento de las plantas es complejo y por lo general requiere supervisión de tiempo completo. Entre las principales desventajas del uso de aminas es un alto requerimiento de energía, en particular debido al paso de recuperación, que aunado con la corrosión y toxicidad, provoca que el sistema de absorción global sea eficiente pero con una alta demanda energética y la generación de sustancias químicas contaminantes.^{9,12}

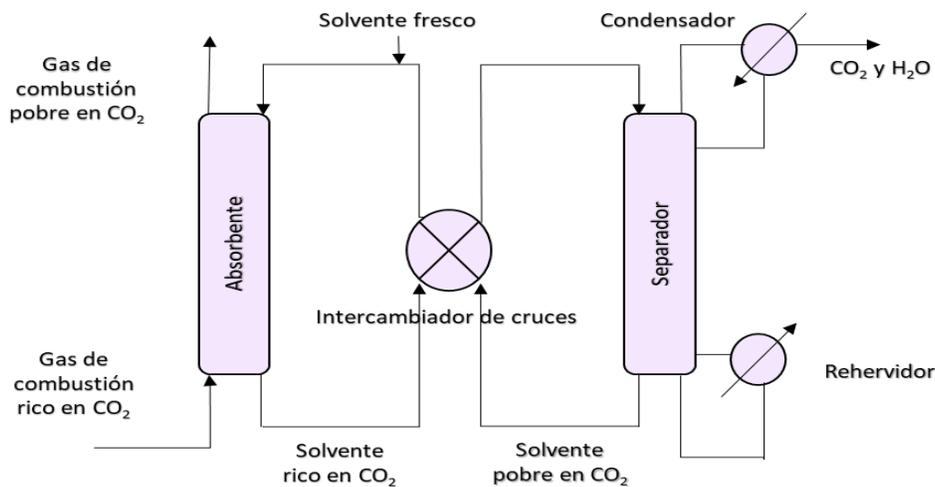


Figura 2. Esquema del proceso de absorción para la captura de CO_2 .¹³

Una estrategia prometedora para eliminar la mayor parte del dióxido de carbono y una alternativa de bajo costo en las plantas de amina, son las combinaciones de sistemas de membrana.¹² Las cuales están empaquetadas en módulos, donde la corriente suministrada al módulo de membrana se divide en la corriente permeada y retenida. El permeado es la parte de la corriente de alimentación, que penetró a través de la membrana, mientras que la parte del flujo de alimentación que permaneció antes de la membrana se llama retenido (figura 3).¹⁴

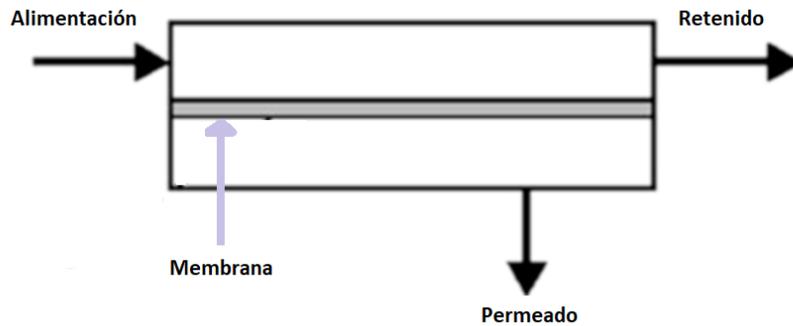


Figura 3. Principio del proceso de separación de gases con membranas.¹⁵

Desde 1960 se han usado exitosamente membranas sintéticas para la separación de gases debido a la facilidad de combinar los procesos de membranas con otros de separación.

La relativa facilidad de tratar volúmenes diferentes, sin variaciones significativas del equipamiento requerido para la separación, así como una disminución de costos de energía de hasta un 30% dado que no implican un cambio de fase, son algunas de las ventajas que ofrece la tecnología de separación de gases con membranas (figura 4).

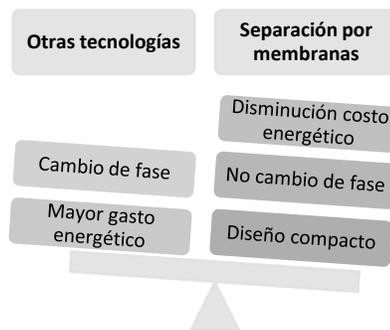


Figura 4. Comparación de la tecnología de separación de gases por membranas.

Dentro de las ventajas más interesantes de las membranas se encuentra la posibilidad de diseñar materiales y procesos para una aplicación concreta teniendo en cuenta la amplia variedad de materias primas y configuraciones disponibles, además funcionan sin la adición de productos químicos y su operación es relativamente más simple.^{16,17,18} Son ideales para aplicaciones en

espacios reducidos, como plataformas en altamar y en aquellas donde se requiere traslado como a bordo de aeronaves y en contenedores refrigerados, debido a su diseño compacto de tamaño reducido.¹⁹

1.2 Membranas

Una membrana (figura 5) se puede definir como una barrera semipermeable selectiva entre dos fases, que permite pasar ciertos compuestos en diferentes proporciones. La membrana puede ser un sólido, un líquido, o un gel, y las fases a separar pueden ser líquido, gas o vapor.^{20,21}

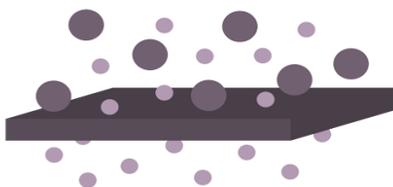


Figura 5. Membrana para separación.

Desde 1748, con los estudios de Antoine Nollet sobre permeación de agua y etanol a través de una membrana apareció por primera vez el término de osmosis. También, las primeras observaciones de separación de gases usando membranas de hule natural datan del siglo XVIII, cuando se hablaba de membranas meramente biológicas. En el año de 1831, el científico J. K. Mitchell de Philadelphia hizo las primeras observaciones relacionadas con la separación de gases mediante membranas.^{22,23} Años más tarde (1855) A. Fick estudió el transporte de gases a través de membranas hechas de nitrocelulosa y formuló lo que hoy se conoce como la primera Ley de Fick.²⁴ Posteriormente, Graham en 1866 repitió los experimentos de Mitchell con películas de caucho natural y realizó las primeras mediciones cuantitativas de la tasa de permeación del gas;²⁵ seguido por los experimentos de H. A. Daynes que definieron la tendencia en los estudios de separación de gases con membranas durante muchos años. De acuerdo a Daynes, “La medición debe realizarse simultáneamente sobre la permeabilidad, los coeficientes de absorción y las constantes de difusión, o, como mínimo, dos de estos tres valores”.²⁶ Más

adelante, R. M. Barrer introdujo ampliamente el método de Daynes en la práctica experimental y contribuyó sustantivamente a los estudios de permeación de polímeros.²⁷

Alrededor de 1940, se dio el surgimiento comercial de membranas de intercambio iónico, que anteriormente se empleaban exclusivamente en estudios fundamentales.²⁸ Para 1960, surgieron las membranas de acetato de celulosa y años más tarde, en 1963, Loeb y Sourirajan demostraron la técnica de separación de fases, para la formación de membranas asimétricas de acetato de celulosa para la desalinización de agua de mar.²⁹ Aproximadamente en los 70's, Cadotte desarrolló las membranas compuestas interfaciales (película delgada)³⁰ y en la década de 1980 debido al buen desempeño de los sistemas de separación, se promovió su extensión a otras áreas, como la recuperación emergente de dióxido de carbono de la recuperación terciaria del petróleo. Aunque con poco éxito la tecnología ya era un competidor razonable para la destilación criogénica y la absorción de aminas; también la compañía Monsanto comercializó la primera membrana “Prism®” para la separación de hidrógeno de la línea de gas de purga de las plantas de amoniaco.³¹

Estos desarrollos científicos y tecnológicos, sentaron las bases de la ciencia y la tecnología modernas de membranas (figura 6).

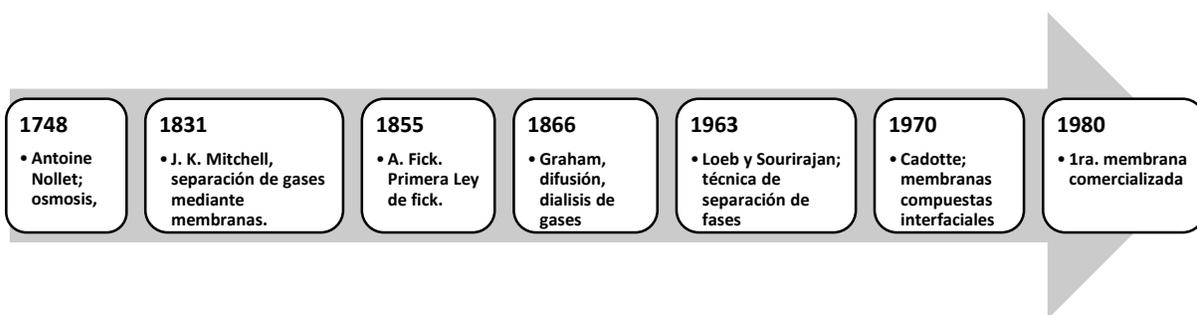
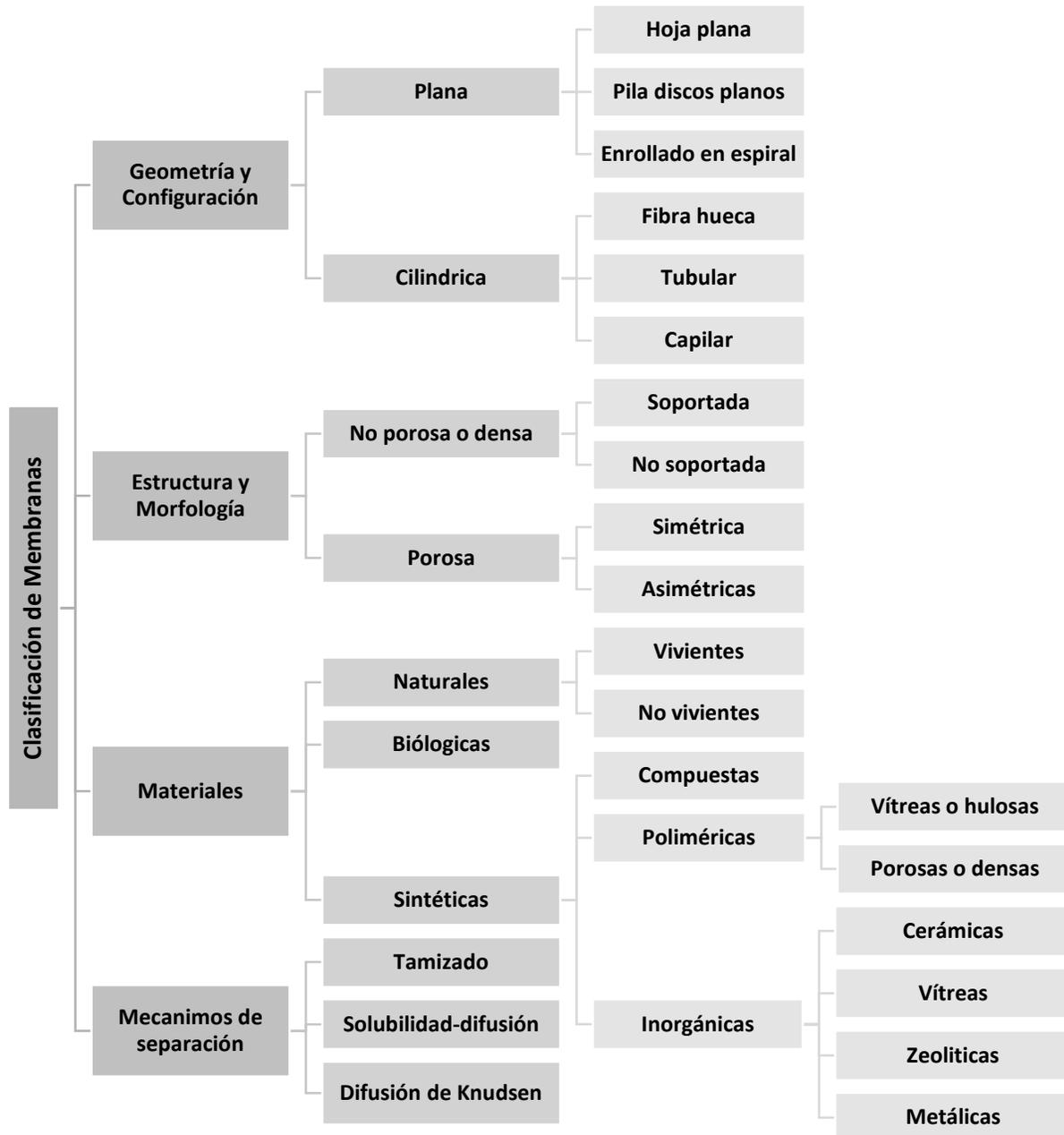


Figura 6. Bases de la ciencia y la tecnología modernas de la membrana.

1.2.1 Clasificación de membranas

Las membranas se pueden clasificar de acuerdo a diferentes aspectos (Figura 7). Entre los criterios a considerar para la clasificación se encuentra el material con el que son elaboradas, las cuales pueden ser membranas naturales, biológicas o sintéticas. También se clasifican por su

morfología que se divide en membranas porosas (simétrica y asimétrica), y no porosas o densas (soportada o no soportada).



*Figura 7. Clasificación de membranas*³²

Si se toma en cuenta el método de separación de las membranas se clasifican principalmente en tamizado molecular, solución-difusión y de difusión Knudsen.

Para fines particulares de este trabajo, se ahondará en el conocimiento respecto a las membranas de acuerdo a la clasificación de los materiales con que están conformadas, específicamente las sintéticas que se dividen en orgánicas o poliméricas, compuestas, e inorgánicas.

1.2.2 Membranas inorgánicas

Dentro de las membranas inorgánicas se encuentran las membranas cerámicas que pueden ser densas o porosas y éstas últimas se dividen en microporosas, mesoporosas y macroporosas. Las membranas cerámicas densas están fabricadas con materiales cerámicos cristalinos tales como las perovskitas o fluoritas, que permiten la permeación de solo oxígeno o hidrógeno a través de su enrejado de cristales. Debido a esto son en su mayoría impermeables a todos los otros gases, dando una selectividad extremadamente alta hacia el oxígeno o el hidrógeno.^{33,34}

Las membranas porosas de vidrio, alumina, zirconia, zeolita, carburo de silicio, nitruro de silicio, titania, se pueden clasificar de acuerdo a sus diferentes estructuras en homogéneas o simétricas (misma estructura en todo el espesor de la membrana) y membranas heterogéneas o asimétricas (la mayoría de las membranas usadas).^{21,33} Bin Wang y col. reportaron la síntesis de membranas en soportes de mullita macroporosa simétrica, las cuales mostraron excelente estabilidad de separación y almacenamiento durante varios meses, además de una mejor selectividad de CO₂/CH₄ que la mayoría de las membranas de zeolita reportadas.³⁵ Las membranas porosas presentan un alto rendimiento de separación de gases, excelente estabilidad térmica y química, pero son costosas y difíciles de producir a gran escala en comparación con las membranas densas poliméricas.

1.2.3 Membranas orgánicas

El mercado de las membranas poliméricas es mucho mayor que las membranas cerámicas, ya que los materiales poliméricos son más fáciles de procesar y menos costosos, además de su

flexibilidad mecánica y fácil escalamiento.³⁶ Diversos polímeros se utilizan actualmente como materiales de membrana para todas las aplicaciones prácticas, siendo los polímeros orgánicos los más utilizados en membranas para separación de gases, como por ejemplo, poliamida (PA), poliétersulfona (PES), fluoruro de polivinilideno (PVDF), polifenilsulfona (PPSu), polieterimida (PEI), y de los más importantes, el acetato de celulosa (CA), polisulfona (PS) y poliimida (PI).^{33,37} Los polímeros se pueden clasificar en general en dos categorías como vítreos o hulosos, si se encuentran por debajo o encima de su temperatura de transición vítrea (t_g), respectivamente.³⁸ Dentro de esta amplia variedad de materiales usados para membranas, cabe mencionar que las membranas constituidas por materiales vítreos son las preferidas para la separación de gases CO_2/CH_4 , mientras que los polímeros hulosos como el poliuretano y poliéter-b-amida (polímeros que contienen grupos funcionales CO_2 -fílicos (afines al dióxido de carbono) como el óxido de etileno) son membranas bien conocidas para la separación de CO_2/N_2 debido a la gran diferencia entre la condensabilidad de este par de gases.³⁹ Con pocas excepciones, los polímeros vítreos resultan menos permeables y más selectivos, mientras que los polímeros hulosos tienen permeabilidades más altas y selectividades menores.⁴⁰ Se han publicado diversos estudios de mezclas de polímeros para la obtención de una mejoría en la permeación y selectividad de la mezcla CO_2/CH_4 , donde un polímero vítreo es incorporado dentro de una matriz de polímero huloso para combinar la alta selectividad con la alta difusividad del último.³⁸ Mannan y col. reportaron la fabricación de una membrana para la separación de CO_2/CH_4 mediante una mezcla de polímeros de polieterimida (vítreo) con polivinil acetato (PVAc) (huloso), los resultados de permeación mostraron que la presencia de PVAc (3% en peso) en la mezcla mejora la permeabilidad al CO_2 hasta un 95% y la selectividad de CO_2/CH_4 es 40% más alta, ambos respecto a la membrana de PEI pura, mostrando que la mezcla de una pequeña fracción de PVAc puede mejorar el rendimiento de la separación de gases de las membranas de mezcla PEI/PVAc, teniendo gran potencial para aplicación de separación de gas natural.⁴¹

1.2.4 Membranas compuestas

Las membranas heterogéneas, también llamadas membranas de matriz mixta (MMMs), se obtienen a través de la combinación de las propiedades de rellenos inorgánicos (micro o nanopartículas) y la matriz polimérica.⁴²

La interacción del polímero con el relleno evita la aglomeración de partículas, el bloqueo de poros, la formación de huecos interfaciales y la rigidificación del polímero en la fabricación de MMMs, teniendo menos limitaciones en cuanto a las propiedades mecánicas y capacidad de procesamiento del material, mejorando el rendimiento de separación del gas. No obstante, a pesar del alto desempeño de los materiales inorgánicos, estas interacciones también pueden causar efectos inversos si se dificulta una buena dispersión homogénea del relleno y la adhesión entre las fases heterogéneas, además de mayor costo de producción de las MMMs.^{5,40} Mridusmita y col. reportaron la síntesis de una membrana de matriz mixta de PVA/PG dopada con imidazolato zeolítico (ZIF-8) la cual mostró resultados prometedores para su posible aplicación industrial en separación de CO₂.⁴³ En 2019, Chun Po Hu y col. reportaron la preparación de una membrana de tamiz molecular de carbono (CMSM) con poliimida, la cual tiene un gran potencial para producir membranas con un alto rendimiento de separación de gases ya que mostró una mayor permeabilidad y una mayor selectividad de CO₂/N₂ que Matrimid® (membrana comercial) debido a la adición de un grupo aromático voluminoso.⁴⁴

1.3 Mecanismo de difusión de gases

La manera en que el gas difunde a través de la membrana depende del material de la membrana, la composición del gas y la relación de tamaño molecular del gas difundido y el diámetro de poro. Los principales modelos de permeación de gas se explican brevemente a continuación (Figura 8).

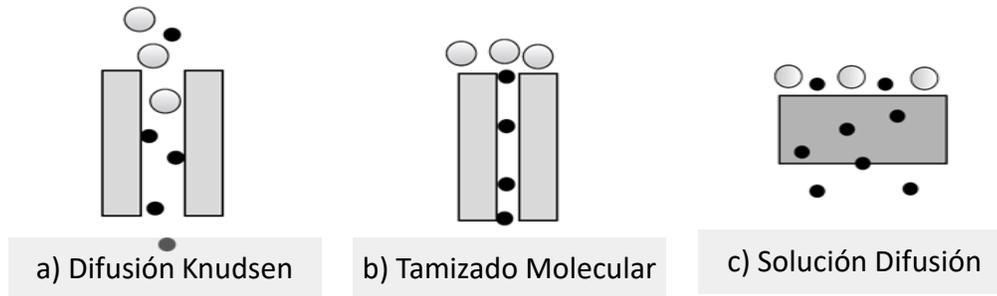


Figura 8. Mecanismos de permeación de un gas a través de una membrana porosa (a y b) y no porosa (c).³⁸

El mecanismo de separación en membranas porosas está relacionado al tamizado molecular y difusión de Knudsen, mientras que en las membranas poliméricas densas el mecanismo usado para explicar y predecir la permeación es el de solución-difusión.

1.3.1 *Difusión Knudsen*

La difusión Knudsen se da cuando el diámetro del poro (más chico que $0.1\mu\text{m}$) es del mismo tamaño o menor que la trayectoria libre media (λ) de las moléculas de gas.³⁸

Las moléculas de gas colisionan con las paredes de los poros y entre sí, sin embargo si se tiene un tamaño de poro mayor que el recorrido libre, los choques entre las moléculas será mayor, lo que producirá una nula capacidad para la separación, en cambio si el tamaño de poro es relativamente pequeño las colisiones de mayor frecuencia de las moléculas se dan con la pared, lo que permitirá que los gases ligeros permeen más rápido que los pesados, conduciendo así a una separación.^{20,45}

1.3.2 *Tamizado molecular*

Se refiere al bloqueo completo del transporte de moléculas con un tamaño o forma determinados, y al paso libre de moléculas más pequeñas o de formas diferentes que el poro de

la membrana. En el tamizado molecular, la molécula difusora interactúa fuertemente con la pared del poro. Si los poros de la membrana son extremadamente pequeños (orden de 0.2 a 5 nm), entonces los gases se separan por tamizado molecular considerando el diámetro cinético de la molécula (CO_2 con un diámetro cinético de 3.30 Å y CH_4 de 3.8 Å) por lo que el tamaño de poro permite que las moléculas más pequeñas pasen al lado permeado y evitan que las moléculas más grandes pasen, para una buena eficiencia se debe considerar el tamaño de poro entre los tamaños de las moléculas pequeñas y grandes.^{38,45,46}

1.3.3 Solución-difusión

En el modelo de solución-difusión, el mecanismo de transporte se lleva a cabo en tres pasos;

- I. Absorción en la región de alta presión (lado de alimentación): el gas se disuelve en el material de la membrana.
- II. Difusión por un gradiente de presión parcial o concentración: el gas disuelto se difunde a través de la membrana por difusión al azar, los gases se separan debido a diferencias en las solubilidades de los materiales en la membrana.
- III. Desorción en la región de baja presión (lado de permeado): las moléculas son desorbidas en la cara posterior del polímero a baja presión.

Se asume que los fluidos en ambos lados de la membrana están en equilibrio con el material de la membrana en la interfaz, y además que las diferencias de concentración y presión a través de las membranas se representan solo como el gradiente de concentración del permeado disuelto dentro de la membrana.^{32,47}

1.4 Parámetros de evaluación

El rendimiento de una membrana de separación de gases está relacionado comúnmente con dos propiedades, la permeabilidad de una especie particular y la selectividad hacia un componente en un par de gases.⁴⁸ En 1991, Robeson demostró los límites de rendimiento de la eficiencia de la separación de gases de muchas membranas poliméricas tomadas de la literatura, en su trabajo

se muestran gráficos de permeabilidad versus selectividad. Los dos parámetros clave fueron reconocidos como parámetros de compensación ya que la selectividad disminuye cuando aumenta la permeabilidad al gas, y la selectividad aumenta cuando disminuye la permeabilidad.⁴⁹ Para la obtención de un producto de alta pureza es requerida una alta selectividad, mientras que para disminuir el área de la membrana así como su costo, se requiere una alta permeabilidad. Los polímeros vítreos muestran selectividad de movilidad, con moléculas pequeñas de gases difundíendolas más rápido en comparación con las moléculas grandes, mientras que los polímeros hulosos se usan más comúnmente para separar moléculas orgánicas grandes de moléculas pequeñas.⁵⁰

La permeabilidad y selectividad se determinan con la evaluación de la cantidad de gas que pasa a través de una membrana. Este gas de flujo (Q) se calcula mediante un coeficiente de permeabilidad (P), las presiones parciales en ambos lados (p1, p2), el área (A) y espesor de la membrana (L), y el tiempo (t).²⁰

$$Q = \left(\frac{P(p_1 - p_2)}{L} \right) \times A \times t$$

El coeficiente de la permeabilidad se puede obtener también mediante el producto del coeficiente de sorción (S) y el coeficiente de difusión (D).⁵¹

$$P_i = D_i \times S_i$$

El coeficiente de difusión D_i , es una medida de la movilidad de las moléculas individuales en la membrana, éste coeficiente varía ampliamente dependiendo del material del polímero, al aumentar el tamaño del gas permeante, el coeficiente de difusión de permeación disminuye considerablemente.⁴⁷ El coeficiente de sorción de gas, refleja el número de moléculas disueltas en el material de la membrana.⁵¹

La selectividad se puede definir como la habilidad de una membrana para separar dos gases, se expresa como la relación de permeabilidades en una mezcla de gases.²⁰

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

En donde P_A y P_B son los coeficientes de permeabilidad de los gases A y B respectivamente, y por lo general el gas más permeable es el A, por lo que $\alpha_{AB} > 1$.

La permeabilidad y la selectividad son solo dos de los criterios que deben cumplirse para producir una membrana útil; otros incluyen la capacidad de formar membranas estables, delgadas y de bajo costo que se pueden empaquetar en módulos de alta área superficial.⁵² Se ha reportado que en polímeros con mayor volumen libre interno, al aumentar las distancias entre las cadenas y con una mayor rigidez de la estructura, se mejora la selectividad a través del tamizado molecular. En el caso de polímeros vítreos, el incrementar el tamaño de los grupos laterales, en ocasiones incrementa tanto el volumen libre como la permeabilidad a gases.^{51,53} El volumen libre es el espacio no ocupado por los átomos de las cadenas, en un polímero vítreo debajo de su Tg. La existencia de pequeños elementos de volumen libre contribuye a su permeabilidad relativamente alta, y su capacidad para permear selectivamente diversos permeantes de diferentes tamaños.⁵⁴ Tal es el caso del Poli (1-trimetilsilil-1-propino) (PTMSP) el cual se considera como el polímero con mayor permeabilidad de todos (9700 Barrer permeabilidad a O₂) y esto se cree debido a su exceso de volumen libre y la interconectividad de los elementos del volumen libre.³⁷

1.5 Polibenzimidazoles

Los polímeros utilizados para las membranas deben mostrar alto flujo, alta selectividad, buena resistencia térmica y química, buenas propiedades mecánicas, resistencia a la plastificación y tolerancia al envejecimiento físico, además una temperatura de transición vítrea alta es deseable, ya que al acercarse el polímero a su Tg se reduce la selectividad de la membrana debido a una mayor movilidad del polímero y sus influencias en el volumen libre.^{55,56}

Los polibenzimidazoles (figura 9) son polímeros heterocíclicos termoplásticos básicos, caracterizados por al menos una unidad aromática, los PBI tienen una alta estabilidad química, térmica y mecánica, retardancia a la flama, no se queman ni producen mucho humo, tienen una temperatura de descomposición en aire de 580°C y una Tg mayor de 400°C debido a la presencia de anillos de bencénicos en su estructura, los cuales causan un alto grado de rigidez en la cadena del polímero, y esta rigidez conduce a una temperatura de transición vítrea alta, por lo que han mostrado alto potencial para ser utilizados como membranas en procesos de separación de gases con membranas.^{57,58,59}

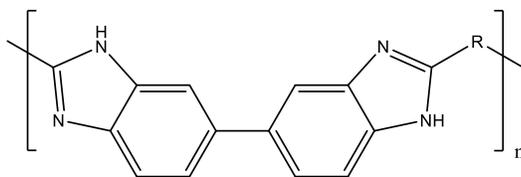


Figura 9. Estructura molecular general del PBI.

Su estudio comenzó en 1959 para su uso en aplicaciones de defensa y aeroespaciales con la primer patente (US 2 895 948). Los PBI fueron sintetizados por primera vez en 1961 por Vogel y col., apareciendo comercialmente en 1983 gracias a Celanese Corporation, con la producción de fibras de polibenzimidazol para una amplia variedad de aplicaciones textiles, a partir de soluciones del poli[2,2',-m-(fenileno)-5,5'-bibenzimidazol] (m-PBI), el cual es uno de los polibenzimidazoles más estudiados debido a su gran estabilidad térmica y procesabilidad, su estructura se muestra en la figura 10, la cual es usada generalmente para la utilización del acrónimo PBI. Debido a su disponibilidad comercial fue que se extendió su investigación y aplicaciones.^{57,60}

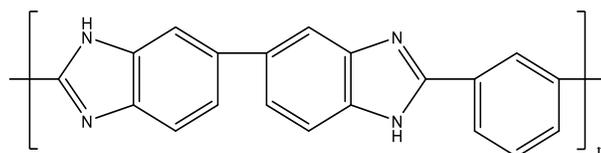


Figura 10. Estructura del poli[2,2',-m-(fenileno)-5,5'-bibenzimidazol].

De acuerdo a la literatura el mecanismo de reacción para la síntesis del grupo benzimidazol, (figura 11) se lleva a cabo mediante la formación de un intermediario de tipo aldol, el cual al deshidratarse da paso a un segundo intermediario que tiene una estructura de tipo base de Schiff.⁶¹

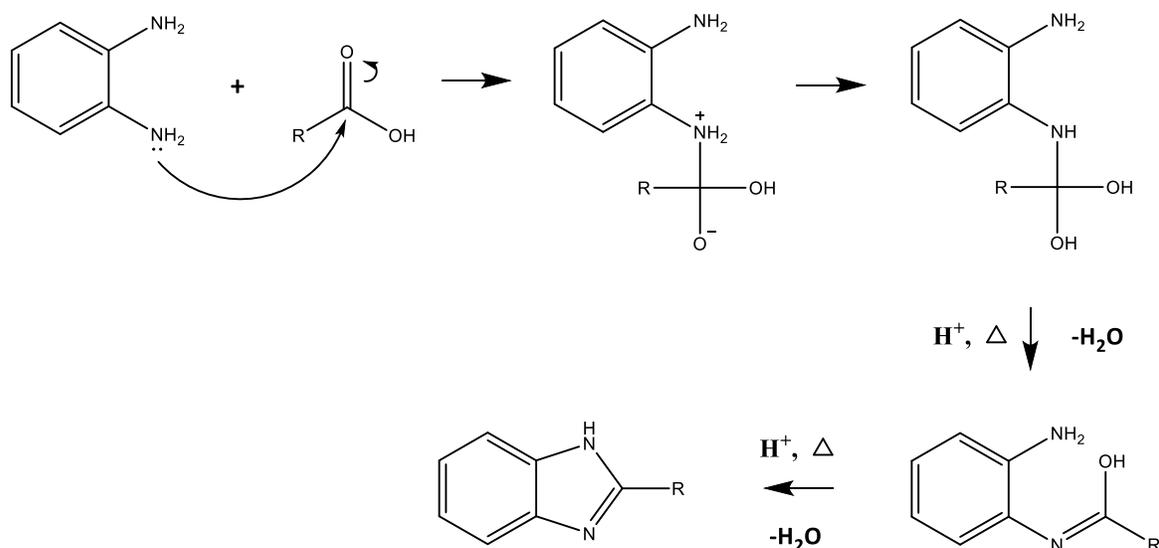


Figura 11. Mecanismo de reacción para la formación del grupo benzimidazol en la síntesis de PBI.⁶¹

Previamente a su aparición comercial Iwakura y col. (1964) desarrollaron un procedimiento de policondensación en solución para la producción de PBI de alto peso molecular, mediante una solución de tetraaminas con ácidos carboxílicos o sus derivados, en poli ácido fosfórico (PPA) como disolvente y una temperatura de reacción de alrededor 200°C.⁶² La utilización del PPA conlleva ciertas desventajas, entre las cuales se encuentra una pobre manipulación a temperaturas bajas, su extrema viscosidad, y complicada agitación magnética, por lo que E. Eaton y R. Carlson llevaron a cabo la disolución de pentóxido de fosforo en ácido metanosulfónico, líquido incoloro que puede ser vertido y agitado sin dificultad.⁶³ Este reactivo de Eaton (RE) es otro medio para sintetizar polímeros en soluciones más concentradas, pudiendo obtener pesos moleculares más altos. Leykin y col. reportaron una mejor promoción de la reacción de políciclocondensación mediante el reactivo de Eaton para la síntesis de diferentes PBI utilizando RE y PPA.⁶⁴ Al ser un agente de ciclación más activo que el PPA, las reacciones en RE requieren temperaturas más bajas (menos de 150°C), lo cual podría ser beneficioso para usar el reactivo de Eaton como disolvente.^{65 66} También se ha reportado la síntesis de PBI mediante RE con calentamiento convencional y radiación de microondas (MW), a diferentes temperaturas, con un grado de entrecruzamiento menor mediante calentamiento convencional a temperaturas altas,⁶⁵ y mayores viscosidades.⁶⁷ También Jouanneau y col. reportan la síntesis

de PBI utilizando RE lo que les permitió la obtención de altos pesos moleculares,⁶⁸ lo cual es de gran interés ya que se ha reportado que las membranas de PBI con un alto peso molecular pueden mostrar propiedades mecánicas mejoradas y alta estabilidad oxidativa, así como los PBI de alto PM poseen una mayor estabilidad térmica en comparación con los de bajo peso molecular.⁶⁹

Una vez obtenido el polímero, una de sus desventajas es su baja o nula solubilidad en disolventes orgánicos, pero se ha reportado la disolución completa o parcial en distintos ácidos fuertes como ácido sulfúrico o metansulfónico e incluso en ácidos débiles como ácido fórmico, además de algunos disolventes apróticos (como dimetilformamida, dimetilsulfóxido (DMSO) y dimetil acetamida (DMAc)), ya que la fabricación de una membrana involucra un proceso en solución, lo que lo convierte en uno de los mayores retos para su posible aplicación.⁷⁰ Al cambiar la naturaleza química de los monómeros se puede modificar la estructura del esqueleto del polímero, para así mejorar sus propiedades e incluso su solubilidad y procesabilidad. Es por eso que se ha buscado su modificación estructural para aumentar la solubilidad sin afectar sus propiedades térmicas y a la vez mejorar la permeabilidad sin disminuir la selectividad.^{57 71} Chen y col. sintetizaron PBI con grupos voluminosos como sustituyentes mediante policondensación de ácido benzoico con tetraaminas, donde reportan altos pesos moleculares con una solubilidad sobresaliente en disolventes apróticos polares.⁶⁶ Li y col. reportaron la síntesis PBI tipo aril-éter con grupos imidazoles injertados, mostrando una solubilidad mejorada a altos pesos moleculares lo cual lo atribuyen a los grupos flexibles de éter en la cadena principal y a los grupos voluminosos de fenilos y benzimidazol colgantes.⁷² Por otro lado Chen y col. reportaron una mejoría en la solubilidad de los PBI en disolventes como N-metil-2-pirrolidona (NMP), N,N-dimetilacetamida (DMAc) y N,N-dimetilformamida (DMF), debido a la introducción de grupos voluminosos de bromuro, fenilo y trifluorometilo.⁷³ También se ha reportado la síntesis de homo- y copolibenzimidazoles con grupos 4 fenil-ftalazinona en la cadena principal del polímero, lo cual mejoró la solubilidad de los PBI debido a la introducción del grupo 4-fenil-ftalazinona no coplanar y un enlace de éter arilo flexible en la estructura, lo cual de acuerdo a Li y col. redujo las fuerzas intermoleculares entre las cadenas del polímero y su rigidez.⁷⁴ Kim y col. prepararon PBI con grupos laterales de benzimidazol voluminosos el cual fue soluble en disolventes polares apróticos sin la necesidad de la adición de sales inorgánicas como cloruro de litio.⁷⁵

Además del inconveniente con la solubilidad, la estructura empaquetada de los PBI, condiciona la permeabilidad de la membrana a pesar de mostrar altas selectividades; sin embargo, de acuerdo a la literatura es posible mejorar también las propiedades de permeación de PBI al incorporar grupos voluminosos en su estructura química. Se ha reportado la incorporación de grupos hexafluoroisopropilideno y tert-butilo en los PBI lo cual conduce a una disminución de la densidad de empaquetamiento y una mayor solubilidad en el disolvente, así como una mejoría en la permeabilidad sin una pérdida sustancial en la selectividad.⁷⁶ Li y col. estudiaron PBI de alto peso molecular modificados con grupos voluminosos y flexibles, los cuales exhibieron una mejoría en solubilidad, además obtuvieron películas de PBI con una permeabilidad al H₂ mucho más alta (hasta 997.2 barrer) en comparación con m-PBI comercial (Celazole®) (76.81 barrer) a 250°C y 50 psia.⁴⁶ También Borjigin y col. reportaron la síntesis de PBI que contienen grupos sulfonilo, los cuales mostraron mejorías en la solubilidad en disolventes apróticos dipolares y además exhiben buenas propiedades de separación de gases para la separación de H₂/CO₂.⁵⁸ Por otro lado, Stevens y col. reportan estudios de PBI con grupos SO₂, los cuales abren ligeramente la estructura y provocan un aumento en el volumen libre del polímero generando un ligero incremento en la permeabilidad para gases como CH₄ y N₂, moléculas con un diámetro cinético mayor, que son más susceptibles a cambios en el volumen libre.⁷⁷ Particularmente en el grupo de trabajo del CIQA, en el trabajo de Rodríguez y col. se sintetizaron una serie de PBI a partir de diversos diácidos carboxílicos, específicamente el PBI sintetizado a partir del ácido 2-butoxi-tereftálico fue soluble en la mayoría de los disolventes (NMP, DMA y DMSO) al aplicar calentamiento, y fue uno de los dos PBI más permeables con respecto al CO₂ en comparación con los otros PBI sintetizados, esto debido a la incorporación de los segmentos tipo éter lo cual favoreció la difusividad del gas.⁷⁸ Las mejoras obtenidas con la adición de grupos sustituyente voluminosos han sido probadas también en otros sistemas poliméricos rígidos, por ejemplo, Shrimant y col. sintetizaron poliimidias que contienen grupos imidazolio pendientes, de alto peso molecular y naturaleza amorfa, y observaron que la incorporación de grupos iónicos en la poliimida da como resultado un aumento de la permeabilidad dada la incorporación de fragmentos iónicos polares y el aumento del volumen del anión, el cual estaría perturbando el empaquetamiento de la cadena, mientras se mantiene la selectividad.⁷⁹ Como se puede ver existe una constante investigación respecto a la búsqueda de una mejora tanto en las propiedades de permeación de gases de las membranas como en la solubilidad del polímero en discusión. Cada

aspecto dentro de la síntesis y la fabricación de las membranas de PBI es de vital importancia para este fin, por lo que con base en las investigaciones reportadas en la literatura, se realizó la síntesis de dos monómeros ácidos dicarboxílicos alcoxi-sustituidos a partir de los cuales se sintetizaron polibenzimidazoles portadores de tales grupos funcionales laterales flexibles y voluminosos, también se sintetizó un copolímero al azar a partir de los ácidos sintetizados. Posteriormente se realizó un estudio para la elaboración de membranas con los polibenzimidazoles y copolibenzimidazol obtenidos.

OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar polímeros de tipo benzimidazol portadores de grupos funcionales laterales flexibles y voluminosos con potencial aplicación en el desarrollo de membranas para la separación selectiva de mezclas de gases.

Objetivos específicos

- Sintetizar dos monómeros con funcionalidad COOH homólogos de ácido tereftálico, a partir del 2,5 dimetilfenol con el 1-bromohexano y con el bromometilciclohexano
- Sintetizar por policondensación dos polímeros a partir de la 3,3 diaminobencidina y los monómeros sintetizados
- Sintetizar un copolibenzimidazol al azar a partir de una 3,3 diaminobencidina y los dos monómeros ácidos en composición 50:50
- Caracterizar los monómeros y los polímeros por resonancia magnética nuclear y espectroscopia de infrarrojo
- Estudiar la formación de membranas planas por la técnica de casting

HIPÓTESIS

A través de la síntesis de polímeros y copolímero de benzimidazol sustituidos lateralmente con grupos funcionales laterales flexibles y voluminosos, se favorecerá la obtención de materiales con buena solubilidad y estabilidad térmica útiles para la elaboración de películas para la fabricación de membranas con capacidad de separación de mezclas de gases.

METODOLOGÍA

En este capítulo se reporta la metodología llevada a cabo, la cual se encuentra dividida en dos etapas, estas se muestran en la figura 12. En la primera etapa se detalla el procedimiento de síntesis de los precursores, los monómeros y finalmente para la obtención de los polibenzimidazoles, con sus respectivas caracterizaciones. En la segunda etapa se presenta la preparación de las membranas.

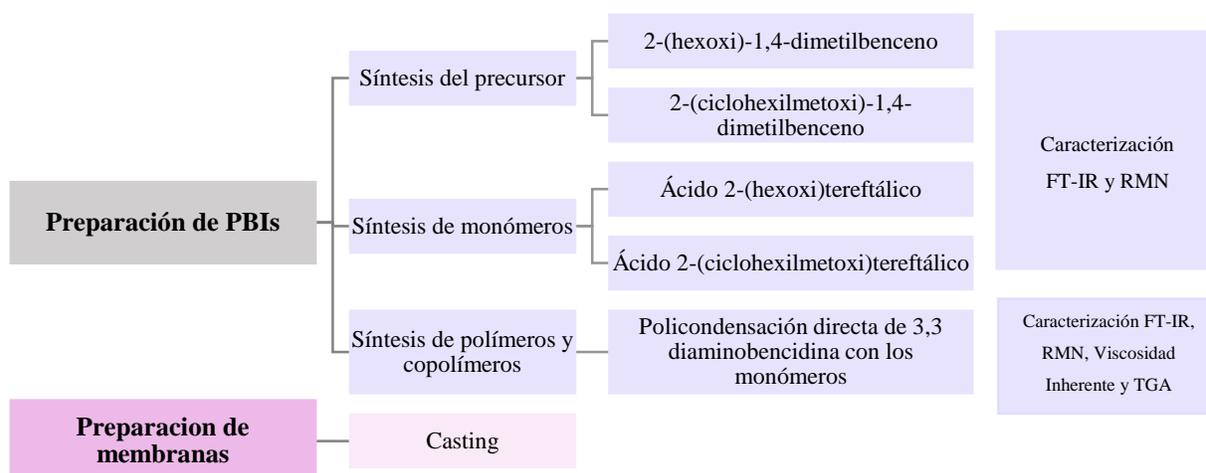


Figura 12. Descripción general de las etapas de la metodología experimental.

1.6 Preparación de Polibenzimidazoles

Los monómeros necesarios para la síntesis de los PBI fueron sintetizados en una ruta de dos etapas. A partir del 2,5 dimetilfenol se llevó a cabo una reacción de Williamson con el 1-bromohexano y el bromometilciclohexano en medio básico y utilizando acetona como disolvente aprótico. Los precursores así obtenidos se hicieron reaccionar en un medio oxidante de KMnO_4 bajo reflujo para la obtención de la funcionalidad COOH . De esta manera se obtuvieron los 2 monómeros: ácido 2-(hexoxi)tereftálico y ácido 2-(ciclohexilmetoxi)

tereftálico. En la figura 13 se presenta el esquema de la síntesis para ambos diácidos carboxílicos.

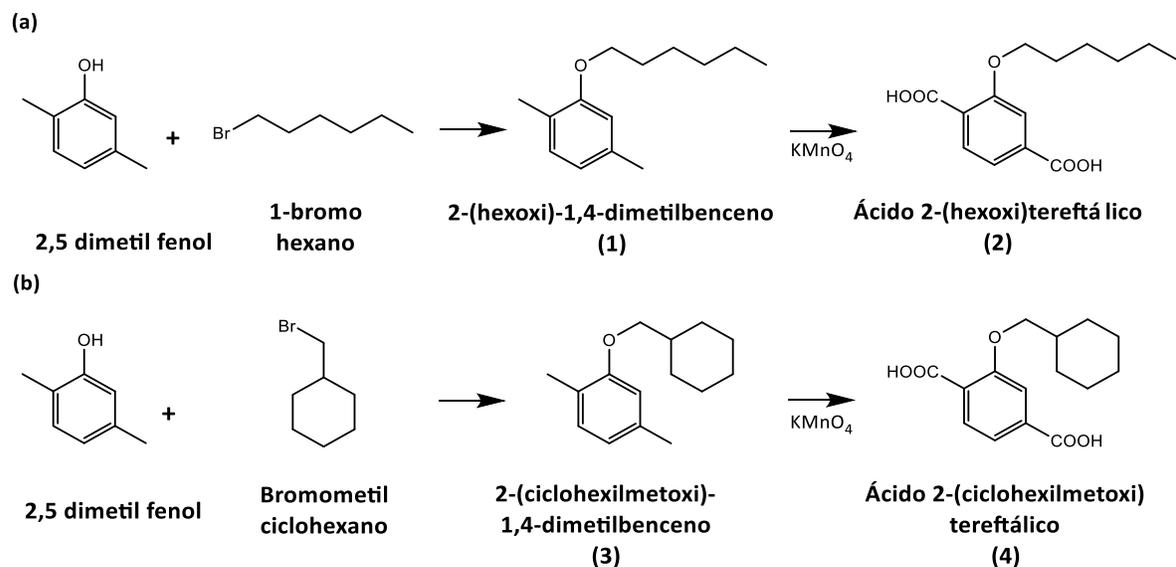


Figura 13. Esquema de la síntesis de (a) Ácido 2-(hexoxi)tereftálico y (b) Ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico.

El procedimiento de síntesis se detalla a continuación, éste se llevó a cabo para la obtención de ambos monómeros siguiendo el mismo procedimiento experimental pero con reactivo diferente.

1.6.1 Síntesis de los precursores 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno (1) y 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno (3)

Para la síntesis de ambos precursores se llevó a cabo una reacción orgánica de Williamson, mediante la cual se forma un éter a partir de un halogenuro de alquilo y un alcohol.

1. En un matraz de tres bocas provisto de agitador magnético, condensador y trampa de humedad con CaCl_2 se agregaron 10 g (81.85 mmol) de 2,5 dimetilfenol y 170 mL de acetona. La mezcla se dejó en agitación magnética a temperatura ambiente.

2. Una vez disuelto el dimetilfenol en la acetona, se procedió a añadir 11.31 g (81.85 mmol) de K_2CO_3 y se mantuvo en agitación magnética durante 4 h.
3. Posteriormente, el medio de reacción se calentó a 60 °C y se mantuvo a reflujo durante 30 minutos.
4. Finalmente, se añadió 11.45 mL (90 mmol) de 1-bromohexano para la obtención de 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno o 11.42 mL (81.86 mmol) de bromometilciclohexano para la obtención de 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno gota a gota con una jeringa.
5. La mezcla se dejó reaccionar durante 72 h bajo reflujo y agitación magnética, se monitoreó por cromatografía en placa fina (CCF).
6. Transcurridas las horas de reacción se dejó enfriar, se filtró por gravedad usando un embudo y papel filtro #4 para retirar las sales obtenidas como subproducto, las cuales se lavaron con cloroformo.
7. El producto se purificó por cromatografía en columna empacada con sílica, utilizando hexano como eluente.
8. Por último, el producto se secó en la estufa a vacío durante 24 h a 80°C y se procedió a realizarse la caracterización mediante RMN de 1H y FTIR-ATR.

1.6.2 Síntesis de los ácidos 2-(hexoxi)tereftálico (2) y 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico (4)

Mediante una reacción de oxidación del precursor con permanganato de potasio se obtuvo el monómero portador de los grupos diácidos carboxílico.

1. En un matraz bola de dos bocas de 500 ml provisto de un agitador magnético y un condensador se adicionaron 3 g del precursor 14.53 mmol de 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno para la síntesis del ácido 2-(hexoxi)tereftálico y 13.74 mmol de 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno para obtener el ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico, a la vez se agregaron 24.6 mL de piridina y 11.5 mL de agua desionizada.
2. Se calentó a 140°C para llegar a reflujo y se mantuvo por 4 horas.
3. Cumplidas las 4 horas se añadió lentamente el reactivo oxidante [15.45 g (97.77 mmol) y 14.59 g (92.33 mmol), de $KMnO_4$ respectivamente] y la mezcla de reacción se

mantuvo a reflujo y bajo agitación magnética. Cabe mencionar que la cantidad de KMnO_4 se dividió en 2 fracciones, primero se añadió la mitad y a las 24 horas se añadió el resto.

4. Después de 48 h de reacción, se agregó metanol para desactivar los restos de KMnO_4 que no hayan reaccionado.
5. Se procedió a filtrar el crudo de reacción y el filtrado se lavó con agua desionizada tibia. Al finalizar la solución del lavado se evaporó en un rotavapor para eliminar la piridina.
6. A la solución obtenida se le agregó HCl concentrado hasta alcanzar un pH de 1 esperando así la formación de un precipitado color blanco.
7. Se filtró por gravedad usando un embudo y papel filtro #4 y se lavó el precipitado con agua desionizada para eliminar el exceso de HCl , y se dejó secar a temperatura ambiente. A continuación, el producto se disolvió en 100 mL de una solución de NaHCO_3 al 3%, se agregó además carbón activado y se dejó en agitación durante 2 horas.
8. La disolución se filtró, se lavó con agua desionizada y se agregó nuevamente HCl concentrado hasta alcanzar un pH de 1 esperando así la formación del producto final, el cual se lavó con agua desionizada hasta un pH neutro y posteriormente se secó en estufa a vacío durante 24 h a 80°C .

1.6.3 Preparación del Reactivo de Eaton

El procedimiento de este reactivo se detalla a continuación. En la figura 14 se muestra un esquema de la síntesis del RE. El procedimiento se llevó a cabo en una cámara de guantes para mantener el sistema en atmósfera inerte.

1. Un matraz de fondo redondo (secado a vacío previamente) con un agitador magnético y un septum, se purgaron a vacío y se procedió a llenarlo con nitrógeno.
2. Se adicionó al matraz la cantidad correspondiente del pentóxido de fósforo.
3. Posteriormente se agregó el volumen requerido de ácido metanosulfónico para obtener una relación 1:10 en peso con respecto al pentóxido de fósforo.
4. Por último el sistema se mantuvo bajo atmósfera inerte, con agitación constante y a temperatura ambiente hasta la completa disolución del pentóxido de fósforo.

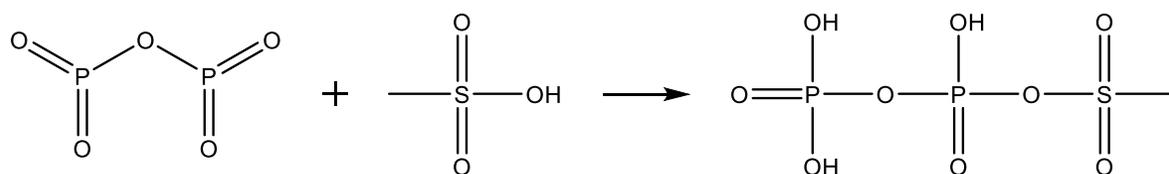


Figura 14. Esquema del reactivo de Eaton.⁷⁸

1.6.4 Síntesis de polibenzimidazoles

Se sintetizaron los polímeros mediante policondensación directa de la 3,3 diaminobencidina (DAB) con los monómeros sintetizados (ácido 2-(hexoxi)tereftálico y ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico) en composición molar 1:1, utilizando como medio de reacción el reactivo de Eaton (ácido metanosulfónico y pentóxido de fósforo).⁶³ Una vez obtenido el reactivo de Eaton, el cual se empleó como agente de condensación y disolvente se procedió a la síntesis de los polímeros. La reacción se llevó a cabo en atmósfera inerte bajo calentamiento a 140°C. Se sintetizó además un copolímero siguiendo el mismo procedimiento con los monómeros sintetizados en composición molar 50:50. En la figura 15 y 16 se presentan los esquemas representativos de los polímeros y copolímero que fueron sintetizados.

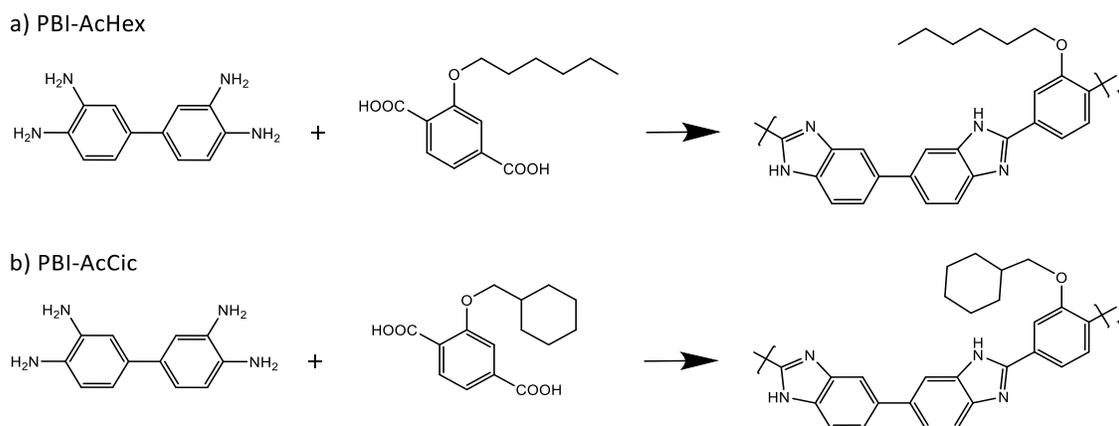


Figura 15. Esquema general de síntesis de polímeros de tipo benzimidazol.

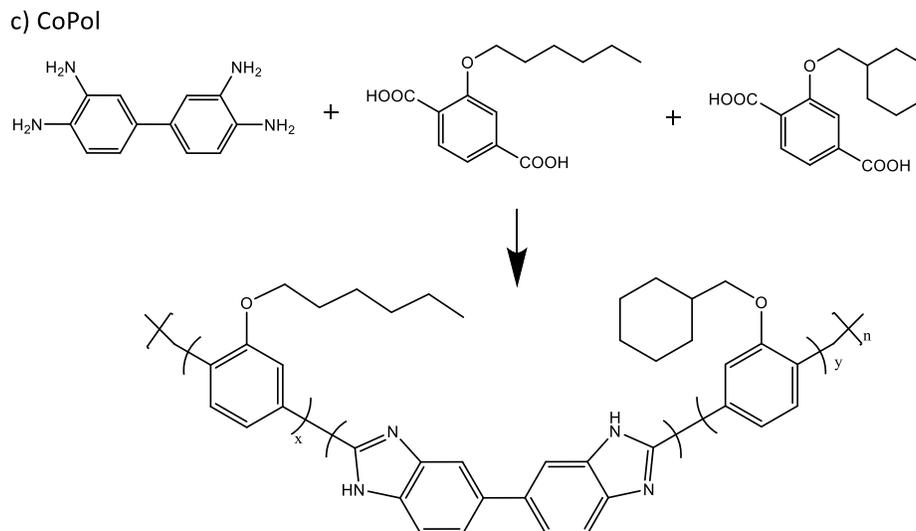


Figura 16. Esquema general de síntesis del copolímero de tipo benzimidazol.

Procedimiento:

1. Un matraz schlenck de 100 mL provisto de agitador magnético, se secó a 120°C durante 8 h, se purgó y llenó con nitrógeno en 3 ciclos de vacío/nitrógeno. A continuación se agregó el diácido carboxílico y la DAB en cantidades equimolares y se purgó con nitrógeno durante 15 minutos.
2. Enseguida, se adicionó el reactivo de Eaton utilizando una jeringa con llave de paso. Es relevante señalar que la suma de ambos monómeros representa un 7% en peso y el 93% en peso restante corresponde a la cantidad de reactivo de Eaton necesario para llevar a cabo la reacción.
3. Al matraz con la mezcla se le colocó una trampa de humedad con CaCl₂ y se mantuvo el sistema en atmósfera de nitrógeno con flujo constante. En seguida el matraz se sumergió en un baño de aceite precalentado a una temperatura constante de 140°C con agitación magnética durante el tiempo de reacción deseado.
4. Terminado el tiempo reacción se dejó alcanzar la temperatura ambiente. El producto se precipitó en agua desionizada en agitación. A continuación se filtró y se lavó con una solución de bicarbonato de sodio al 3% y después se lavó con agua desionizada hasta

alcanzar un pH neutro. Por último, el polímero se secó en estufa a 85°C y vacío durante 24 h.

1.6.5 Caracterización de los materiales sintetizados

Los precursores, monómeros, polímeros y copolímeros se caracterizaron mediante resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , así como por espectroscopia de infrarrojo por ATR para corroborar su estructura química. Además se realizaron mediciones de viscosidad inherente para los PBI y análisis termogravimétrico (TGA).

Resonancia magnética Nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear es una herramienta utilizada para la elucidación de las moléculas la cual proporciona información cualitativa y cuantitativa del material a analizar así como información estructural a detalle, pudiendo conocer la estereoregularidad de un polímero, su dispersidad, peso molecular y porcentaje de ramificaciones. Esta técnica se basa en el carácter magnético de los núcleos de las moléculas en estudio, la aplicación de un campo magnético intenso y la incidencia de la muestra con radiación electromagnética, lo cual permitió confirmar la síntesis de los monómeros y de los polímeros.⁸⁰ Las muestras se analizaron en el equipo de RMN Bruker modelo Ascend TM 400 a partir de soluciones con 15 mg de compuesto en 550 μl de disolvente deuterado (DMSO- D_6).

Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

La técnica de FTIR cubre una amplia gama de aplicaciones químicas, especialmente para caracterización de polímeros y compuestos orgánicos. Cuando la radiación IR pasa a través de una muestra, la muestra absorbe un poco de radiación y otra se transmite. La señal resultante en el detector es un espectro que representa una "huella digital" molecular de la muestra, siendo diferente para cada molécula, que proporciona información valiosa sobre los grupos funcionales presentes en la estructura ya que éstos absorben a una frecuencia característica de radiación infrarroja. La caracterización mediante FT-IR permitió identificar el anillo imidazol y el grupo

éter presentes en los polibenzimidazoles, así como los grupos carboxílicos presentes en la materia prima. Las muestras se prepararon en polvo y se utilizó un espectrómetro de infrarrojo FTIR, marca Nicolet iS50-FTIR Thermo Scientific. Las condiciones de análisis fueron 32 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} en un intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} .

Viscosidad inherente

La viscosidad inherente (η_{inh}) es una medida de la habilidad de un polímero para aumentar la viscosidad de un disolvente. Mediante un viscosímetro Ubbelohde se hace pasar un flujo de un volumen y concentración conocidas a través de un capilar y se mide el tiempo que tarda en atravesarlo.⁸¹

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \frac{t}{t_0}}{C}$$

Donde t es el tiempo de fluidez de la solución polimérica, t_0 es el tiempo de fluidez del disolvente y C es la concentración en g/dL.

Está reportado que la viscosidad inherente se encuentra relacionada con el peso molecular promedio del polímero, por lo que se determinó la η_{inh} de los PBI en N-metilpirrolidona (0.5 g/dL) y los valores reportados son un promedio de tres mediciones realizadas por separado. Las soluciones se dejaron a reflujo por un tiempo de 7 días para la completa disolución del material, posteriormente se centrifugaron para retirar restos de fracción insoluble que pudieron quedar. A continuación se añadió a un viscosímetro Ubbelohde tamaño 50 (Cole-parmer Instrument. Co) a 25°C en un baño de temperatura controlada.

Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico es una técnica que estudia la estabilidad térmica y descomposición de los materiales, mide el cambio de masa de una muestra en función de la temperatura en una atmósfera controlada. Los análisis termogravimétricos para los PBI fueron realizados mediante el polímero en polvo utilizando un TGA Q500 TA Instruments. Las muestras se calentaron

previamente a 110°C a vacío durante 24 h previas, para evitar la presencia de disolvente residual y humedad. Las muestras fueron evaluadas en un intervalo de temperatura de 30-600°C en atmósfera de N₂ y hasta 800°C en atmósfera de O₂ con una rampa de calentamiento de 10°C/min.

1.7 Preparación de membranas planas

La formación de las membranas planas se realizó mediante la técnica de casting. Para esto se prepararon soluciones de los polímeros y copolímeros sintetizados previamente. Se llevaron a cabo estudios preliminares de solubilidad en DMAc y NMP, de los cuales se obtuvieron mejores resultados en NMP, por lo que se prepararon soluciones de 5 g/dL en NMP. Las soluciones se dejaron a reflujo y agitación magnética durante 7 días para conseguir la mayor solubilización posible. Posteriormente la solución fue centrifugada durante 15 min a 3000 rpm, para separar el material que no se hubiera solubilizado y que pudiera causar defectos en la membrana y a su vez afectar su desempeño, por último las soluciones de los polibenzimidazoles fueron vertidas en moldes de vidrio de 5 cm de diámetro y el disolvente fue evaporado por acción de calentamiento a 60°C hasta la completa evaporación del disolvente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se muestran y discuten los resultados de las síntesis realizadas para la obtención de los PBI, así como las pruebas realizadas para la elaboración de las membranas. Se discutirá primero los resultados de la síntesis de los precursores y los respectivos monómeros diácido carboxílico, enseguida se muestran los resultados de los polímeros sintetizados y sus correspondientes caracterizaciones. Por último se describe el estudio de la formación de membranas.

2.1 Síntesis de monómeros

2.1.1 Síntesis del Ácido 2-(hexoxi)tereftálico

A partir del 2,5-dimetil fenol y 1-bromo hexano (haluro de alquilo primario no impedido) se sintetizó el precursor 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno. Primeramente, a partir del carbonato de potasio sucede la formación del anión alcóxido el cual actúa como nucleófilo atacando al carbono unido al átomo de bromo formándose de esta manera el éter mediante una sustitución nucleofílica bimolecular (SN2). La reacción se llevó a cabo en acetona, disolvente aprótico para así favorecer la nucleofilicidad del anión.⁸² Posteriormente, mediante la oxidación de los grupos metilo utilizando permanganato de potasio se obtuvo el ácido 2-(hexoxi)tereftálico (figura 17).

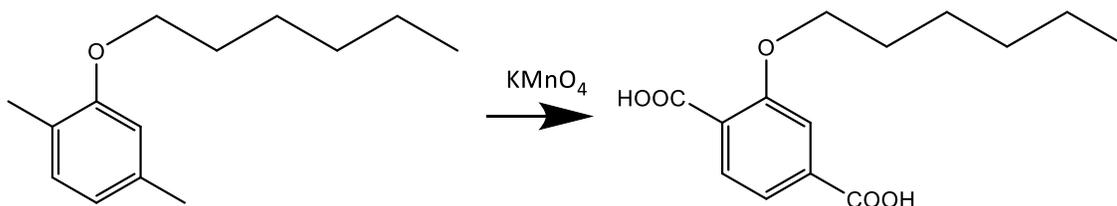


Figura 17. Esquema general de la síntesis del ácido 2-(hexoxi)tereftálico a partir del 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno.

Al introducir una cadena alifática lateral en la cadena del polibenzimidazol se espera mejorar la solubilidad del PBI en diferentes disolventes orgánicos en comparación con el m-PBI, para lograr de esta manera una mejoría en la procesabilidad y en la preparación de membranas, así como un aumento en la permeabilidad a gases debido a una disminución en el empaquetamiento de las cadenas de polímero.⁵⁸

En estas reacciones se obtuvieron rendimientos de 64% para el precursor 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno y de 38% para el ácido 2-(hexoxi)tereftálico.

Los derivados de ácido tereftálicos obtenidos con diferentes sustituyentes, son compuestos no reportados en la literatura, los cuales fueron caracterizados por diferentes técnicas para corroborar su estructura química.

▪ **Resonancia Magnética Nuclear**

En la figura 18 se muestra el espectro de RMN de ¹H tanto del precursor 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno (a) como del diácido hexoxi-tereftálico (b), donde se comparan las señales obtenidas.

En ambos espectros se puede observar la señal (triplete) a δ 0.9 ppm que corresponde a una integración de tres protones, la cual es debida al grupo metilo perteneciente a la cadena alquímica, junto con los protones de los grupos metileno correspondientes a la cadena alquímica que se presentan en forma de multipletes a un desplazamiento de δ 1.30, 1.31, 1.44 y 1.72 ppm (B, C, D y E) respectivamente. La señal correspondiente a los protones del grupo metileno α al oxígeno (F) se encuentra a un desplazamiento de δ 3.92 ppm en el espectro del precursor (a), y esta señal se ubicó a δ 4.08 ppm en el espectro del ácido 2-(hexoxi)tereftálico (b), la cual se encuentra desplazada a campo bajo en comparación con el espectro del precursor, esto debido al efecto electroatractor del grupo ácido carboxílico. Los metilos aromáticos del precursor 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno (K y H) se observan en forma de singuletes a δ 2.08 y 2.25 ppm, respectivamente, los cuales ya no están presentes en el espectro del ácido 2-(hexoxi)tereftálico, así mismo en el espectro (b) se puede observar una señal ancha y pequeña en δ 13 ppm la cual

corresponde al protón ácido del COOH, por lo que se puede afirmar que la oxidación se llevó a cabo.

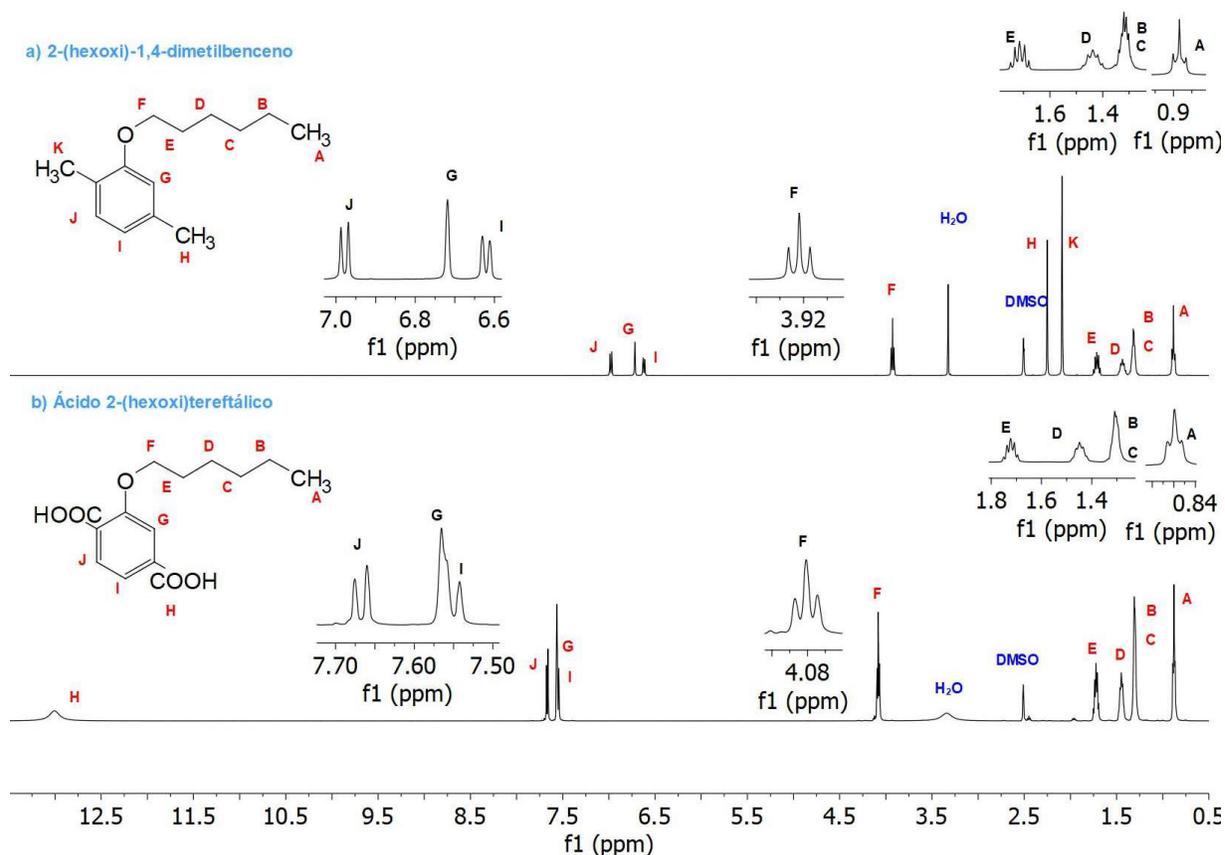


Figura 18. Espectros de RMN de ^1H del 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno (a) y ácido 2-(hexoxi)tereftálico (b) en DMSO-D_6 .

Las señales de los protones aromáticos del precursor 2-(hexoxi)-2,5 dimetilbenceno (G, I y J) se encuentran a δ 6.71, 6.62 y 6.98 ppm, respectivamente, las cuales se encuentran desplazadas a δ 7.66, 7.55 y 7.7, en el espectro del ácido 2-(hexoxi)tereftálico, debido al desapantallamiento provocado por la presencia del grupo electroattractor $-\text{COOH}$. Cabe mencionar que el doblete del protón I se encuentra traslapado con el singulete del protón G.

La presencia del ácido 2-(hexoxi)tereftálico se puede confirmar con los espectros de RMN de ^{13}C (figura 19) donde se observan las señales esperadas. En el espectro del precursor (a) se pueden observar los carbonos primarios (H y K) a un desplazamiento de δ 20 y 14 ppm, respectivamente, encontrándose a un desplazamiento a campo más alto el carbono K, dado que

en RMN de ^{13}C al igual que en RMN de ^1H los átomos adyacentes a un elemento electronegativo sufren un desplazamiento a campo bajo, sin embargo en ^{13}C éste desplazamiento a campo bajo es causado para los carbonos α y β al elemento electronegativo, no obstante usualmente ocasiona un ligero desplazamiento a campo alto para el carbono a 3 enlaces de distancia (carbono K, en posición orto al oxígeno) al elemento electronegativo.⁸³

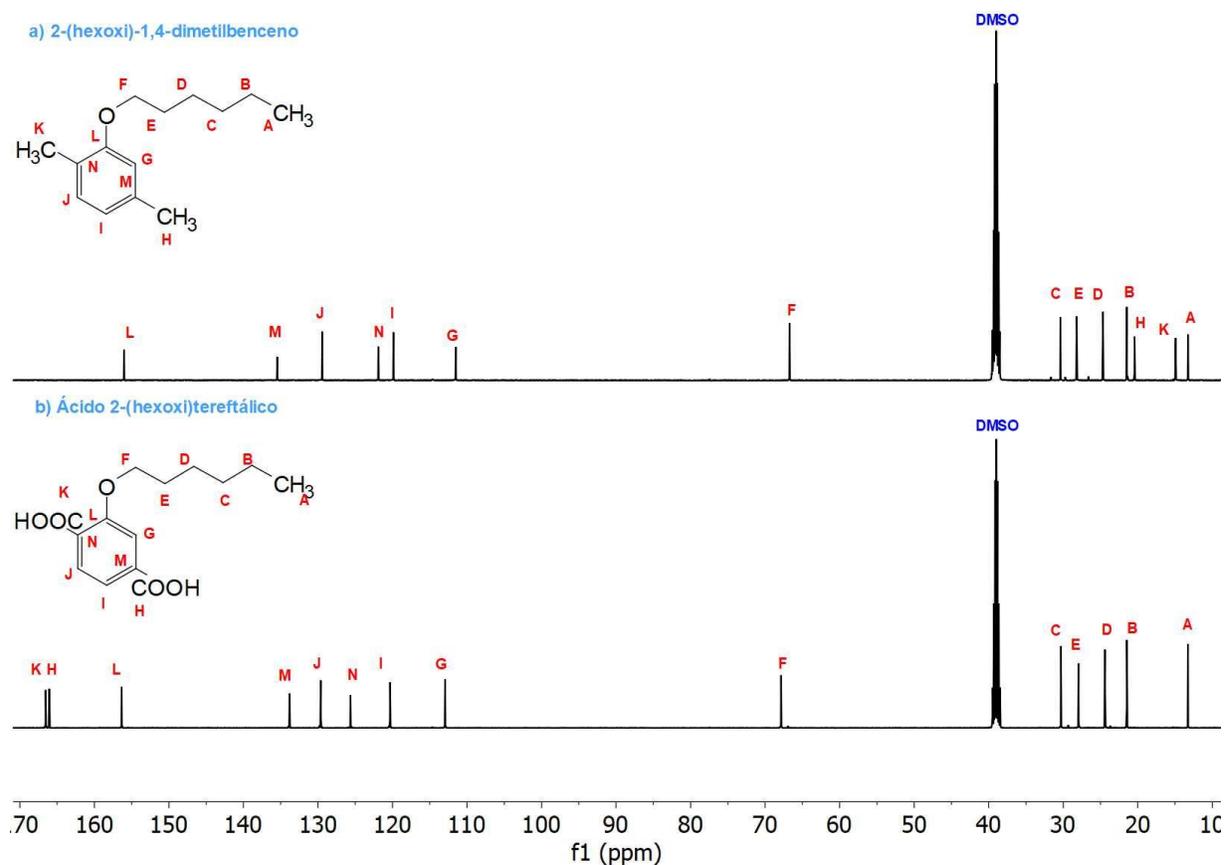


Figura 19. Espectros de RMN de ^{13}C del 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno (a) y ácido 2-(hexoxi)tereftálico (b) en DMSO- D_6 .

También se aprecian los carbonos pertenecientes a la cadena alifática A, B, C, D, y E en δ 13, 21, 24, 28 y 30 ppm respectivamente, y el carbono F α oxígeno, se ubica en un desplazamiento a campo más bajo en 66 ppm, mientras que los carbonos correspondientes al anillo bencénico (G, I, N, J, y M) se ubican a un desplazamiento de δ 111, 119, 121, 129 y 135 ppm,

respectivamente, y a campo más bajo se encuentra el carbono cuaternario L en δ 156 ppm. En el espectro del ácido 2-(hexoxi)tereftálico (b), se observan las mismas señales para los carbonos correspondientes a la cadena alifática (A, B, C, D, E, F) en δ 13, 21, 24, 28, 30 y 67 ppm respectivamente, para los carbonos del anillo (G y N) se observa un ligero desplazamiento a campo bajo en δ 113 y 125, esto debido al efecto desprotector del grupo $-\text{COOH}$. Los carbonos I, J y M se aprecian en δ 120, 129 y 134 ppm respectivamente, teniendo el carbono M un ligero desplazamiento a campo más alto en comparación con el desplazamiento en el espectro del precursor (135 ppm) esto debido probablemente al efecto de desplazamiento a campo más alto que sufre un carbono a 3 enlaces de distancia (carbono M) a un átomo electronegativo, influenciado en mayor medida en el ácido 2-(hexoxi)tereftálico al encontrarse también desapantallado por la presencia del ácido carboxílico. Cabe resaltar que no se aprecian los carbonos primarios H y K del precursor (δ 20 y 14 ppm), estos desaparecen evidentemente en el espectro del ácido (b), sin embargo se observan los carbonos del COOH a un desplazamiento de δ 166 y 165 ppm, señales no observadas en el espectro del precursor.⁸⁴

Cabe hacer mención que las señales encontradas en el espectro de RMN de ^1H en desplazamientos a δ 2.5 y 3.5 ppm, pertenecen al DMSO-D_6 y agua asociada al disolvente, respectivamente. A diferencia, en el espectro de RMN de ^{13}C el DMSO-D_6 se observa en 39 ppm.

Los espectros integrados respectivos a cada compuesto se pueden encontrar en la sección de anexos al final de este documento.

▪ **Espectroscopia Infrarroja**

Los resultados de los análisis de FT-IR para el precursor 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno (a) y el ácido 2-(hexoxi)tereftálico (b) se comparan en la figura 20. En el espectro (a) del precursor se puede observar el estiramiento de los dobles enlaces aromáticos $=\text{C-H}$ en 3022 cm^{-1} , así como los estiramientos del enlace C-H de metilos y metilenos de la cadena alquílica en $2920\text{-}2853\text{ cm}^{-1}$, una banda de absorción en 1500 cm^{-1} debido a la vibración de flexión de los enlaces C-H₂, así como la deformación de los metilenos de la cadena alifática en la región de $1450\text{-}1380$

cm^{-1} . El estiramiento del enlace -C-O del éter se observa en la banda de mediana intensidad en 1261 cm^{-1} , y la señal de 1030 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace del carbono aromático con el éter ($=\text{C-O-}$). También se observa en la región de $1128\text{-}1160 \text{ cm}^{-1}$ la vibración de flexión de los grupos metilos y en la región de 800 cm^{-1} y 846 cm^{-1} se aprecian dos señales referentes al anillo trisustituido en posición 1, 2, 4.

Gpo. Funcional	O-H	=C-H	-C-H	C=O	-C-H ₂	-C-H ₂	-C-O-Ar	-C-H ₃	Sust. Anillo 1,2,4
Núm. onda (cm^{-1})	3036	3022- 3070	2940- 2850	1677	1500	1450- 1380	1261 y 1030-940	1128- 1160	760-850

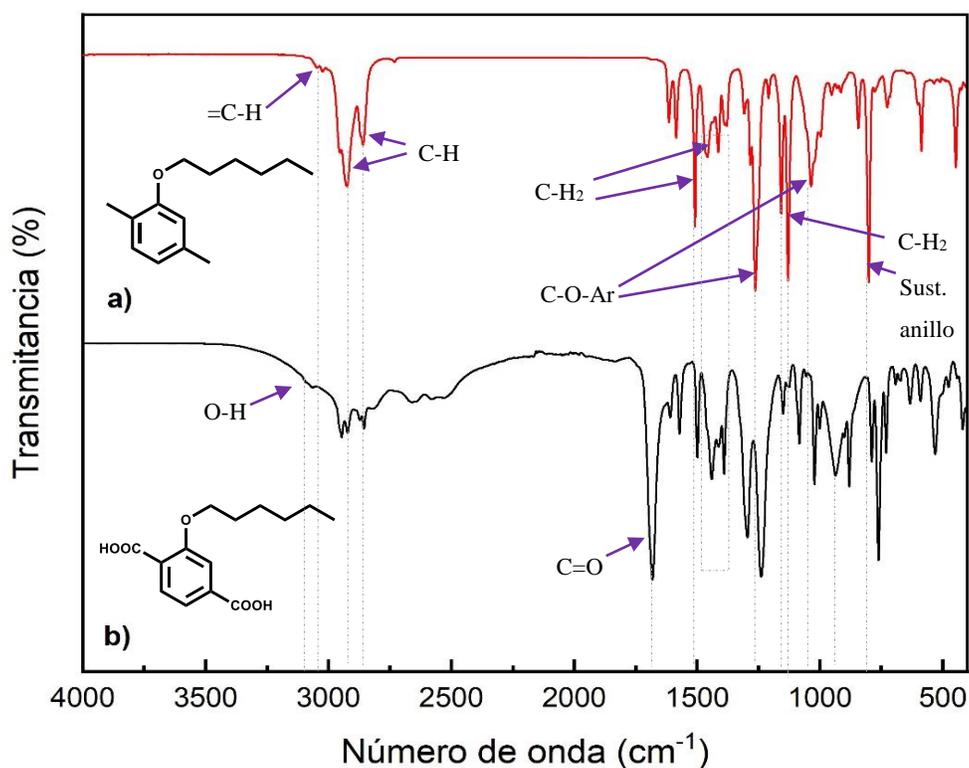


Figura 20. Espectros de FTIR-ATR del 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno (a) y ácido 2-(hexoxi)tereftálico (b).

Para el espectro del ácido 2-(hexoxi)tereftálico (b) se observan las mismas señales de absorción esperadas en las regiones de 3070 cm^{-1} , $2940\text{-}2850 \text{ cm}^{-1}$ debido al estiramiento del enlace $=\text{C-H}$ y del enlace -C-H de la cadena alifática respectivamente. La flexión de los metilenos -C-H_2 en 1496 cm^{-1} , así como el estiramiento del éter cerca de la región de 1260 cm^{-1} , y la señal del

enlace del =C-O en 940 cm^{-1} se aprecian también, así como las señales del anillo trisustituido en 760 y 790 cm^{-1} , bandas de absorción que se encuentran desplazadas a frecuencias menores en comparación con el espectro del precursor (a), esto debido a la presencia de enlaces de puente de hidrógeno intermoleculares en la molécula del ácido carboxílico.⁸³

En el espectro del ácido 2-(hexoxi)tereftálico (b) se observa además en $3075\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ una banda ancha correspondiente al estiramiento del O-H de los ácidos carboxílicos, señal de absorción ancha del grupo O-H característica de los ácidos carboxílicos debido a la formación de enlaces de puente de hidrógeno intermoleculares,⁸² así como la banda ancha en 1677 cm^{-1} del estiramiento del grupo carbonilo, bandas que no aparecen en el espectro del precursor, por lo que se puede corroborar la oxidación de la molécula 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno.⁸³

2.1.2 Síntesis del Ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico

A partir del 2,5-dimetil fenol y bromometilciclohexano se sintetizó el precursor 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno, lo cual se llevó a cabo mediante una reacción de sustitución nucleofílica bimolecular, mediante un mecanismo SN_2 , reacción concertada de un solo paso.

Posteriormente, mediante la oxidación de los grupos metilo utilizando permanganato de potasio se obtuvo el ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico (figura 21).

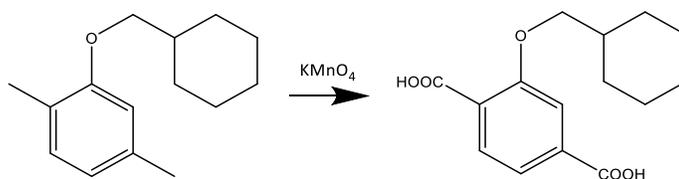


Figura 21. Esquema general de la síntesis del ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico a partir del 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno.

De acuerdo a la literatura al introducir grupos voluminosos en la cadena del PBI mejora su solubilidad en disolventes orgánicos, por lo que se espera que con la adición del ciclohexano se

pueda disminuir la interacción de puentes de hidrógeno, o interacciones electrostáticas entre las cadenas de PBI⁷³. De igual manera, al disminuir el empaquetamiento de las cadenas mediante la modificación de la estructura se puede favorecer la permeabilidad de los gases.⁴⁶

En estas reacciones se obtuvieron rendimientos del 38% para el precursor 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno y 42% para el ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico.

▪ Resonancia Magnética Nuclear

En la figura 22 se muestran los espectros de RMN de ¹H del precursor 2-(ciclohexilmetoxi) y del monómero ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico.

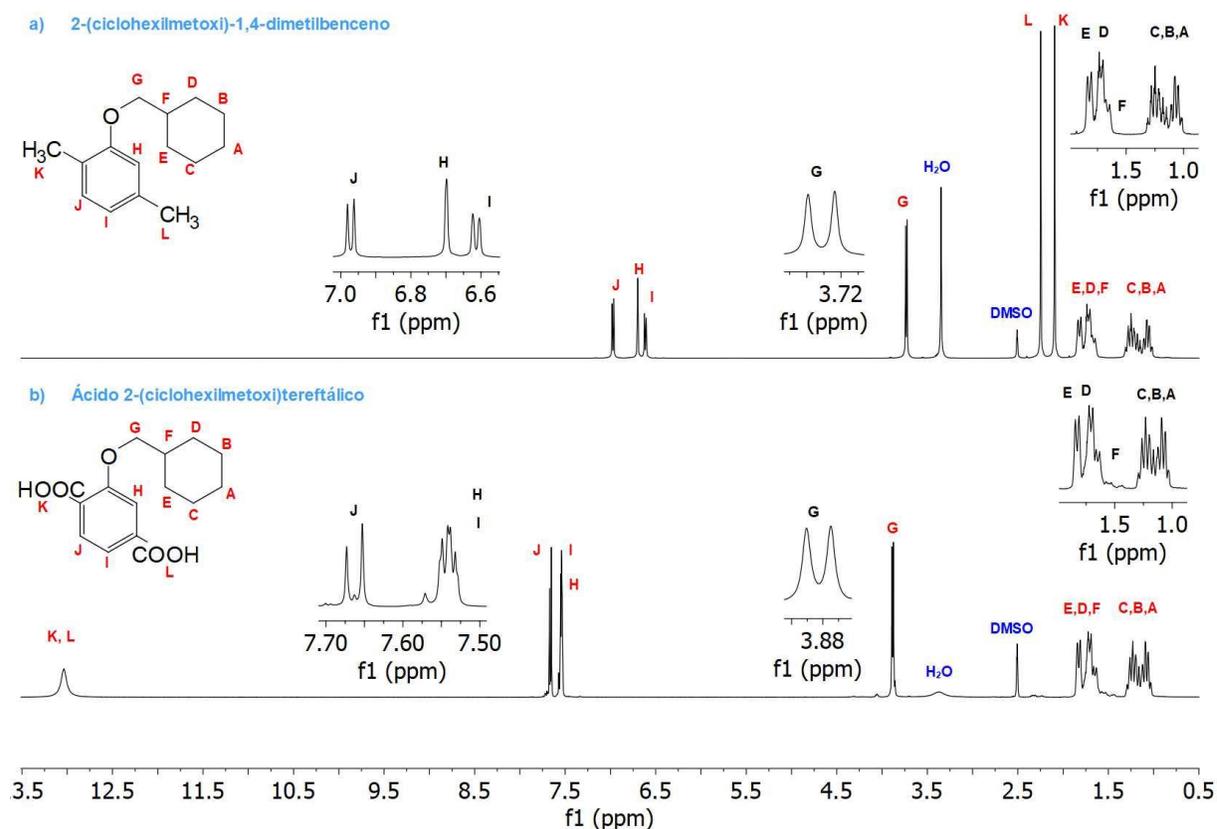


Figura 22. Espectros de RMN de ¹H del 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno (a) y ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico (b) en DMSO-D₆.

El primer espectro (a) corresponde al precursor 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno, en donde se muestran las señales de los protones correspondientes al ciclohexil como multipletes de δ 1 a 1.3 ppm (A, B y C) y de δ 1.6 a 1.9 ppm (F, D y E), a un desplazamiento de δ 2.1 y 2.2 ppm se encuentran los metilos L y K respectivamente. Se observa también el doblete referente a los protones del metileno α al éter (G) a δ 3.7 ppm, por último, se pueden ver las señales correspondientes a los protones aromáticos (I, J y H) a δ 6.6, 6.7 y 7 ppm, respectivamente. En el caso del espectro del ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico (b) se encuentran las mismas señales para los protones del ciclohexil (A, B, C, F, D y E) al mismo desplazamiento anteriormente mencionado (δ 1-1.3 ppm y δ 1.6-1.9 ppm), sin embargo, la señal correspondiente al metileno α al éter (G), tuvo un ligero desplazamiento a campo bajo a δ 3.9 ppm, de igual manera los protones aromáticos (J, I y H) tuvieron un desplazamiento a frecuencias más altas δ 7.6 y 7.7 ppm, esto debido al efecto electroatractor de los grupos $-\text{COOH}$ presentes en la molécula del monómero. La señal correspondiente a los protones ácidos se muestra como un singulete ancho en δ 13 ppm (señal que no se observa en el espectro a), indicando que la oxidación del precursor se logró con éxito, lo cual se puede confirmar también al no observar las señales correspondientes a los metilos K y L del precursor (espectro a) en el espectro del ácido (b).

Las señales encontradas en desplazamientos a δ 2.5 y 3.5 ppm, pertenecen al DMSO- D_6 y agua asociada al disolvente, respectivamente.

Los resultados de la estructura química del 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno se corroboraron mediante los espectros de RMN de ^{13}C mostrados en la figura 23. En el espectro del precursor (a) se aprecian los carbonos primarios (N y Ñ) a un desplazamiento de δ 16 y 21 ppm respectivamente, encontrándose el carbono N a campo más alto dado el efecto de desplazamiento a campo alto para el carbono a 3 enlaces de distancia (N) al elemento electronegativo en RMN de ^{13}C .⁸³ También se aprecian los carbonos pertenecientes al cicloalcano A en 26 ppm, B y C en 25 ppm, D y E en 30 ppm y F en δ 37 ppm, el carbono G que se encuentra α al oxígeno se ubica en δ 73 ppm. Los carbonos aromáticos (H, I, J, K, L y M) se ubican a un desplazamiento de δ 157, 112, 136, 120, 130 y 123 ppm, respectivamente. En el espectro del ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico (b), se observan las mismas señales para los carbonos correspondientes al ciclohexil (A, B y C, D y E, F) en δ 26, 25, 29 y 37 ppm respectivamente, desplazamientos similares a los apreciados en el espectro del precursor.

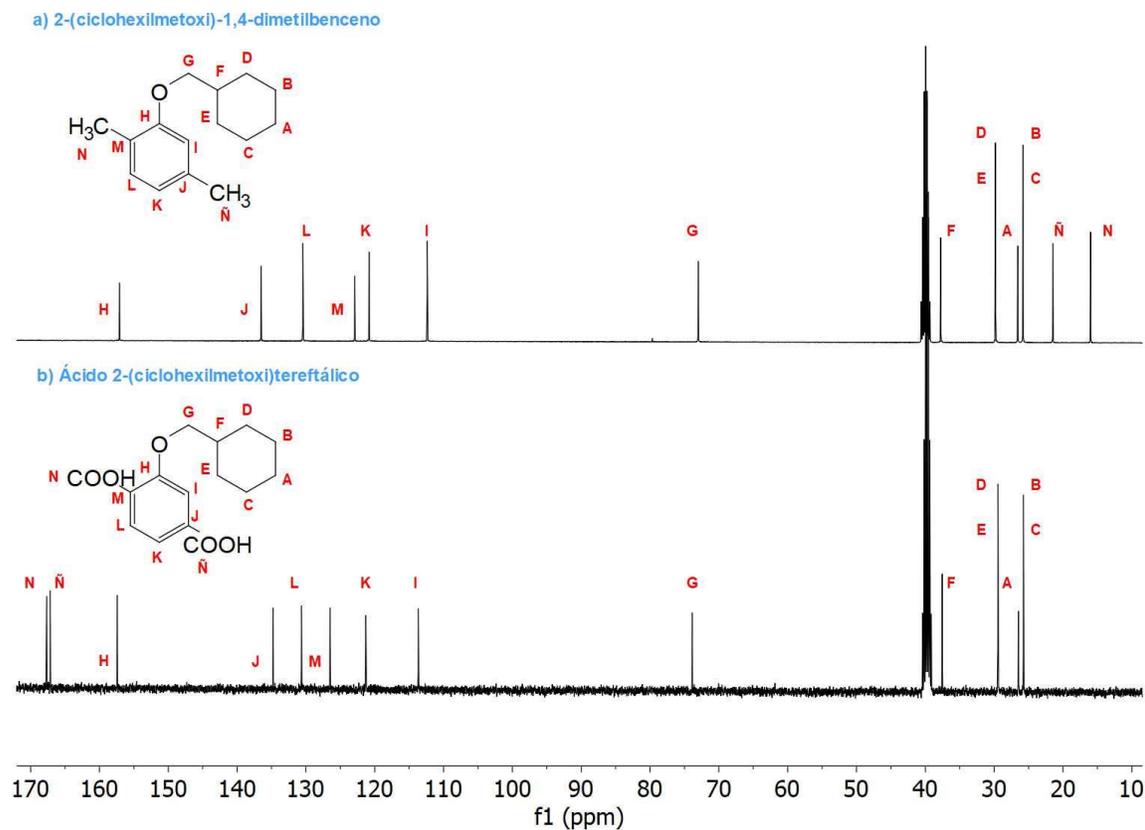


Figura 23. Espectros de RMN de ^{13}C del 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno (a) y ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico (b) en DMSO-D_6 .

El carbono secundario (G) α al oxígeno se encuentra en 74 ppm y los carbonos del anillo aromático (H, I, J, K, L y M) se aprecian en δ 157, 113, 135, 121, 130 y 126 ppm, respectivamente, los carbonos I, K y M tienen un ligero desplazamiento a campo bajo en comparación con los carbonos del precursor debido a la presencia del grupo $-\text{COOH}$, mientras que el carbono J tiene un ligero desplazamiento a campo alto debido a su posición orto al oxígeno así como la influencia del ácido carboxílico, la cual se confirma al observar los carbonos del ácido carboxílico (N y Ñ) a un desplazamiento de δ 167 y 166 ppm sumado con la ausencia de los metilos del precursor, corroborando así la oxidación de la molécula 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno.

▪ **Espectroscopía Infrarroja**

En la figura 24 se muestran los resultados de espectroscopía infrarroja para el precursor 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno (a) y para el ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico (b).

Gpo. Funcional	O-H	=C-H	-C-H	C=O	-C-H ₂	-C-O-Ar	-C-H ₂	Sust. Anillo 1,2,4
Núm. onda (cm ⁻¹)	3254	3040- 3080	2919- 2843	1677	1500- 1450	1240 y 1020	1050	755-845

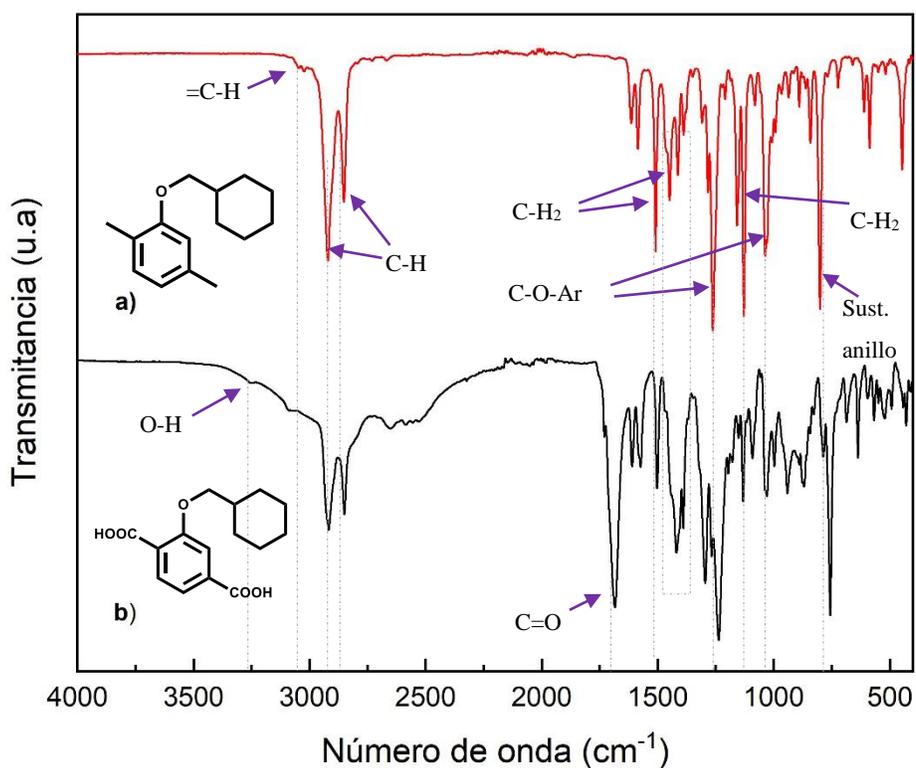


Figura 24. Espectros de FTIR-ATR de 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno (a) y ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico (b).

En el espectro del precursor se observan las señales esperadas, el estiramiento del enlace =C-H alrededor de 3040 cm⁻¹, los estiramientos del enlace C-H de los metilenos del ciclohexano en

2843-2919 cm^{-1} y la banda de flexión del enlace C-H alrededor de 1509 cm^{-1} , así como la deformación de los metilenos alrededor de 1450 cm^{-1} y en 633 cm^{-1} . Se observa otro pico de absorción en 1235 cm^{-1} para el enlace del éter C-O-Ar junto con las señales de absorción en 938 cm^{-1} y 869 cm^{-1} . También se aprecian las bandas del anillo aromático trisustituido en 800 cm^{-1} y 840 cm^{-1} .

Para el espectro del ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico se observan las mismas señales referentes a los enlaces =C-H del anillo aromático en 3080 cm^{-1} , así como las señales de los metilenos del ciclohexano en 2919 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} . En 1500 cm^{-1} se aprecia la vibración de flexión de los metilenos y en la región de 1450-1380 cm^{-1} la deformación del enlace -C-H₂. Además en 1243 cm^{-1} se aprecia la señal de vibración del enlace éter -C-O-C= junto con las señales en la región de 1020 cm^{-1} , y en 747 y 785 cm^{-1} se observan las señales de vibración del anillo trisustituido, las cuales se encuentran desplazadas a números de onda menores en comparación con el espectro del precursor (a), debido a la presencia de enlaces de puente de hidrógeno intermoleculares en la molécula del ácido carboxílico.

Además de las señales ya mencionadas se aprecia una banda de absorción intensa en 1677 cm^{-1} para el enlace C=O del ácido carboxílico, así como una banda ancha referente al estiramiento del enlace O-H de este ácido alrededor de 3254-2500 cm^{-1} señal de absorción ancha debido a la formación de enlaces de puente de hidrógeno intermoleculares, señales que no se encuentran presentes en el espectro del precursor, por lo que con éstas señales se puede corroborar la oxidación de la molécula 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno.

2.2 Síntesis de polímeros y copolímeros al azar

Los polibenzimidazoles se sintetizaron mediante la reacción de condensación entre la 3,3-diaminobencidina y derivados del ácido tereftálico sustituido con diferentes grupos orgánicos, en cantidades equimolares. Por su parte, el copolímero al azar se sintetizó a partir de la 3,3-diaminobencidina (1 mmol) y los dos monómeros ácidos en relación 50:50 (1 mmol). Las síntesis se llevaron a cabo en presencia del reactivo de Eaton como disolvente y agente de ciclación. Como se mencionó en los antecedentes de este trabajo, el Reactivo de Eaton es un medio menos viscoso y más fácil de manejar, además de llevar a cabo polimerizaciones a

temperaturas de 140°C, ya que de acuerdo a la literatura a temperaturas menores la ciclación del grupo imidazol es incompleta y a temperaturas mayores se reporta la posible descomposición del ácido metansulfónico.⁸⁵ Por lo que en este trabajo se realizó la síntesis de polibenzimidazoles a 140°C en el RE con una relación de 7% en peso de monómero y 93% de disolvente (RE), donde esta relación se ha reportado como la óptima debido a que un aumento en la concentración de monómero no favorece la velocidad de la policondensación, y un aumento del RE ralentiza la reacción sin lograr la obtención de pesos moleculares más altos, mientras que en condiciones óptimas se reporta un aumento de las viscosidades inherentes al aumentar el tiempo de reacción, lo cual implicaría un aumento del peso molecular de los PBI.⁶⁷ En este contexto, se sintetizaron dos polímeros a diferentes tiempos de reacción (4h, 5h y 9h), a la vez el copolímero se sintetizó a tiempos de reacción de 4h y 6h, con la finalidad de poder evaluar lo que implicaría un efecto en el peso molecular del polímero. Los tiempos de reacción menores se variaron de acuerdo al aumento de la viscosidad observada en las soluciones y de esta manera evitar que la solución llegara a presentar dificultad en la agitación, el tiempo máximo de reacción se eligió para prevenir la gelificación del polímero. En la tabla 1 se muestran los respectivos tiempos de reacción y la nomenclatura asignada conforme al monómero inicial y al tiempo de síntesis. El polímero denominado como PBI-AcHex se refiere al PBI sintetizado a partir del ácido 2-(hexoxi)tereftálico, y el PBI sintetizado a partir del ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico se nombra como PBI-AcCic. Los copolímeros se designan como CoPol.

Tabla 1. Polibenzimidazoles sintetizados.

Polímero	t (h)	Polímero	t (h)	Copolímero	t (h)
PBI-AcHex-01	5	PBI-AcCic-01	4	CoPol-01	4
PBI-AcHex-02	9			CoPol-02	6

2.2.1 PBI-AcHex

Para la síntesis del polibenzimidazol PBI-AcHex se realizó la policondensación a partir de la 3,3'-diaminobencidina y el ácido 2-(hexoxi)tereftálico, el esquema de reacción se muestra en la figura 25. La síntesis se realizó a dos tiempos de reacción diferentes, 5 y 9 h, de esta manera es posible la obtención de polímeros con diferentes pesos moleculares y realizar un estudio comparativo entre resultados.

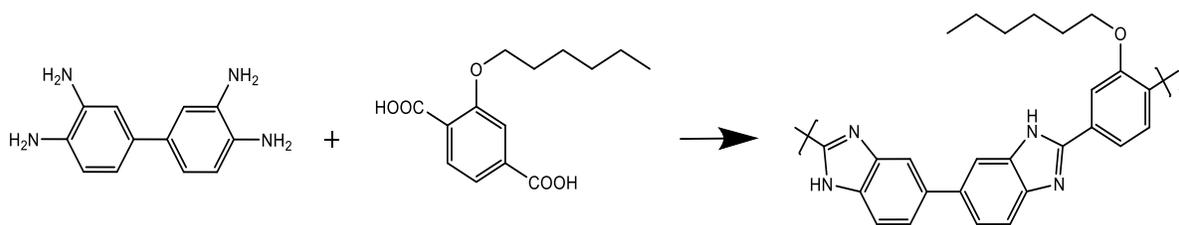


Figura 25. Síntesis de polibenzimidazol a partir de 3,3'-diaminobencidina y Ácido 2-(hexoxi)tereftálico (PBI-AcHex).

▪ Resonancia Magnética Nuclear

En la figura 26 se muestran los espectros de RMN-¹H de los PBI-AcHex a tiempos de reacción de 5h y 9h (a y b, respectivamente), los cuales muestran las señales esperadas, de acuerdo a los espectros de RMN de ¹H reportados para polibenzimidazoles comerciales o en otros trabajos de investigación.^{78 86}

En ambos espectros se pueden apreciar las señales de los protones de la cadena alquílica en un desplazamiento entre δ 0.8 y 2.15 ppm, así como la señal en δ 4.47 ppm correspondiente a los protones del metileno α al éter. Los desplazamientos de los protones aromáticos se presentan entre δ 7.51 y 8.81 ppm,⁸⁷ apareciendo en 7.5-8 ppm los protones del benzimidazol (M, K y L) con una integración para 6 hidrógenos y los protones aromáticos del benceno unido al anillo de imidazol (G, H e I) integrando para 3 hidrógenos, los cuales se observan en 8.1-8.5 ppm.^{69 87}

Por último se puede apreciar en δ 13.5 ppm con una integración de un hidrógeno, la señal correspondiente al protón del imidazol N-H, como una señal ancha de baja intensidad comúnmente observada para este tipo de polímeros.⁷³ En general los espectros mostraron el

ensanchamiento de las señales correspondientes, lo cual era de esperarse debido a la formación de diferentes tamaños de cadenas, sin embargo, las señales se encuentran en los desplazamientos químicos característicos tanto de protones aromáticos como de protones alquílicos, lo que nos lleva a confirmar la presencia del PBI-AcHex-01 y PBI-AcHex-02.

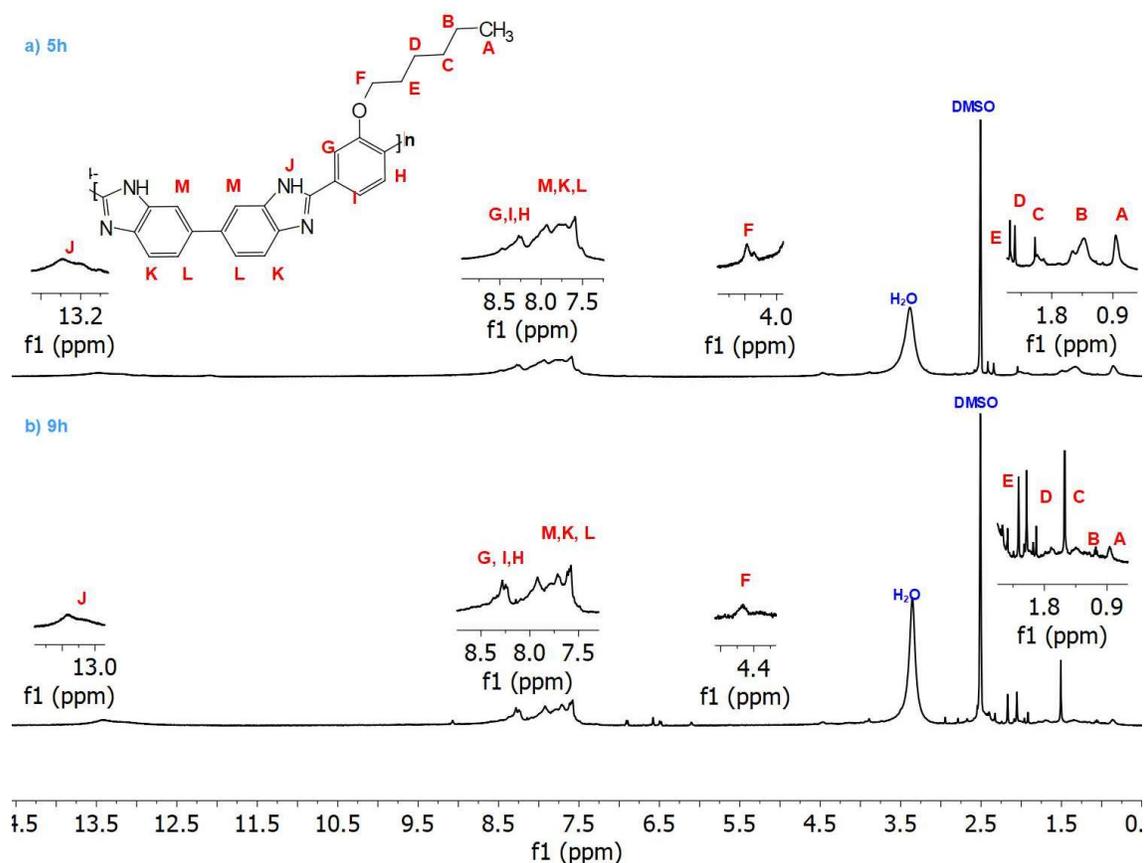


Figura 26. Espectros de RMN de ^1H de los PBI-AcHex en DMSO-D_6 .

Los espectros de cada polímero donde se incluye la integración de las señales se pueden encontrar en la sección de Anexos al final de este documento.

▪ **Espectroscopía Infrarroja**

Los polibenzimidazoles también fueron caracterizados por FT-IR, donde se confirmó la presencia de los grupos imidazol, el N-H, y los anillos aromáticos trisustituidos, así como el ensanchamiento de las señales comúnmente observado en estos polímeros.

En la figura 27 se muestran los espectros de FTIR-ATR respectivos a los PBI-AcHex, sintetizados a 5 y 9 horas de reacción.

Gpo. Funcional	N-H	-C-H	C=C y C=N	Sust. 2, 6 anillo	C-H	-C-O-Ar	-C-H Benz.	Anillo PBI
Núm. onda (cm ⁻¹)	3400 y 3150	2975 y 2880	1611 y 1570	1420- 1470	1375	1280 y 1000	1220	800

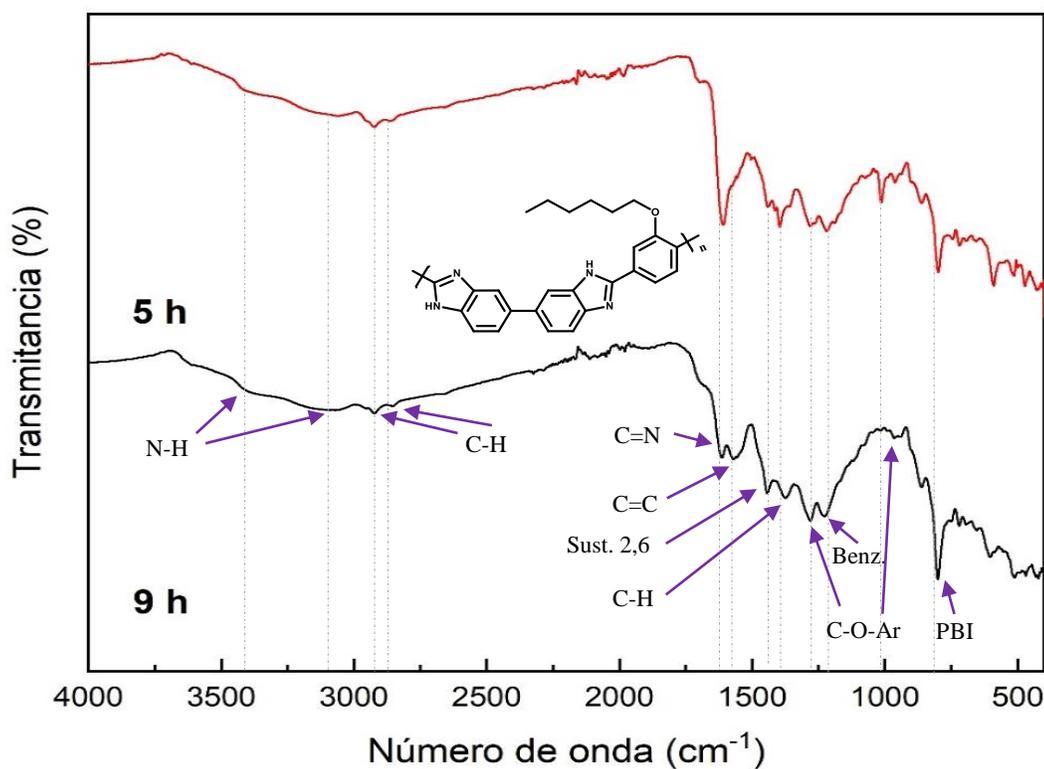


Figura 27. Espectros de FTIR-ATR de los PBI-AcHex.

En los espectros se logran apreciar las bandas características de absorción en 3400 y 3150 cm^{-1} debido al estiramiento asimétrico del enlace N-H típico del anillo imidazol y a los hidrógenos aromáticos del benzimidazol,⁶⁹ además alrededor de 3070 cm^{-1} se presenta un pico de absorción del estiramiento del enlace C-H aromático.⁸⁸

En la región de 2975-2880 cm^{-1} se observa la banda correspondiente a los estiramientos de los grupos metilos y metilenos presentes en la cadena alquílica. La banda ubicada a 1611 cm^{-1} debida al estiramiento asimétrico del grupo C=N y C=C en 1570 cm^{-1} , la vibración en el plano del anillo 2,6-disustituido benzimidazol en la región de 1420-1470 cm^{-1} .^{89 90} También, se observa una banda de absorción de flexión del enlace C-H en 1375 cm^{-1} .

Además, se puede ver en 1280 cm^{-1} el estiramiento asimétrico del enlace C-O⁷³ así como la banda en 1000 cm^{-1} , y en 1220 cm^{-1} un pico de absorción debido a la deformación en el plano del enlace C-H del benzimidazol 2,6 disustituido. Se puede observar a 800 cm^{-1} aproximadamente, la banda que corresponde a la vibración del anillo heterocíclico fuera del plano C-H en anillos de benceno sustituidos.⁸⁷

Es posible asignar también un pico alrededor de 3650 cm^{-1} el cual corresponde al estiramiento O-H que puede atribuirse a la presencia de agua en la muestra ya que los polibenzimidazoles son materiales higroscópicos que poseen una alta afinidad por las moléculas de agua.⁹¹ Cabe señalar que no se observa una señal referente a residuos del enlace carbonilo entre 1650 y 1780 cm^{-1} , sugiriendo la completa ciclación del anillo imidazol, por lo que estos resultados coinciden con los resultados obtenidos por RMN.

La conversión de las reacciones de policondensación a 5 y 9 horas de reacción se determinó en 93 y 99% respectivamente.

2.2.2 PBI-AcCic

En la figura 28 se muestra el esquema de la síntesis del PBI-AcCic, polibenzimidazol sintetizado a partir de la 3,3-diaminobencidina y el ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico, igualmente obtenido como en el caso anterior a temperatura de 140°C y utilizando como disolvente el RE

en una relación de 7% en peso del monómero y 93% en peso del ER, la síntesis se realizó solamente a un tiempo de reacción de 5 horas.

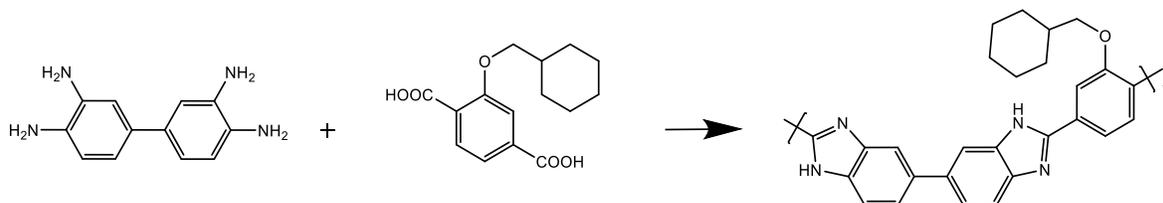


Figura 28. Síntesis de polibenzimidazol a partir de 3,3'-diaminobencidina y Ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico (PBI-AcCic).

▪ Resonancia Magnética Nuclear

El espectro de RMN de ^1H del PBI-AcCic sintetizado a un tiempo de reacción de 4 horas se muestra en la figura 29. Además, el espectro de este polímero con las señales integradas se encuentra al final de este documento en la sección de Anexos.

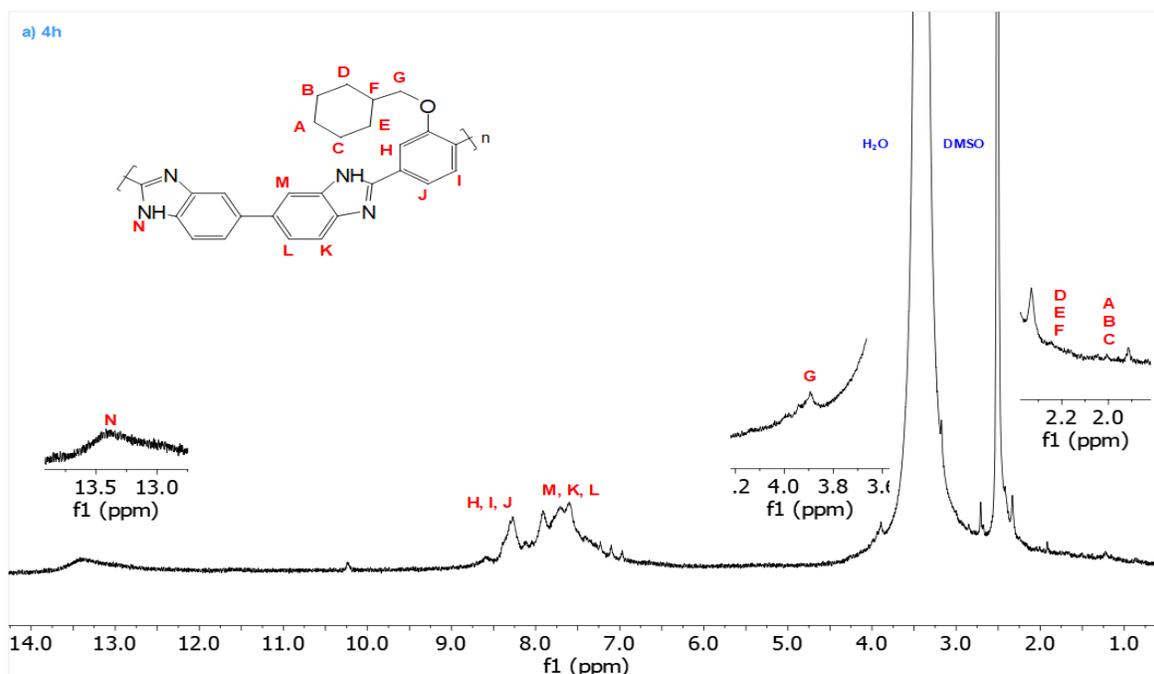


Figura 29. Espectros de RMN de ^1H del PBI-AcCic en DMSO-D_6 .

En el espectro del PBI-AcCic, el protón del imidazol (N) aparece en δ 13.4 ppm, como una señal ancha de baja intensidad, característica de los PBI. Se aprecia la señal de los protones aromáticos del anillo benzimidazol (M, K y L) alrededor de δ 7.5 y 8 ppm con una integración de 6 protones, así como los protones del anillo bencénico (H, I y J) los cuales se observan ligeramente desplazados a campo más bajo en δ 8.4 ppm.⁸⁴ La integración de estas señales referentes a los protones aromáticos corresponde a 9 protones. Sin embargo, la señal de los protones referentes al ciclohexano no se logran apreciar en su totalidad, ya que se encuentran probablemente traslapados con la señal del DMSO. Igualmente, el protón del metileno α al oxígeno, parece estar traslapado en δ 4 ppm por la señal del H₂O asociada al disolvente, pero se alcanza a distinguir el singulete correspondiente a una integración de 2 protones.

El espectro de RMN de ¹H del PBI-AcCic-01, mostró las señales ensanchadas características y esperadas, desafortunadamente en este caso no fue posible disminuir en mayor proporción el contenido de humedad en el mismo, cuya señal se traslapó con algunas de las señales del polímero.

- **Espectroscopía Infrarroja**

La caracterización por FT-IR del polímero PBI-AcCic (figura 30), presenta las bandas características de absorción de los PBI, una señal ancha en la región 3400-3150 cm⁻¹ referente al estiramiento asimétrico del enlace N-H característico del anillo imidazol y a los hidrógenos aromáticos del benzimidazol, alrededor de 3050 cm⁻¹ un pico de absorción del estiramiento del enlace =C-H aromático y en 2913-2853 cm⁻¹ las bandas correspondientes a los estiramientos asimétricos y simétricos del enlace C-H de los grupos metilenos presentes en el cicloalcano.

Una banda ubicada en 1620 cm⁻¹ debido al estiramiento asimétrico del grupo C=N y C=C en 1567 cm⁻¹, en adición con una señal en la región de 1440 cm⁻¹ perteneciente a la vibración en el plano del anillo benzimidazol 2,6-disustituido.⁶⁷ Además se observa en 1290 cm⁻¹ el estiramiento asimétrico del enlace C-O-Ar junto con la señal de absorción en 975 cm⁻¹.^{66 92} En 1220 cm⁻¹ se aprecia un pico de absorción debido a la deformación en el plano del enlace C-H del benzimidazol 2,6 disustituido. También, se observa un pico de absorción en 800 cm⁻¹,

banda que corresponde a la vibración del anillo heterocíclico fuera del plano C-H en anillos de benceno sustituidos, lo cual confirma la estructura del PBI obtenido.⁸⁷

<i>Gpo. Funcional</i>	<i>N-H</i>	<i>-C-H</i>	<i>C=N y C=C</i>	<i>Sust. 2, 6 anillo</i>	<i>-C-O-Ar</i>	<i>Anillo PBI</i>
<i>Núm. onda (cm⁻¹)</i>	3400 y 3150	2913 y 2853	1611 y 1570	1440	1290 y 975	800

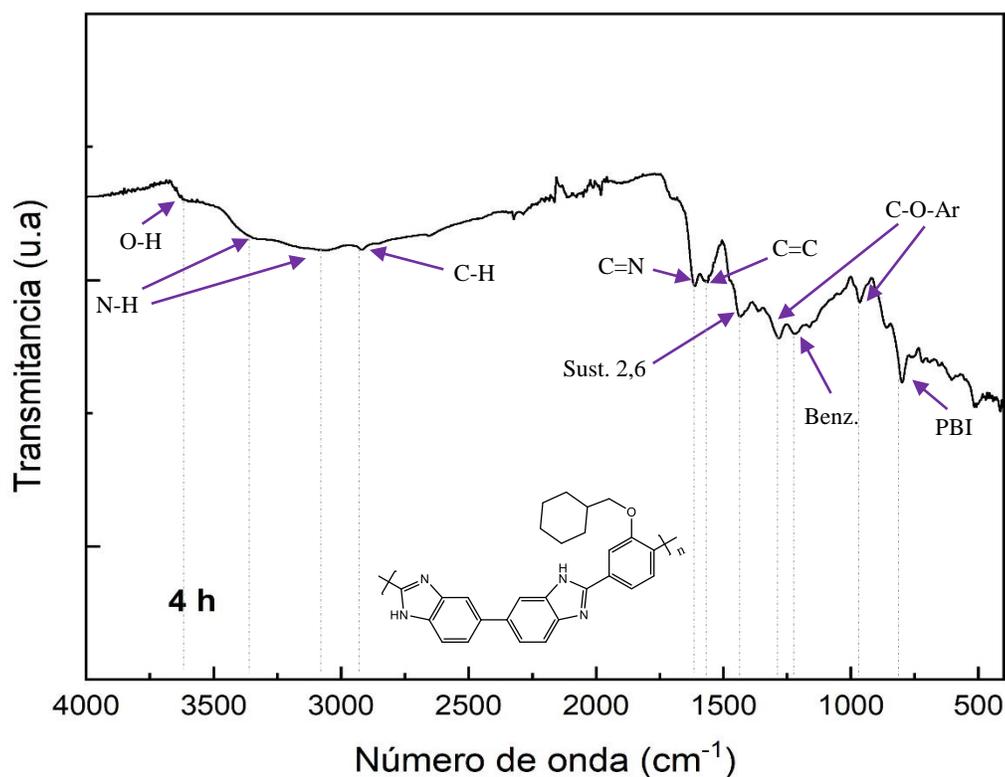


Figura 30. Espectro de FTIR-ATR del PBI-AcCic.

En 3620 cm^{-1} se aprecia un pico de absorción el cual corresponde al estiramiento O-H que puede atribuirse a la presencia de agua en la muestra. Se observa la ausencia de señal referente a residuos del enlace carbonilo entre $1650\text{ y }1780\text{ cm}^{-1}$, sugiriendo la completa ciclación del anillo imidazol.⁸⁷ La obtención del correspondiente polímero se determinó en una conversión del 83% con respecto a la proporción inicial de monómeros.

2.2.3 CoPol

Las copolimerizaciones al azar de la 3,3-diaminobencidina y dos diferentes diácidos carboxílicos con sustituyentes lineales y cíclicos, llevadas a cabo en el mismo paso de reacción, se realizaron con la finalidad de obtener polibenzimidazoles de mayor irregularidad en sus estructuras, que favorecieran la disminución en el arreglo de las cadenas poliméricas, para facilitar la solubilidad de los materiales en la preparación de las membranas poliméricas.

La síntesis del copolímero CoPol se realizó mediante la policondensación a partir de la 3,3'-diaminobencidina, el ácido 2-(hexoxi)tereftálico y el ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico, el esquema de reacción se muestra en la figura 31. La síntesis se realizó a dos diferentes tiempos de reacción (4 y 6 h) para poder realizar un estudio comparativo entre resultados.

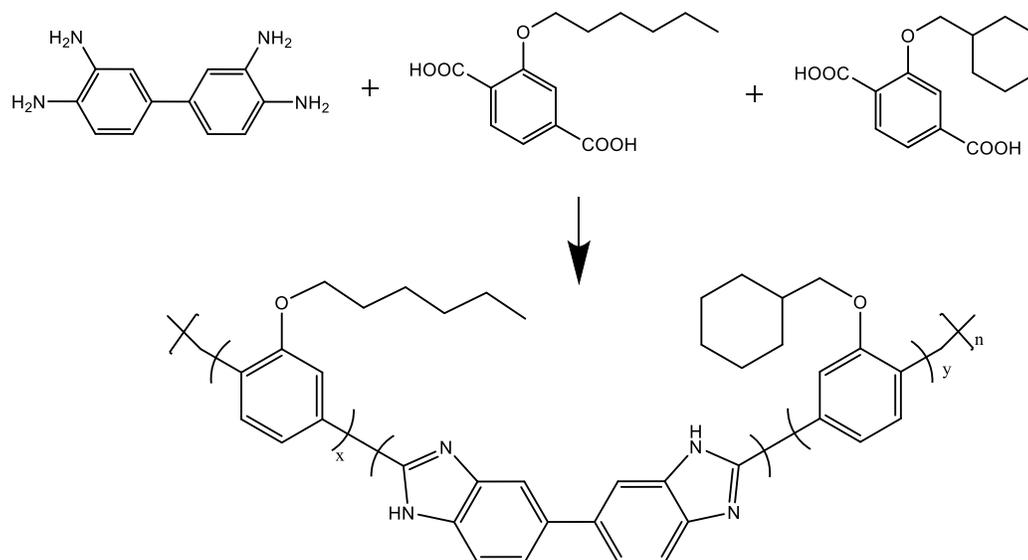


Figura 31. Síntesis de copolibenzimidazol al azar a partir de 3,3'-diaminobencidina, Ácido 2-(hexoxi)tereftálico y Ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico (CoPol).

- **Resonancia Magnética Nuclear**

En la figura 32 se muestran los espectros de RMN de ^1H de los copolímeros sintetizados a 4 horas (a) y 6 horas de reacción (b). En ambos espectros se aprecian las señales esperadas, el protón del imidazol (Y) en δ 13.4 ppm, así como las señales de los protones aromáticos del anillo benzimidazol (N, Ñ, O, P, Q y R) entre δ 7.5 y 8 ppm. Los protones de los anillos bencénicos (S, T, U, V, W y X) se observan en δ 8.2-8.6 ppm,⁸⁴ la señal de los protones referentes a los metilenos del ciclohexano se observan entre δ 1 y 2 ppm, mientras que los metilenos de la cadena alquílica (I, J, K y L) aparecen entre δ 2.4 y 1.9 ppm, respectivamente.

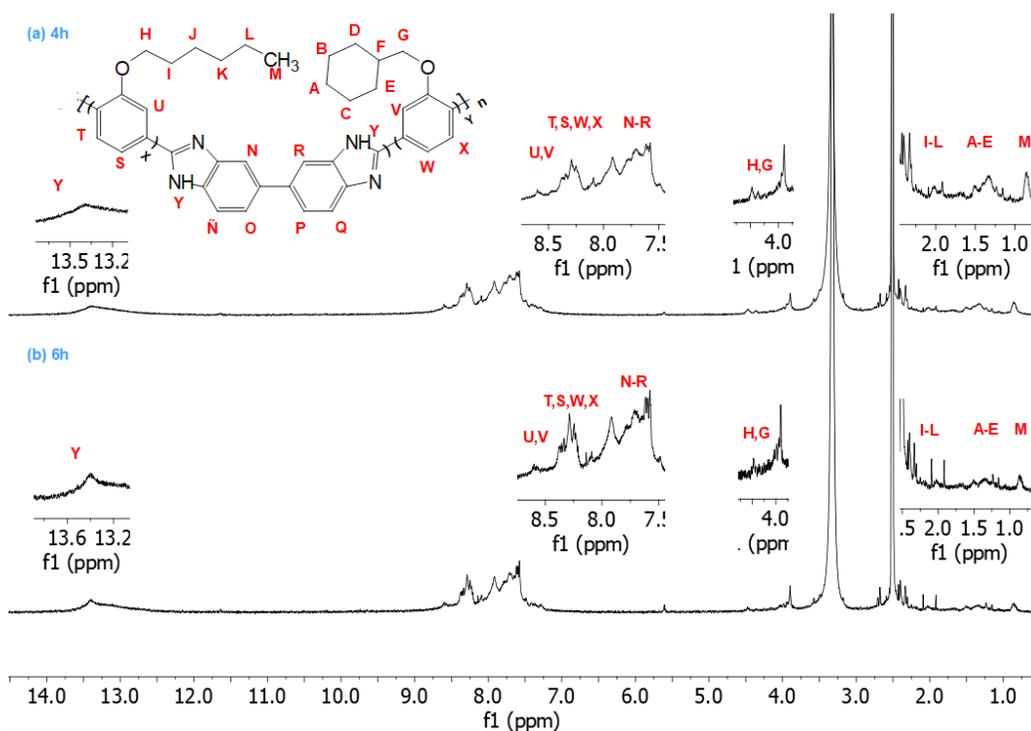


Figura 32. Espectros de RMN de ^1H del copolímero de PBI en DMSO-D_6 .

Los protones del metilo M se aprecian en δ 0.8 ppm, mientras que los protones de los metilenos H y G α al oxígeno, aparecen δ 4.3 y 3.9 ppm, respectivamente. Mediante estos resultados se puede confirmar la síntesis del copolibenzimidazol. Cabe señalar que en este caso, también era de esperarse la obtención de espectros con señales ensanchadas y mayor número de las mismas,

debido a que el copolímero se sintetizó a partir de dos ácidos dicarboxílicos diferentes con secuencia al azar, por lo que se espera una mayor variación y ensanchamiento en las señales. Debido a lo anterior, para la determinación de la composición en el copolímero, se tomó en consideración la señal correspondiente a los protones del metileno α al oxígeno de la cadena alifática y del ciclohexano, debido a una ligera mejor resolución y fácil integración, teniendo como resultado para el CoPol a un tiempo de reacción de 4 h, un contenido de 44% para la cadena alifática y 56% respecto al cicloalcano. Por otro lado, en el caso del copolímero sintetizado a un tiempo de reacción de 6h, se obtuvieron porcentajes de 40% de la cadena alifática y 60% para el ciclohexano, mostrando en ambos tiempos de reacción una reactividad mayor para el ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico. Sin embargo, dada la baja resolución de las señales se considera que la determinación de la composición del copolímero es poco precisa. Se ha reportado en la literatura que la composición final en polimerización por mecanismo en etapas, se espera que sea muy cercana a la relación inicial de monómeros.^{86 93}

Los espectros de ambos copolímeros donde se incluye la integración de las señales se encuentran en la sección de Anexos de este documento.

- **Espectroscopía Infrarroja**

La caracterización por FTIR-ATR de los copolímeros CoPol mostrada en la figura 33, los cuales fueron sintetizados a partir del ácido 2-(hexoxi)tereftálico y del ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico, presentan las bandas características de absorción de los PBI, una señal ancha en la región $3400-3150\text{ cm}^{-1}$ referente al estiramiento asimétrico del enlace N-H característico del anillo imidazol y a los hidrógenos aromáticos del benzimidazol, alrededor de 3060 cm^{-1} un pico de absorción del estiramiento del enlace $=\text{C-H}$ aromático.⁹⁴

Las bandas de los estiramientos C-H de los grupos metilenos presentes en el cicloalcano y en la cadena alifática, se aprecian en 2914 y 2860 cm^{-1} . En $1616-1562\text{ cm}^{-1}$ se observa una banda de mediana intensidad debido al estiramiento asimétrico del grupo C=N y C=C, también se aprecia la señal característica en la región de 1440 cm^{-1} perteneciente a la vibración en el plano del anillo benzimidazol 2,6-disustituido.⁶⁶

Además, se observa en 1280 cm^{-1} el estiramiento asimétrico del enlace C-O-Ar junto con la señal de absorción en 960 cm^{-1} . También, se aprecia un pico de absorción en 1220 cm^{-1} debido a la deformación en el plano del enlace C-H del benzimidazol 2,6 disustituido y en 800 cm^{-1} , banda que corresponde a la vibración del anillo heterocíclico fuera del plano C-H en anillos de benceno sustituidos.⁸⁷

Gpo. Funcional	N-H	-C-H	C=N, C=C	Sust. 2, 6 anillo	-C-O-Ar	-C-H Benz.	Anillo PBI
Núm. onda (cm^{-1})	3400 y 3150	2914 y 2860	1616 y 1562	1440	1290 y 960	1220	800

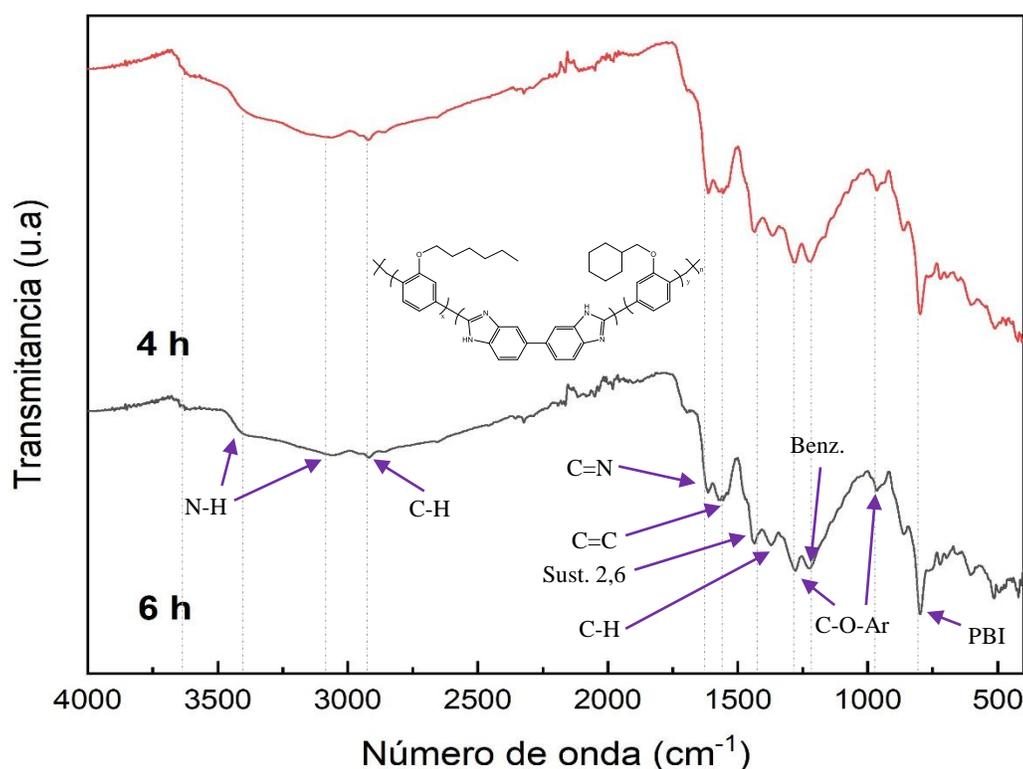


Figura 33. Espectro de FTIR-ATR del Copolímero de PBI.

En 3650 cm^{-1} se aprecia un pico de absorción el cual corresponde al estiramiento O-H el cual se atribuye a la presencia de agua en la muestra. Los resultados anteriores, coinciden con los

obtenidos por RMN, los cuales confirman la presencia de los copolímeros de PBI sustituidos con diferentes grupos orgánicos.

La conversión de las reacciones de copolicondensación a 4 y 6 horas de reacción se determinó en 90 y 92% respectivamente.

2.2.4 Viscosidad Inherente

En de la literatura se reporta la viscosidad inherente como un referente del peso molecular de los polibenzimidazoles, la cual se determina por lo general en ácido sulfúrico o distintos disolventes apróticos.⁸⁶ La viscosidad inherente de los polímeros sintetizados se determinó en NMP como se mencionó previamente en la metodología. En la tabla 2 se muestran los valores obtenidos de las mediciones de viscosidad inherente de los diferentes PBI.

Se ha reportado en la literatura diversos polibenzimidazoles que con $\eta_{inh} > 0.7$ producen películas resistentes y flexibles, por lo que los resultados mencionados en la tabla 2 para los polibenzimidazoles y copolibenzimidazoles obtenidos en este estudio, son favorables para la elaboración de las membranas.^{84 89}

Tabla 2. Valores de viscosidad inherente en NMP de los PBI sintetizados.

Polímero	η (dL/g)	Polímero	η (dL/g)	CoPolímero	η (dL/g)
PBI-AcHex-01	1.95	PBI-AcCic-01	1.12	CoPol-01	0.76
PBI-AcHex-02	1.36			CoPol-02	1.43

El polímero PBI-AcHex-01 mostró un valor más alto de viscosidad lo cual podría implicar una mejor capacidad para la formación de la membrana, mientras que el polímero PBI-AcHex-02 mostró valores más bajos de viscosidad, debido a que presentó una mayor fracción de material

insoluble, probablemente asociada a un peso molecular más alto ya que éste se sintetizó a un tiempo de reacción de 9 horas. Como se mencionó anteriormente, a mayores tiempos de reacción se consiguen viscosidades inherentes más altas, las cuales se encuentran relacionadas con los altos pesos moleculares del polímero, incluso pudiendo llegar a haber entrecruzamiento lo cual conlleva a la obtención de fracciones insolubles del polímero.⁶⁷ El polímero PBI-AcCic-01, sintetizado a un tiempo de reacción de 4 horas muestra también valores de viscosidad favorables (1.12 dL/g) así como el copolímero sintetizado a 6 horas de reacción (1.43 dL/g), mientras que el copolímero sintetizado a un tiempo de reacción de 4 horas fue el que mostró la viscosidad inherente más baja (0.76 dL/g), esto debido al menor tiempo de reacción (4 h), así como al cambio de la estructura menos rígida, debido a la introducción tanto de la cadena alifática y de los ciclos en los sustituyentes de la parte aromática, introducidas al azar. El cambio en la estructura interrumpirá de manera más efectiva el empaquetamiento de las cadenas del PBI, favoreciendo a la vez la solubilidad del copolímero, pues ambos copolímeros mostraron una fracción insoluble menor que los polímeros. A pesar de tener una viscosidad inherente menor a 1, el CoPol-01 también logró formar película como se ha visto con otros PBI sintetizados en el grupo de trabajo.⁷⁸ El CoPol-02 sintetizado en 6h de reacción presenta una mayor viscosidad que el CoPol-01 debido a un mayor tiempo de reacción, lo que favorecería la obtención de pesos moleculares más altos. No obstante, la viscosidad de este copolímero es menor comparada con el valor obtenido para el PBI-AcHex-01, el cual se sintetizó a 5 horas de reacción, por lo que se considera que este comportamiento podría estar asociado precisamente a la estructura del copolímero, donde se presentan al azar los monómeros con los sustituyentes lineales y cíclicos.

2.2.5 *Análisis termogravimétrico*

Para determinar la estabilidad de los polibenzimidazoles sintetizados se realizaron estudios termogravimétricos los cuales se muestran en la figura 34.

En los termogramas se aprecian tres pérdidas de masa, la primera es una ligera pérdida en peso (1.5-6%) alrededor de los 100°C debido a la desorción de agua⁶⁷ ya que los PBI son muy higroscópicos y tienden a absorber y retener hasta el 15% en peso de agua.⁹⁵

La segunda pérdida comienza alrededor de 250°C y 300°C (PBI-AcHex y PBI-AcCic respectivamente) atribuida a la eliminación de la cadena alifática y al cicloalcano (31-27% y 15%) presentes en la estructura de los polibenzimidazoles, dado que las cadenas alifáticas poseen una estabilidad menor comparada con las cadenas aromáticas,^{78 94 96} obteniendo una temperatura más alta en el PBI proveniente del ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico debido a una estabilidad mayor del cicloalcano en la estructura. Ambos PBI poseen grupos de éteres en sus estructuras, cuyos enlaces son más susceptibles de romperse a altas temperaturas confiriendo así el rompimiento de las cadenas.⁹⁷ Se puede observar en los termogramas que los tres polímeros (PBI-AcHex-01, PBI-AcHex-02 y PBI-AcCic-01) presentan una tercera temperatura de descomposición que comienza en 603 °C (64-67% y 76%), la cual se atribuye a la degradación de la estructura del polímero, debido al benzimidazol y al anillo aromático.^{60 90} Esta última temperatura es similar a la temperatura de descomposición del m-PBI ⁹⁷ ampliamente reportado en la literatura el cual posee solamente una pérdida importante de masa que comienza alrededor de 600°C, debido a los anillos aromáticos presentes.^{60 89} Li y col. reportaron la síntesis de PBI sintetizados a partir de diferentes ácidos dicarboxílicos con una estabilidad térmica menor que el m-PBI causado probablemente por la introducción de grupos funcionales menos estables (grupos polares y anillos hidrocarbonados) o la interrupción del empaquetamiento de las cadenas.⁴⁶

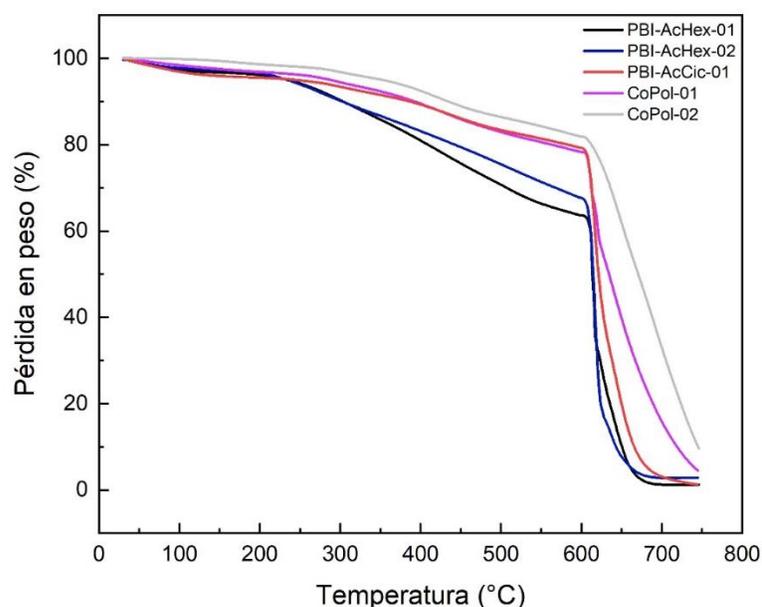


Figura 34. Termograma de los PBIs sintetizados (PBI-AcHex, PBI-AcCic y Copol).

Los copolímeros (CoPol-01 y CoPol-02) presentan 3 pérdidas de peso a temperaturas similares, una inicial en 100°C de 3 y 1.5% respectivamente atribuidas a la absorción de agua, la segunda etapa de degradación en un rango entre 250-500°C con una pérdida de 16 y 13% de masa corresponde a la pérdida del hexil así como del cicloalcano sustituidos lateralmente en el copolímero y posteriormente a 603°C comienza la degradación de la estructura del PBI, comportamiento similar a los polímeros PBI-AcHex y PBI-AcCic.⁸⁴

Las temperaturas de degradación obtenidas para los PBI sintetizados en este trabajo son ligeramente menores a las reportadas para otros PBI,⁶⁰ sin embargo, para su aplicación como membranas de separación de gases no se requiere trabajar a temperaturas extremas, de tal forma que los materiales obtenidos en este trabajo de tesis siguen siendo potenciales candidatos para su aplicación como membranas de separación de gases.

2.3 Preparación de las membranas

Posterior a la obtención de los polímeros y copolímeros, se llevaron a cabo los estudios para la elaboración de las membranas a partir de soluciones en NMP de acuerdo a la metodología mencionada previamente. En la figura 35 se muestran las imágenes de las membranas preparadas con las soluciones de los PBI que poseen un valor de viscosidad inherente dentro del rango sugerido para una adecuada formación de la membrana.

Se puede observar que todas las membranas poseen un color oscuro, esto debido probablemente a los monómeros iniciales utilizados para la síntesis del polibenzimidazol, en este caso monómeros poseedores de grupos alcanos. Rodríguez y col. en trabajos realizados anteriormente en el grupo de trabajo reportaron la elaboración de membranas con PBI a partir de diaminobencidina y ácido adípico, así como a partir de ácido 2-butoxi-tereftálico, [estructura similar al monómero utilizado en este trabajo (ácido 2-hexoxi-tereftálico) para la síntesis del PBI-AcHex] de los cuales obtuvieron membranas de color similar.⁷⁸ Así mismo, también se ha reportado en la literatura un cambio en la apariencia de las membranas debido al procedimiento de secado llevado a cabo.⁸⁹

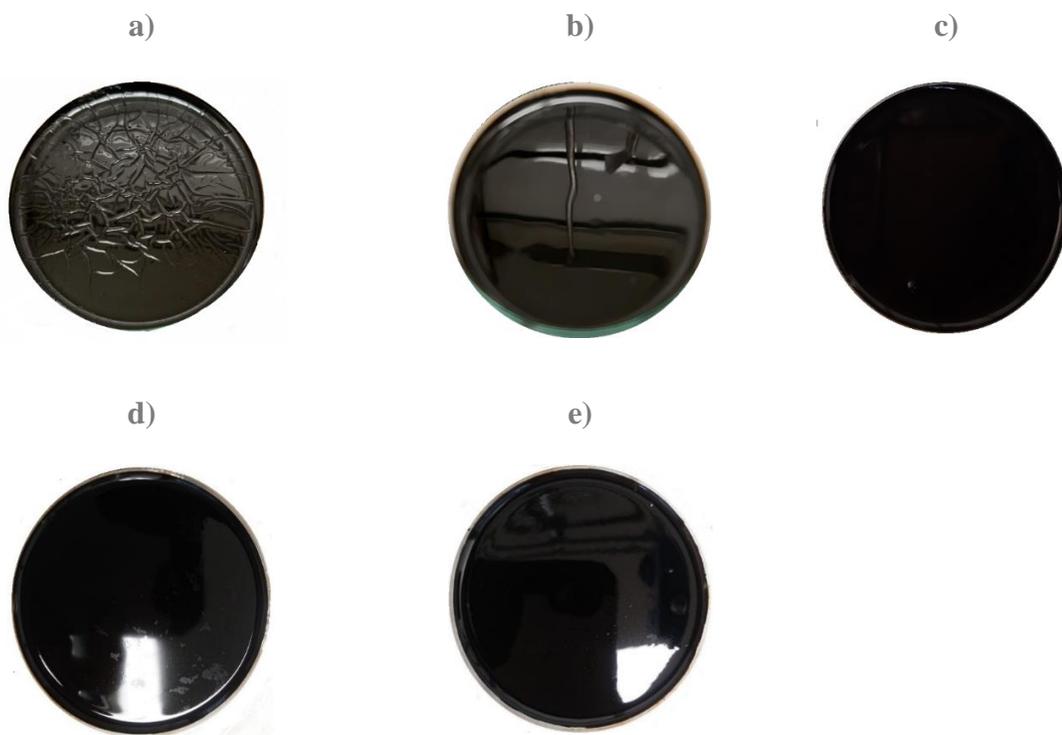


Figura 35. Membranas densas a partir del PBI-AcHex-01 (a), PBI-AcHex-02 (b), PBI-AcCic-01 (c), CoPol-01 (d) y CoPol-02 (e)

La membrana formada a partir del PBI sintetizado a 4 h de reacción [PBI-AcHex-01 (a)] se encuentra con una apariencia rugosa en la superficie, a diferencia de la membrana formada con el polímero sintetizado a 9 h [PBI-AcHex-02 (b)], la cual tiene un aspecto más homogéneo y uniforme. De igual manera la membrana del PBI-AcCic muestra una apariencia uniforme, así como las membranas elaboradas a partir de los copolímeros de 4h y 6h, ambas con una apariencia homogénea. Los PBI sintetizados lograron formar películas sin embargo, al momento de despegar las membranas del molde se presentaron dificultades ya que éstas se fracturaron, por lo que es necesario realizar ensayos bajo otras condiciones de elaboración, como el uso de un material de soporte antiadherente o la modificación de disolvente y/o temperatura de secado para lograr la mejora de resultados, ya que se han reportado diversos efectos de la variación de velocidad de secado de las membranas, lo cual afecta su morfología y homogeneidad, pues a tiempos de secado más rápidos se producen mayores defectos en la membrana, sugiriendo así la necesidad de un estudio más amplio.^{46 89 97} Otro factor que podría afectar es la influencia de la humedad en la calidad de las películas, ya que al ser materiales higroscópicos que pueden

absorber el agua del medio ambiente y causar separación de fase en las soluciones de PBI, provocando la formación de películas porosas.⁴⁶ Esto representa un área de oportunidad para el trabajo a futuro que daría continuidad a este trabajo.

CONCLUSIONES

- I. Se logró sintetizar el precursor 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno mediante una reacción orgánica de Williamson, así como la oxidación de los grupos metilos, obteniendo de manera satisfactoria el ácido 2(hexoxi)tereftálico lo cual fue corroborado por RMN y FTIR. En estas reacciones se obtuvieron buenos rendimientos, de 64% para el 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno y de 38% para el ácido 2-(hexoxi)tereftálico.
- II. Se obtuvo exitosamente la síntesis del precursor 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno, consiguiendo también su oxidación a partir de permanganato de potasio para la obtención del monómero ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico. Los rendimientos obtenidos para estos compuestos fueron del 38% para el precursor 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno y 42% para el ácido 2-(ciclohexilmetoxi) tereftálico.
- III. Se lograron sintetizar dos polibenzimidazoles (PBI-AcHex y PBI-AcCic) a partir de una policondensación mediante la 3,3-diaminobencidina con dos diácidos carboxílicos diferentes: ácido 2-(hexoxi)tereftálico y ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico, empleando el reactivo de Eaton como agente de condensación y disolvente. La estructura química de los polímeros se confirmó mediante RMN de ^1H y FTIR.
- IV. Se sintetizó un copolibenzimidazol (CoPol) con estructura al azar, a partir de la 3,3-diaminobencidina con dos ácidos carboxílicos diferentes en composición molar 50:50, mediante el uso del RE. La estructura química del copolímero se confirmó mediante RMN de ^1H y FTIR.
- V. Los polibenzimidazoles mostraron alta resistencia térmica, con una temperatura de inicio de descomposición (TID) cercana a 250°C para el PBI-AcHex y a 300°C para el PBI-AcCic, cuya disminución en comparación con los PBI reportados en la literatura se atribuyó a la presencia de la cadena alquílica y el cicloalcano los cuales se degradaron a bajas temperaturas, de igual manera la TID para el CoPol inició alrededor de 250°C.
- VI. Los valores de viscosidad inherente obtenidos de los PBI sintetizados se encuentran en el rango adecuado para la preparación de membranas de acuerdo a lo reportado en la literatura.

VII. Tanto los polímeros como el copolímero formaron películas, sin embargo, mostraron ser quebradizas. Por lo tanto, se considera que mediante la optimización de las condiciones de preparación se podrían obtener membranas planas viables para la evaluación de propiedades de separación de mezclas de gases.

TRABAJO A FUTURO

Como trabajo a futuro se considera conveniente la continuidad respecto a la síntesis de los copolímeros en otras composiciones de los monómeros diácido carboxílico y complementar la caracterización con estudios térmicos por calorimetría diferencial de barrido que permita la determinación de la Tg de los PBI.

Con respecto a la optimización de la formación de las membranas se considera el llevar a cabo ensayos a diferentes concentraciones de solución polimérica, estudiar diferentes condiciones de secado de la película y el uso de otros sustratos donde se hace el vaciado de la película, esto con la intención de obtener películas flexibles para su evaluación como membrana de separación de gases.

BIBLIOGRAFÍA

1. Roy, I. *Climate Variability and Sunspot Activity*. (Springer International Publishing, 2018).
2. Rezakazemi, M., Sadrzadeh, M. & Matsuura, T. Thermally stable polymers for advanced high-performance gas separation membranes. *Prog. Energy Combust. Sci.* **66**, 1–41 (2018).
3. Vuuren, D. P. van *et al.* Temperature increase of 21st century mitigation scenarios. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **6**, 492012 (2009).
4. Del, I. & Intergubernamental, G. *Cambio climático 2014. Informe de síntesis. Versión Castellano*. (2014).
5. Vinoba, M. *et al.* Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO₂ separation: A review. *Sep. Purif. Technol.* **188**, 431–450 (2017).
6. Othman, M. R., Tan, S. C. & Bhatia, S. Separability of carbon dioxide from methane using MFI zeolite-silica film deposited on gamma-alumina support. *Microporous Mesoporous Mater.* **121**, 138–144 (2009).
7. Baker, R. W. & Lokhandwala, K. Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 2109–2121 (2008).
8. BP Statistical Review of World Energy. 62 (2019).
9. Moioli, S., Pellegrini, L. A., Ho, M. T. & Wiley, D. E. A comparison between amino acid based solvent and traditional amine solvent processes for CO₂ removal. *Chem. Eng. Res. Des.* **146**, 509–517 (2019).
10. Rufford, T. E. *et al.* The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. *J. Pet. Sci. Eng.* **94–95**, 123–154 (2012).
11. Herzog, H. The Economics of CO₂ Separation and Capture. *Second Dixy Lee Ray Meml. Symp.* 2–19 (1999). doi:10.1016/j.mcna.2010.11.010
12. Baker, R. W. Future directions of membrane gas separation technology. *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 1393–1411 (2002).
13. Salazar, J., Diwekar, U., Joback, K., Berger, A. H. & Bhowan, A. S. Solvent selection for

- post-combustion CO₂capture. *Energy Procedia* **37**, 257–264 (2013).
14. Kotowicz, J., Skorek-Osikowska, A. & Janusz-Szymańska, K. Membrane separation of carbon dioxide in the integrated gasification combined cycle systems. *Arch. Thermodyn.* **31**, 145–164 (2010).
 15. Ismail, A. F., Khulbe, K. C. & Matsuura, T. *Gas separation membranes: Polymeric and inorganic. Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic* (2015). doi:10.1007/978-3-319-01095-3
 16. Ortega Viera, L. *et al.* Membranas vítreas empleadas en la purificación de biogás. *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.* **55**, 24–28 (2015).
 17. Melgar, V. M. A., Kim, J. & Othman, M. R. Zeolitic imidazolate framework membranes for gas separation: A review of synthesis methods and gas separation performance. *J. Ind. Eng. Chem.* **28**, 1–15 (2015).
 18. Padaki, M. *et al.* Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review. *Desalination* **357**, 197–207 (2015).
 19. Coker, D. T., Prabhakar, R. & Freeman, B. D. Gas separation using polymers. *Chem. Eng. Educ.* (2003).
 20. Hoek, E. M. V., Pendergast, M. M. & Tarabara, V. V. *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*. (John Wiley & Sons, Inc., 2013).
 21. Khulbe, K. C., Feng, C. Y. & Matsuura, T. *Synthetic Polymeric Membranes: Characterization by Atomic Force Microscopy*. (Springer Berlin Heidelberg, 2007).
 22. Nollet, J. A. (Abbé). Investigations on the causes for the ebullition of liquids. *J. Memb. Sci.* **100**, 1–3 (1995).
 23. Mitchell, J. K. No Title. *Med. Sci.* **13**, 36 (1831).
 24. Fick, A. On liquid diffusion (Reprint). *J. Memb. Sci.* **100**, 33–38 (1995).
 25. Graham, T. On the Adsorption and Dialytic Separation of Gases by Colloid Septa. (1866).
 26. Daynes, H. A. & Smith, S. W. J. The process of diffusion through a rubber membrane. *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character* **97**, 286–307 (1920).
 27. Richard, M. B. Diffusion in and Through Polymers. *Defect Diffus. Forum* **194–199**, 897–908 (2009).
 28. KRESSMAN, T. R. E. Ion Exchange Resin Membranes and Resin-Impregnated Filter Paper. *Nature* **165**, 568 (1950).

29. LOEB, S. & SOURIRAJAN, S. Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane. in *Saline Water Conversion—II* 117–132 doi:10.1021/ba-1963-0038.ch009
30. J. E., C. Reverse Osmosis Membrane. (1975).
31. Koros, W. J. & Fleming, G. K. Membrane-based gas separation. *J. Memb. Sci.* **83**, 1–80 (1993).
32. Saleh, T. A. & Gupta, V. K. *Nanomaterial and Polymer Membranes. Nanomaterial and Polymer Membranes* (2016). doi:10.1016/c2013-0-19381-6
33. Saleh, T. A. & Gupta, V. K. *Nanomaterial and Polymer Membranes. Nanomaterial and Polymer Membranes* (Elsevier, 2016). doi:10.1016/C2013-0-19381-6
34. Li, K. *Ceramic Membranes for Separation and Reaction*. (Wiley, 2007).
35. Wang, B. *et al.* Separation of light gas mixtures using zeolite SSZ-13 membranes. *Microporous Mesoporous Mater.* **275**, 191–199 (2019).
36. Xu, R., Wang, Z., Wang, M., Qiao, Z. & Wang, J. High nanoparticles loadings mixed matrix membranes via chemical bridging-crosslinking for CO₂ separation. *J. Memb. Sci.* **573**, 455–464 (2019).
37. Nunes, S. P. & Peinemann, K. V. *Membrane Technology: in the Chemical Industry*. (Wiley, 2006).
38. Oyama, S. T. & Stagg-Williams, S. M. *Inorganic, Polymeric and Composite Membranes*. (2011).
39. Fakhari, A., Sadeghi, M., Dinari, M. & Lammertink, R. Association of hard segments in gas separation through polyurethane membranes with aromatic bulky chain extenders. *J. Memb. Sci.* **574**, 136–146 (2019).
40. Bernardo, P. & Clarizia, G. 30 Years of Membrane Technology for Gas Separation. *Chem. Eng.* **32**, 1999–2004 (2013).
41. Abdul Mannan, H., Yih, T. M., Nasir, R., Muhktar, H. & Mohshim, D. F. Fabrication and characterization of polyetherimide/polyvinyl acetate polymer blend membranes for CO₂/CH₄ separation. *Polym. Eng. Sci.* **59**, E293–E301 (2019).
42. Dai, Z., Ansaloni, L. & Deng, L. Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO₂ separation: A review. *Green Energy Environ.* **1**, 102–128 (2016).
43. Barooah, M. & Mandal, B. Synthesis, characterization and CO₂ separation performance of novel PVA/PG/ZIF-8 mixed matrix membrane. *J. Memb. Sci.* **572**, 198–209 (2019).

44. Hu, C. P. *et al.* The gas separation performance adjustment of carbon molecular sieve membrane depending on the chain rigidity and free volume characteristic of the polymeric precursor. *Carbon N. Y.* **143**, 343–351 (2019).
45. Visakh, P. M. & Nazarenko, O. *Nanostructured Polymer Membranes. Nanostructured Polymer Membranes 1*, (John Wiley & Sons, Inc., 2016).
46. Li, X., Singh, R. P., Dudeck, K. W., Berchtold, K. A. & Benicewicz, B. C. Influence of polybenzimidazole main chain structure on H₂/CO₂ separation at elevated temperatures. *J. Memb. Sci.* **461**, 59–68 (2014).
47. Baker, R. W. & Low, B. T. Gas separation membrane materials: A perspective. *Macromolecules* **47**, 6999–7013 (2014).
48. Kim, T. H., Koros, W. J., Husk, G. R. & O'Brien, K. C. Relationship between gas separation properties and chemical structure in a series of aromatic polyimides. *J. Memb. Sci.* **37**, 45–62 (1988).
49. Robeson, L. M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *J. Memb. Sci.* **62**, 165–185 (1991).
50. Budd, P. M. *et al.* Gas separation membranes from polymers of intrinsic microporosity. *J. Memb. Sci.* **251**, 263–269 (2005).
51. Freeman, Benny, Yuri Yampolskii, and Ingo Pinnau, E. *Materials science of membranes for gas and vapor separation. John Wiley & Sons, 2006. Materials science of membranes for gas and vapor separation. John Wiley & Sons (2006).*
52. Pinnau, I. & Freeman, B. D. Formation and Modification of Polymeric Membranes: Overview. 1–22 (2009). doi:10.1021/bk-2000-0744.ch001
53. Rose, I. *et al.* Highly Permeable Benzotriptycene-Based Polymer of Intrinsic Microporosity. *ACS Macro Lett.* **4**, 912–915 (2015).
54. Baker, R. W. *Membrane Technology and Applications.* (Wiley, 2012).
55. Madzarevic, Z. P., Shahid, S., Nijmeijer, K. & Dingemans, T. J. The role of ortho-, meta- and para-substitutions in the main-chain structure of poly(etherimide)s and the effects on CO₂/CH₄ gas separation performance. *Sep. Purif. Technol.* **210**, 242–250 (2019).
56. Singh, R. P., Dahe, G. J., Dudeck, K. W., Welch, C. F. & Berchtold, K. A. High Temperature Polybenzimidazole Hollow Fiber Membranes for Hydrogen Separation and Carbon Dioxide Capture from Synthesis Gas. *Energy Procedia* **63**, 153–159 (2014).

57. Powers, E. J. & Serad, G. A. History and Development of Polybenzimidazoles. *High Perform. Polym. Their Orig. Dev.* 355–373 (2012). doi:10.1007/978-94-011-7073-4_34
58. Borjigin, H. *et al.* Synthesis and characterization of polybenzimidazoles derived from tetraaminodiphenylsulfone for high temperature gas separation membranes. *Polymer (Guildf)*. **71**, 135–142 (2015).
59. Groves, J. F., Agrawal, C. M. & Pearsall, G. W. Study of the fracture toughness and fracture morphology of polybenzimidazole. *J. Mater. Sci.* **27**, 2335–2339 (1992).
60. Vogel, H. & Marvel, C. S. Polybenzimidazoles, new thermally stable polymers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **34**, 1125–1153 (1961).
61. Wrasidlo, W. & Levine, H. H. Polybenzimidazoles. I. Reaction Mechanism and Kinetics. **2**, 4795–4808 (1964).
62. Iwakura, Y., Uno, K. & Imai, Y. Polyphenylenebenzimidazoles. *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* **2**, 2605–2615 (1964).
63. Eaton, P. E., Carlson, G. R. & Lee, J. T. Phosphorus Pentoxide-Methanesulfonic Acid. a Convenient Alternative to Polyphosphoric Acid. *J. Org. Chem.* **38**, 4071–4073 (1973).
64. Leykin, A. Y., Fomenkov, A. I., Galpern, E. G., Stankevich, I. V. & Rusanov, A. L. Some aspects of polybenzimidazoles' synthesis in P₂O₅ containing condensation media. *Polymer (Guildf)*. **51**, 4053–4057 (2010).
65. Olvera-Mancilla, J., Palacios-Alquisira, J., Escobar-Barrios, V. A. & Alexandrova, L. Some aspects of polybenzimidazoles' synthesis in Eaton reagent under different temperatures and microwave irradiation. *J. Macromol. Sci. Part A* **0**, 1–9 (2019).
66. Chen, J. C., Chen, P. Y., Liu, Y. C. & Chen, K. H. Polybenzimidazoles containing bulky substituents and ether linkages for high-temperature proton exchange membrane fuel cell applications. *J. Memb. Sci.* **513**, 270–279 (2016).
67. Olvera-Mancilla, J., Palacios-Alquisira, J. & Alexandrova, L. Eaton's reagent in polybenzimidazole synthesis: The influence of temperature and microwave irradiation. *High Perform. Polym.* **30**, 699–709 (2018).
68. Jouanneau, J., Mercier, R., Gonon, L. & Gebel, G. Synthesis of sulfonated polybenzimidazoles from functionalized monomers: preparation of ionic conducting membranes. *Macromolecules* **40**, 983–990 (2007).
69. Kumar B., S., Sana, B., Unnikrishnan, G., Jana, T. & Kumar K. S., S. Polybenzimidazole

- co-polymers: their synthesis, morphology and high temperature fuel cell membrane properties. *Polym. Chem.* **11**, 1043–1054 (2020).
70. Neuse, E. W. Aromatic polybenzimidazoles. Syntheses, properties and applications. 1–42 (1982). doi:10.1007/bfb0038530
 71. Quartarone, E. & Mustarelli, P. Polymer fuel cells based on polybenzimidazole/H₃PO₄. *Energy Environ. Sci.* **5**, 6436–6444 (2012).
 72. Li, X. *et al.* Arylether-type polybenzimidazoles bearing benzimidazolyl pendants for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* **393**, 99–107 (2018).
 73. Chen, J. C. *et al.* Synthesis of soluble polybenzimidazoles for high-temperature proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) applications. *React. Funct. Polym.* **108**, 122–129 (2016).
 74. Liu, C., Li, X., Xu, J. & Jian, X. Synthesis and characterization of novel polybenzimidazoles containing 4-phenyl phthalazinone moiety. *Eur. Polym. J.* **47**, 1852–1860 (2011).
 75. Kim, S. K., Kim, T. H., Jung, J. W. & Lee, J. C. Polybenzimidazole containing benzimidazole side groups for high-temperature fuel cell applications. *Polymer (Guildf)*. **50**, 3495–3502 (2009).
 76. Kumbharkar, S. C., Karadkar, P. B. & Kharul, U. K. Enhancement of gas permeation properties of polybenzimidazoles by systematic structure architecture. *J. Memb. Sci.* **286**, 161–169 (2006).
 77. Stevens, K. A. *et al.* Influence of temperature on gas transport properties of tetraaminodiphenylsulfone (TADPS) based polybenzimidazoles. *J. Memb. Sci.* **593**, (2020).
 78. Rodríguez Hernández, S. S. Sintesis y Caracterizacion de Polibenzimidazoles con Aplicacion en Separacion de Gases. (Centro de Investigación en Química Aplicada, 2018).
 79. Shrimant, B., Kharul, U. K. & Wadgaonkar, P. P. Design, synthesis, and gas permeation properties of polyimides containing pendent imidazolium groups. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **56**, 1721–1729 (2018).
 80. Departamento de Química Física - Universidad de Valencia. Resonancia Magnética

- Nuclear. *Qfiii* 1–36 (2012).
81. Carraher, C. E. *Seymour/Carraher's Polymer Chemistry: Sixth Edition*. (CRC Press, 2003).
 82. Wade, L. G., Pedrero, Á. M. M. & Garcia, C. B. *Química orgánica*. (Pearson Educación, 2004).
 83. Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. R. *Introduction to spectroscopy*. (2015).
 84. MAHESH KULKARNI, RAVINDRA POTREKAR, R. A. KULKARNI, S. P. V. Synthesis and Characterization of Novel Polybenzimidazoles bearing Pendant Phenoxyamine Groups. *Polymer (Guildf)*. **48**, 5776–5793 (2008).
 85. Ueda, M., Sato, M. & Mochizuki, A. Poly(benzimidazole) Synthesis by Direct Reaction of Diacids and Tetramine. *Macromolecules* **18**, 2723–2726 (1985).
 86. Singh, R. P., Li, X., Dudeck, K. W., Benicewicz, B. C. & Berchtold, K. A. Polybenzimidazole based random copolymers containing hexafluoroisopropylidene functional groups for gas separations at elevated temperatures. *Polymer (Guildf)*. **119**, 134–141 (2017).
 87. Ni, J. *et al.* Synthesis and properties of highly branched polybenzimidazoles as proton exchange membranes for high-temperature fuel cells. *J. Mater. Chem. C* **4**, 4814–4821 (2016).
 88. Chen, B., Luan, D., Jiao, G., Zhao, D. & Zhu, Y. Preparation of high temperature resistance polybenzimidazole resin. *Front. Chem. China* **4**, 207–209 (2009).
 89. Li, X., Qian, G., Chen, X. & Benicewicz, B. C. Synthesis and characterization of a new fluorine-containing polybenzimidazole (PBI) for proton-conducting membranes in fuel cells. *Fuel Cells* **13**, 832–842 (2013).
 90. Qing, S., Huang, W. & Yan, D. Synthesis and characterization of thermally stable sulfonated polybenzimidazoles. **41**, 1589–1595 (2005).
 91. Ullah, R. *et al.* Synthesis, characterization and evaluation of porous polybenzimidazole materials for CO₂ adsorption at high pressures. *Adsorption* **22**, 247–260 (2016).
 92. Chen, J. C. *et al.* Synthesis of soluble polybenzimidazoles for high-temperature proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) applications. *React. Funct. Polym.* **108**, 122–129 (2016).

93. Odian, G. *PRINCIPLES OF POLIMERIZATION*. (2004).
94. Kumar B, S., Sana, B., Unnikrishnan, G., Jana, T. & Kumar K S, S. Polybenzimidazole co-polymers: Their synthesis, morphology and high temperature fuel cell membrane properties. *Polym. Chem.* **11**, 1043–1054 (2020).
95. Fishel, K. J. *et al.* Solution polymerization of polybenzimidazole. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **54**, 1795–1802 (2016).
96. Kumbharkar, S. C. & Kharul, U. K. New N-substituted ABPBI: Synthesis and evaluation of gas permeation properties. *J. Memb. Sci.* **360**, 418–425 (2010).
97. Ou, T. *et al.* A facile method of asymmetric ether-containing polybenzimidazole membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 12337–12345 (2018).

ANEXO

Información adicional sobre mecanismos de reacción.

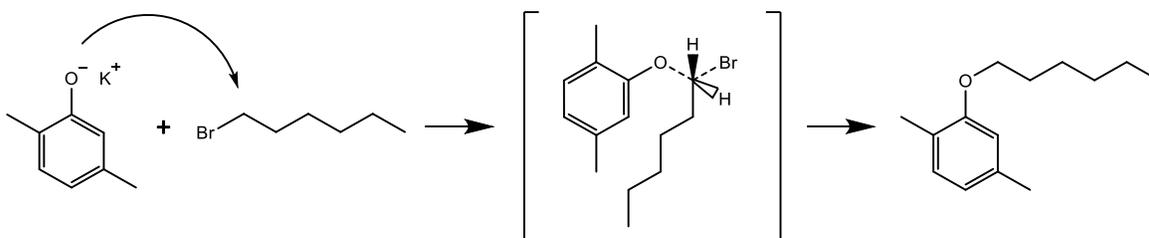


Figura 36. Mecanismo de reacción para la síntesis del precursor 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno.

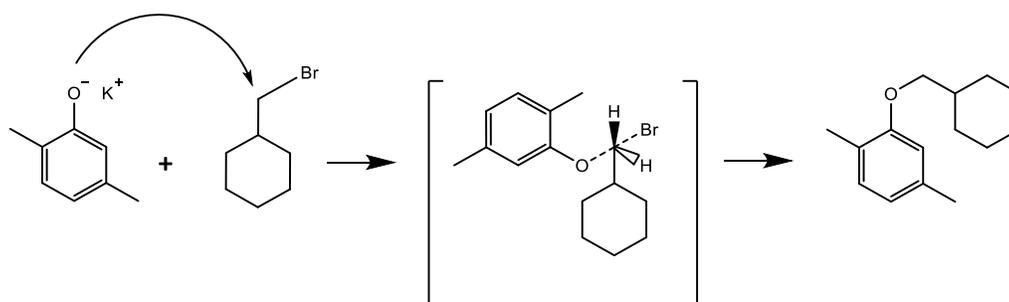


Figura 37. Mecanismo de reacción para la síntesis del precursor 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno.

Información adicional de RMN de ^1H .

Precursor 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 6.98 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 6.72 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 6.62 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 3.93 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.25 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 1.71 (dq, $J = 6.4, 8.0$ Hz, 2H), 1.50 – 1.25 (m, 7H), 0.92 – 0.83 (m, 3H).

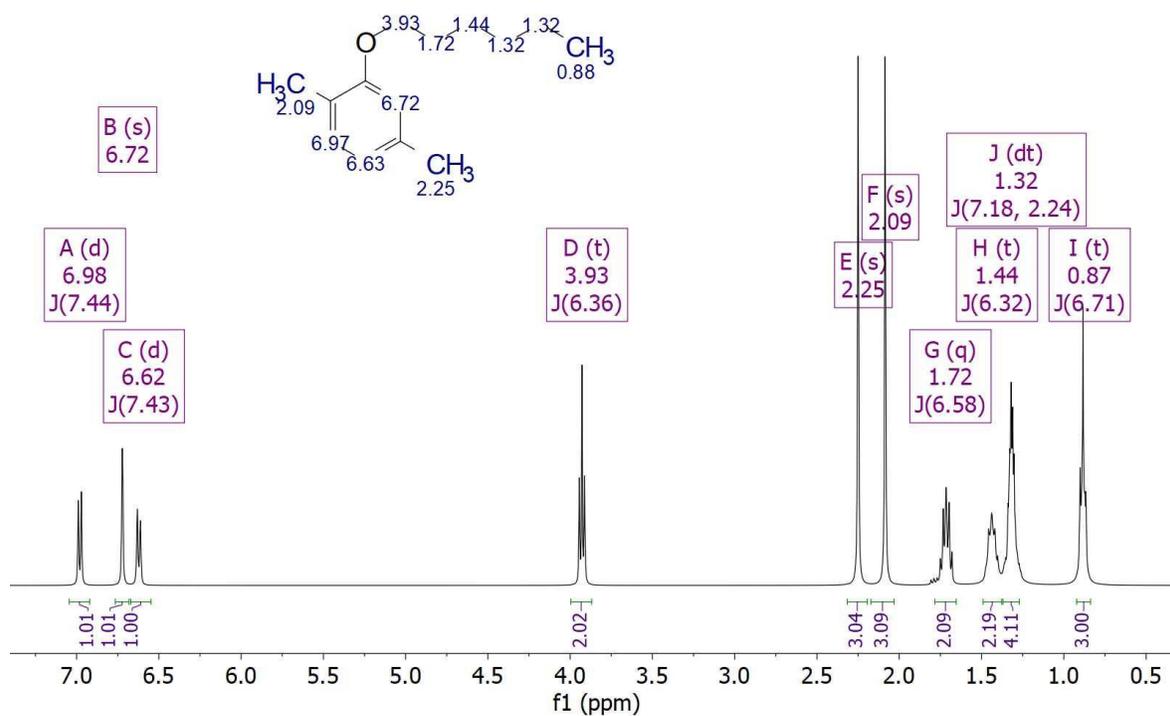


Figura 38. Espectro integrado de RMN de ^1H para el precursor 2-(hexoxi)-1,4-dimetilbenceno.

Ácido 2-(hexoxi)tereftálico

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 13.08 (s, 2H), 7.66 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.54 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 4.07 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 1.71 (q, $J = 6.5$ Hz, 2H), 1.44 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 1.30 (dt, 4H), 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H).

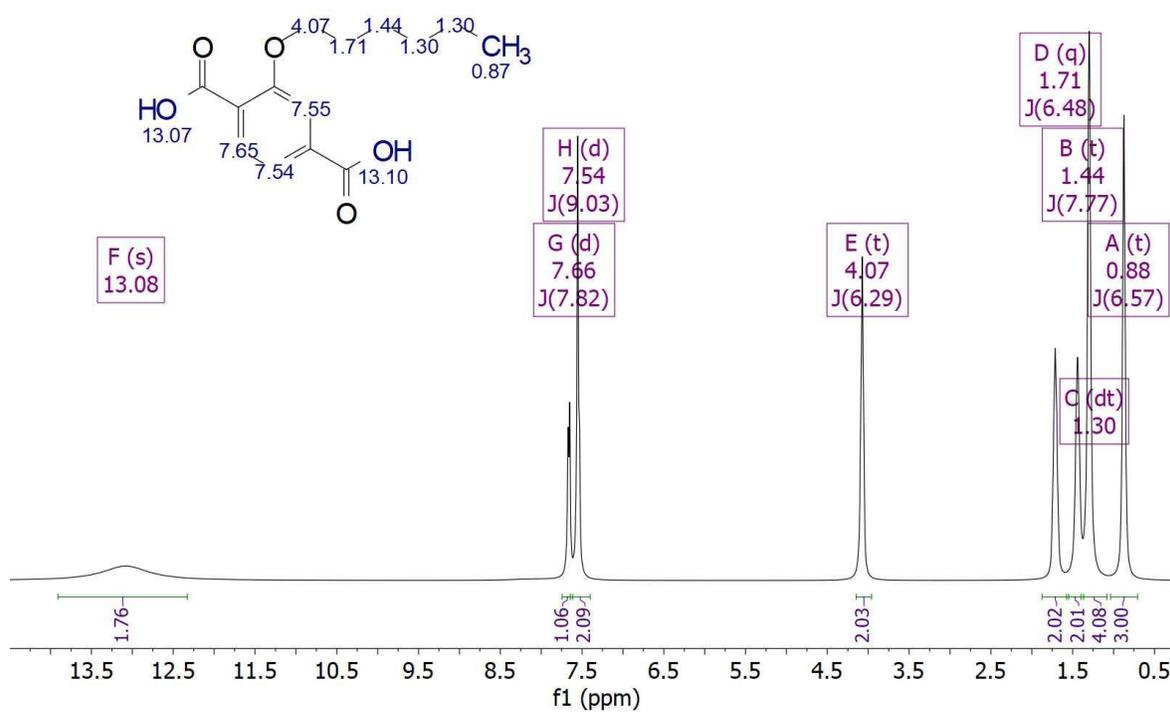


Figura 39. Espectro integrado de RMN de ^1H para el Ácido 2-(hexoxi)tereftálico.

Precursor 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 6.97 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.70 (s, 1H), 6.61 (dd, *J* = 1.6, 7.4 Hz, 1H), 3.73 (d, *J* = 6.2 Hz, 2H), 2.25 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 1.85 – 1.78 (m, 2H), 1.75 – 1.69 (m, 3H), 1.69 – 1.63 (m, 1H), 1.34 – 0.99 (m, 6H).

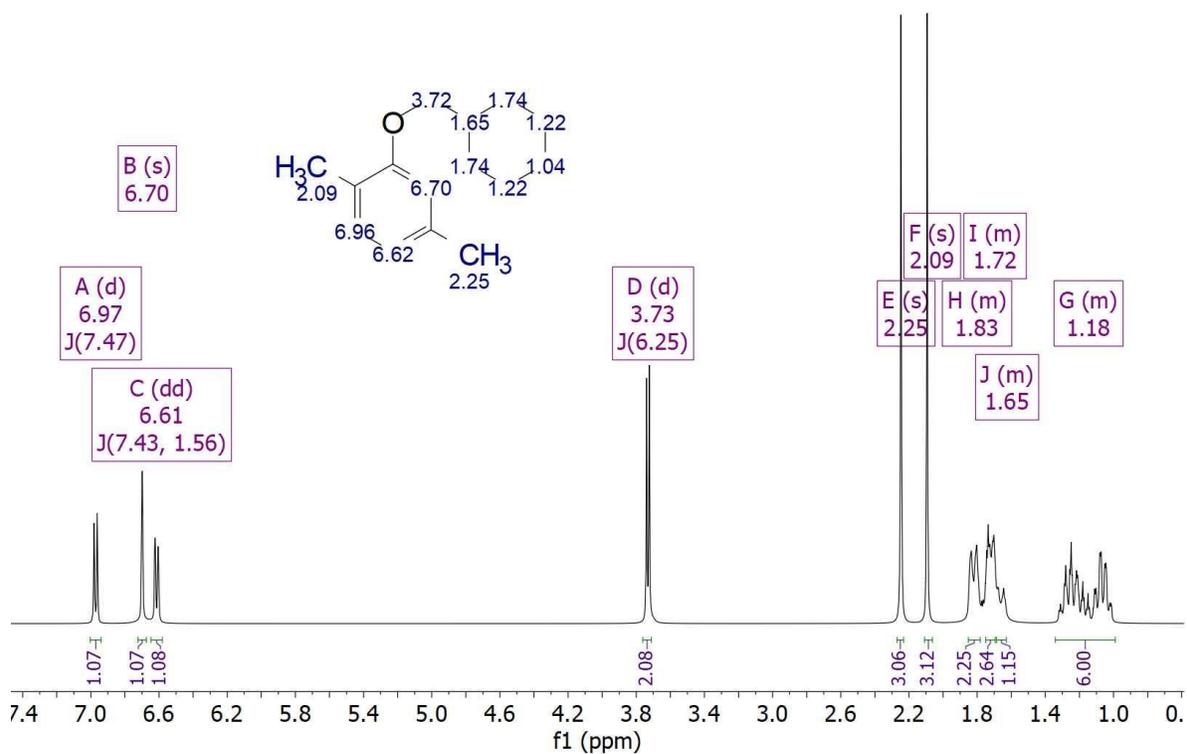


Figura 40. Espectro integrado de RMN de ¹H para el precursor 2-(ciclohexilmetoxi)-1,4-dimetilbenceno.

Ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 13.21 – 12.78 (m, 2H), 7.66 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.54 (dt, $J = 1.9, 4.0$ Hz, 2H), 3.88 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H), 1.86 – 1.79 (m, 2H), 1.73 – 1.67 (m, 2H), 1.64 (q, $J = 5.8$ Hz, 1H), 1.36 – 0.96 (m, 6H).

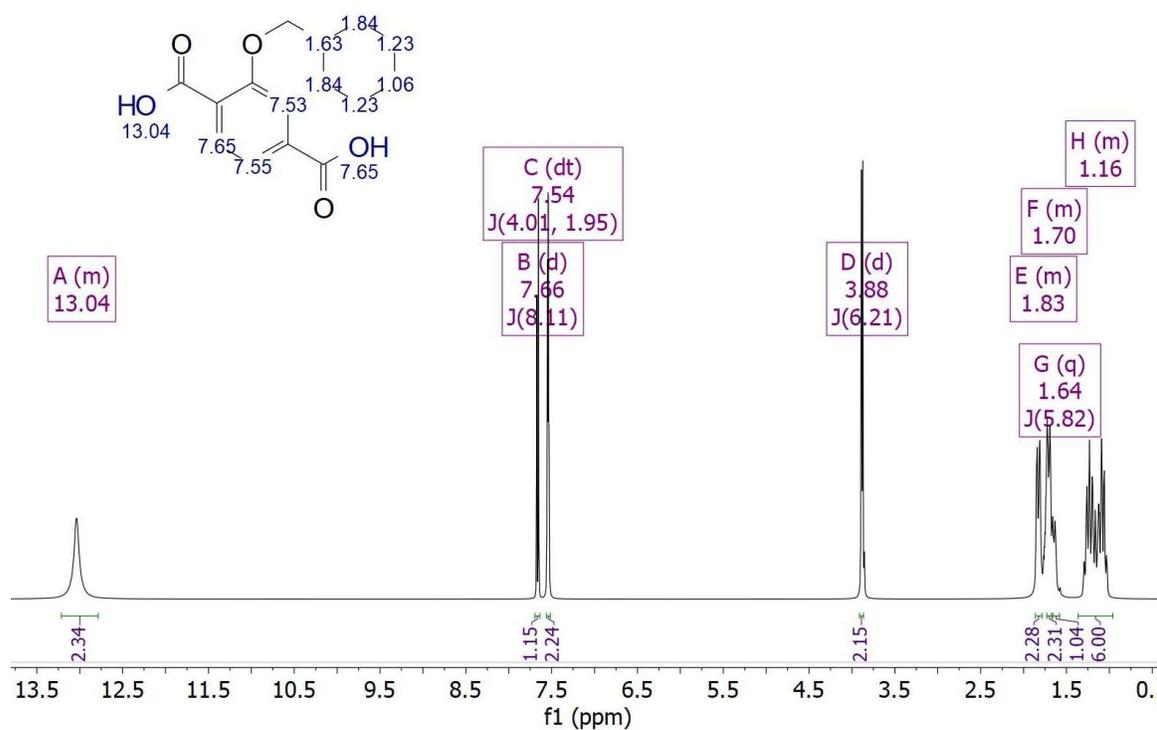


Figura 41. Espectro integrado de RMN de ^1H para el ácido 2-(ciclohexilmetoxi)tereftálico.

PBI-AcHex-01

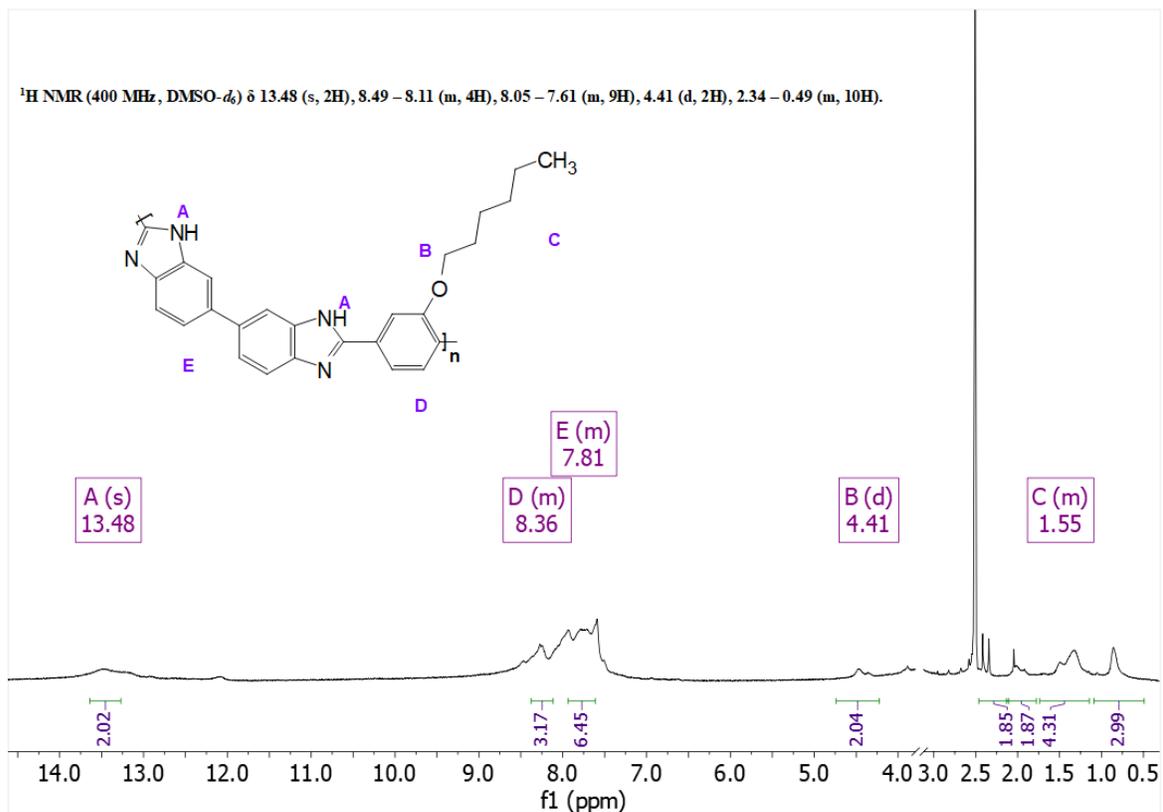


Figura 42. Espectro integrado de RMN de ^1H para el PBI-AcHex-01.

PBI-AcHex-02

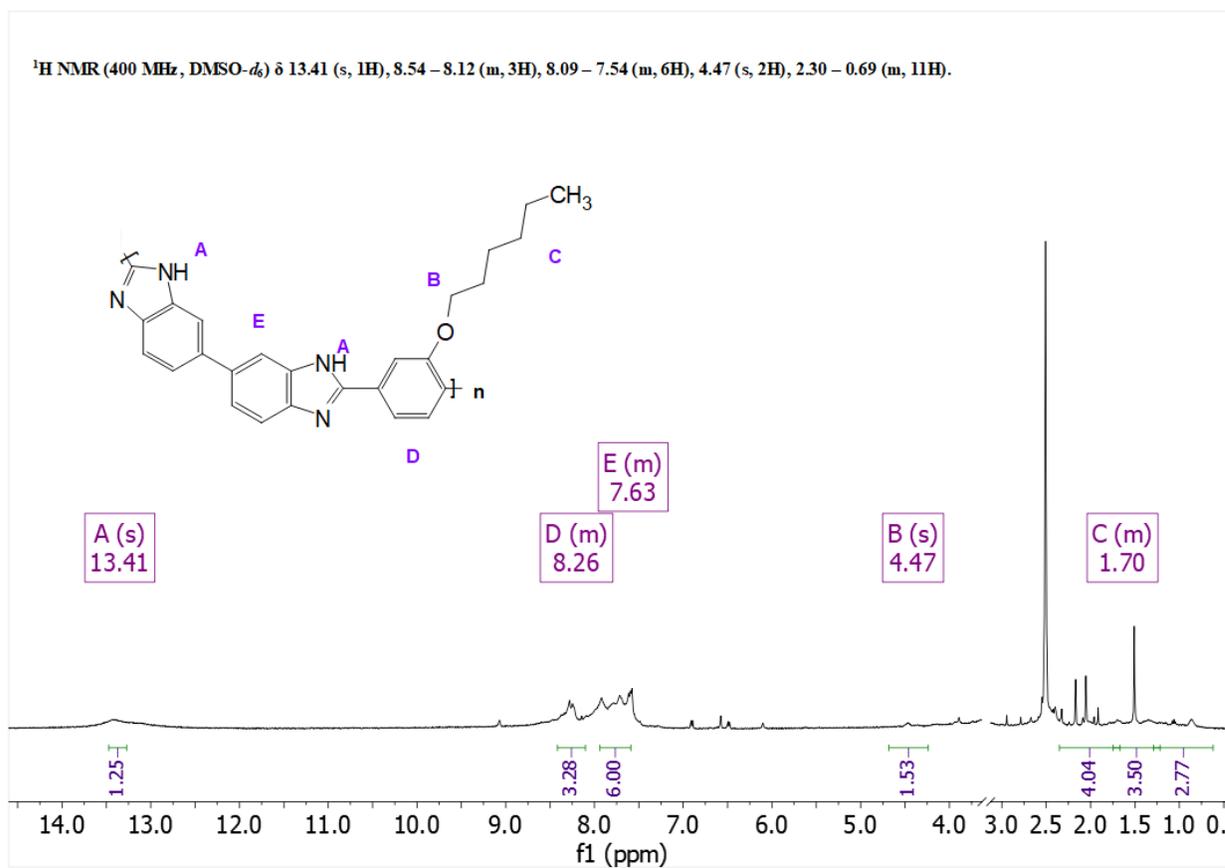


Figura 43. Espectro integrado de RMN de ^1H para el PBI-AcHex-02.

PBI-AcCic

^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.30, 8.26, 7.92, 7.75, 7.60 2.78, 2.46, 2.33.

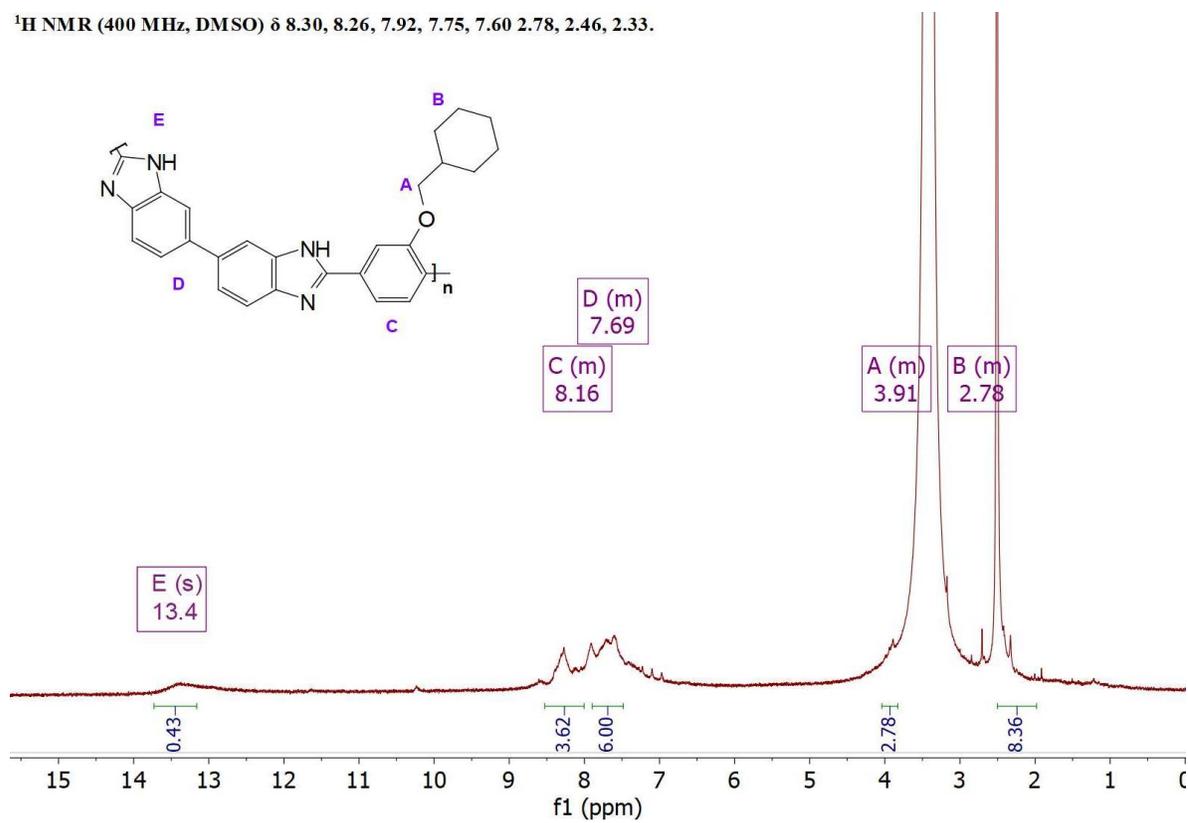


Figura 44. Espectro integrado de RMN de ^1H para el PBI-AcCic.

CoPol-01

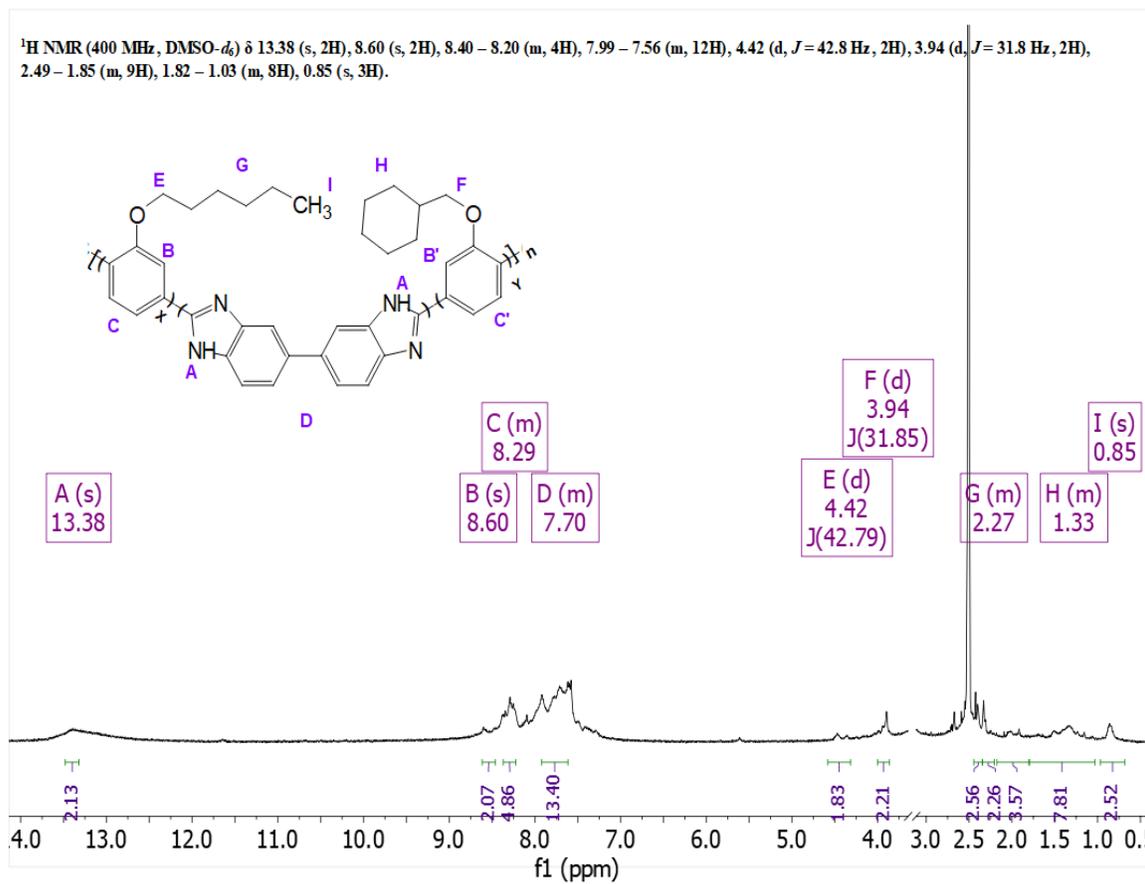


Figura 45. Espectro integrado de RMN de ¹H para el CoPol-01.

CoPol-02

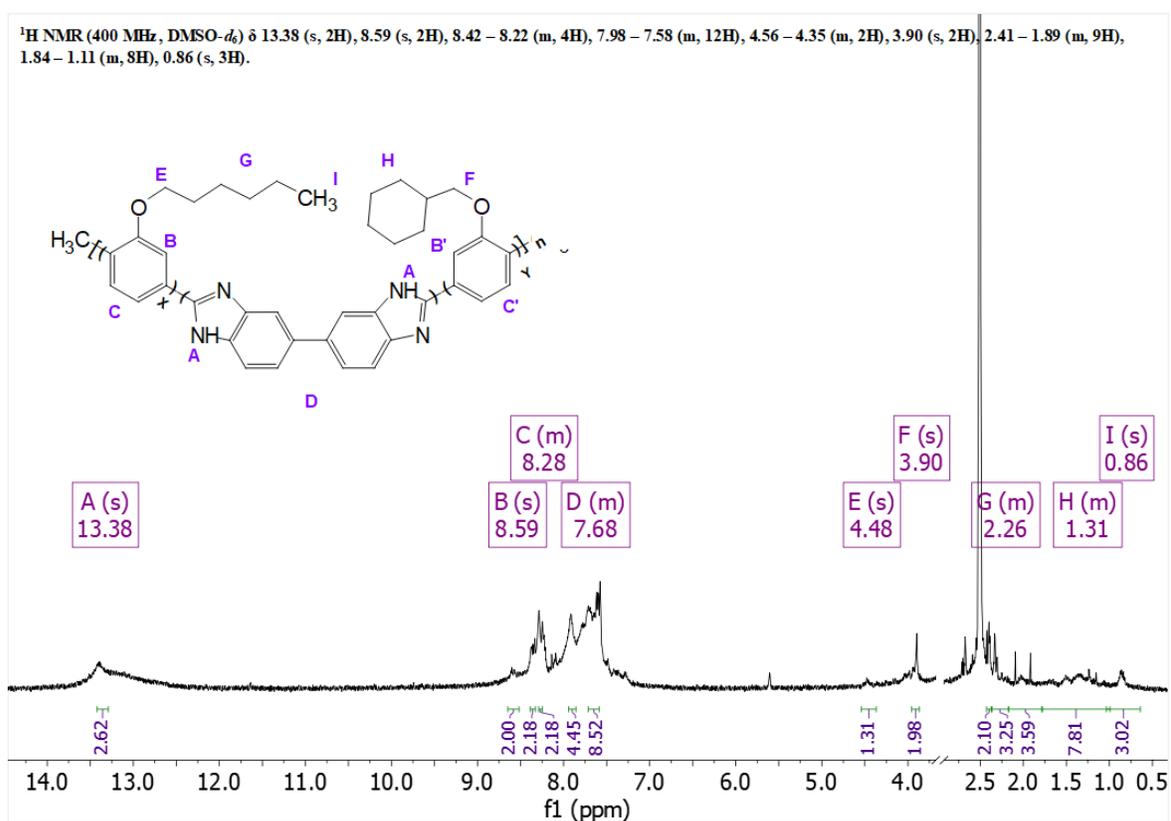


Figura 46. Espectro integrado de RMN de ¹H para el CoPol-02.