

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



***MEZCLAS DE POLÍMEROS CON APLICACIÓN EN
MEMBRANAS:***

PREPARACIÓN Y PROPIEDADES

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL DIPLOMA DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: ANALISIS Y EVUALUACION DE POLIMEROS

PRESENTA: JUAN CARLOS SANCHEZ HIZA

j.sanchez

FIRMA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



***MEZCLAS DE POLÍMEROS CON APLICACIÓN EN
MEMBRANAS:***

PREPARACIÓN Y PROPIEDADES

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL DIPLOMA DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE POLÍMEROS

ASESORA: GRISELDA CASTRUITA DE LEÓN

Griselma

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



***MEZCLAS DE POLÍMEROS CON APLICACIÓN EN
MEMBRANAS:***

PREPARACIÓN Y PROPIEDADES

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL DIPLOMA DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: ANALISIS Y EVUALUACION DE POLIMEROS

PRESENTA:

JUAN CARLOS SANCHEZ HIZA

GERMAN ALVARADO

EVALUADORES:

URIEL ALEJANDRO SIERRA

SALTILLO, COAHUILA

AGOSTO 2021



Saltillo, Coahuila a 14 de septiembre de 2021.

Coordinación de Posgrado

Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de Caso de Estudio preparado por JUAN CARLOS SÁNCHEZ HIZA titulado Mezclas de Polímeros con Aplicación en Membranas: Preparación y Propiedades el cual fue presentado el día 2 de agosto de 2021, 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 Caso de Estudio.

Atentamente,

Sinodales



Dr. Uriel Alejandro Sierra Gómez
Presidente



Dr. German Alvarado Tenorio
Secretario

Vo. Bo. Del Asesor



Dra. Griselda Castruita e León

Bvda. Enrique Peñón Hernández No. 140, CP. 25294, Saltillo, Coah., México.
Tel: (844) 438 9833 | www.cioa.mx



Índice

1. Introducción	5
2. Justificación	7
3. Objetivos.....	8
4. Revisión bibliográfica.....	9
4.1 Membranas para separación de gases.....	9
4.2 Línea del tiempo de membranas poliméricas.....	10
4.3 Clasificación	13
4.3.1 Por el origen de su composición.....	13
4.3.2 Por su estructura.....	14
4.3.3 Por su mecanismo de transporte.....	15
4.4 Importancia de las membranas.....	18
4.5 Fundamentos básicos de permeación de gases a través de membranas poliméricas	20
4.5.1 Difusión	20
4.5.2 Solubilidad.....	20
4.5.3 Permeabilidad	21
4.5.4 Selectividad	21
4.5.5 Volumen libre.....	22
4.5.6 Plastificación	23
4.6 Polímeros para membranas separación de gases.....	24
4.7 Polímeros vitreos y elastoméricos aplicados en membranas	26
4.7.1 Polidimetilsiloxano.....	26
4.7.2 Acetato de celulosa.....	27
4.7.3 Poliimidas.....	28
4.7.4 Polietérimidas	30
4.7.5 Polisulfonas	31
4.7.6 Polibenzimidazol	31
4.7.7 Polifluoropolímeros	32
4.7.8 Politrimetilsililpropino	33
4.7.9 Polímeros de microporosidad intrínseca.....	34

4.8	Mezcla de polímeros.....	36
4.8.1	Clasificación de las mezclas poliméricas.....	37
4.8.2	Métodos de preparación de mezclas poliméricas.....	38
4.9	Técnicas de caracterización para la evaluación de propiedades de mezclas poliméricas.....	40
4.9.1	Microscopia óptica.....	40
4.9.2	Microscopia electrónica de barrido	41
4.9.3	Análisis dinámico mecánico.....	41
4.9.4	Análisis térmico-mecánico.....	42
4.9.5	Calorimetría diferencial de barrido	43
4.9.6	Análisis termogravimétrico	44
4.9.7	Espectroscopia infrarroja.....	44
4.9.8	Difracción de rayos X	45
5	Estado del arte	47
5.1	Separación de CO ₂ con membranas: relevancia y ejemplos representativos.....	47
5.2	Mezclas de polímeros promisorias para membranas de separación de CO ₂	49
5.2.1	Mezclas poliméricas basadas en polieterimidias (PEI) y poliimida (PI)	50
5.2.2	Mezclas poliméricas basadas en polisulfona	59
5.2.3	Otras mezclas poliméricas de interés.....	64
6	Retos y áreas de oportunidad del uso de mezclas poliméricas para el desarrollo de membranas para separación CO ₂	70
7	Conclusiones	72
8	Referencias bibliográficas.....	80

1. INTRODUCCIÓN

Con el paso del tiempo la ciencia ha desarrollado nuevos métodos para la separación de gases, entre ellos el empleo de membranas ha sido de gran valor por su versatilidad, utilizándose para una extensa variedad de gases. Se han desarrollado un gran número de nuevos polímeros que funcionan como membranas para separación de gases, entre los que destacan los polibencimidazoles, polidimetilsiloxano, perfluoropolímeros y polímeros de microporosidad intrínseca, estos polímeros tienen características y propiedades que le brindan a la membrana beneficios inigualables.

Entre las propiedades que se busca mejorar con dichos polímeros para el desarrollo de membranas para separación de gases se encuentran la difusividad, solubilidad, permeabilidad, selectividad, volumen libre, plastificación, entre otros. Cabe destacar que la buena selección de la membrana polimérica radica en el desempeño de su permeabilidad y selectividad, además de que deben poseer una estabilidad térmica, química y mecánica eficiente para la separación de gases. Entre las membranas poliméricas que han sido explotadas por sus grandes propiedades y atribuciones a la industria, además de su excelente implementación en el mercado se encuentran las polisulfonas, polieterimidias y poliimidias. Es importante destacar los recientes desarrollos de las nuevas estructuras funcionales para las membranas poliméricas ya que son muy prometedoras, pero los grandes costos asociados a su síntesis y procesamiento los convierten en un remedio poco atractivo.

En este sentido se ha implementado la mezcla de polímeros como una alternativa tecnológica para lograr la optimización en operación, costos y rendimiento para la separación de gases. Las mezclas poliméricas para la elaboración de membranas combinan los beneficios de ambos polímeros logrando resaltar las cualidades de cada uno de los materiales para la separación de gases. Se estima que el mercado de las mezclas poliméricas continuara en auge debido a que es un método competitivo con las tecnologías convencionales actuales.

El presente caso de estudio se revisan los fundamentos el estado del arte sobre los polímeros y sus las mezclas poliméricas para la aplicación de membranas para la separación de gases en especial CO₂. Además, se revisan las mejoras en las propiedades térmicas, morfológicas, mecánicas y de permeabilidad-selectividad que presenta las membranas al ser sintetizadas en base a una mezcla polimérica. De igual forma se realizó una revisión de las áreas de oportunidad de las mezclas poliméricas como una alternativa para la aplicación en membranas que puedan resultar en bajos costos de fabricación y alta eficiencia al separar gases.

2. JUSTIFICACIÓN

La implementación tecnológica de membranas poliméricas posibilita la reducción de costos energéticos e impacto ambiental de los procesos industriales sobre las necesidades a nivel mundial, como en el caso de la separación y purificación de gases. La innovación en cuanto a mezclas poliméricas para fabricación de membranas no es una aplicación común, es una alternativa para optimizar el desempeño o rendimiento de los actuales sistemas de membranas que están constituidos por un único polímero. Han sido probadas a nivel industria como en laboratorios para la separación de CO₂ de otros gases como el CH₄, y N₂, obteniendo resultados prominentes sobre sus precursores.

Superar el desempeño de los actuales sistemas de membranas poliméricas para la separación de gases, en especial la separación de CO₂, con la posible implementación de membranas a base de mezclas de polímeros y lograr su diversificación en sectores industriales es sin duda un reto a vencer desde un punto de vista técnico y económico. La combinación sinérgica de propiedades mediante el mezclado físico de polímeros ya conocidos con inherentes propiedades de permeación de gases es la razón por la cual las mezclas poliméricas pueden ser una opción para la creación de nuevas membranas más eficientes para la separación de gases.

Por lo tanto, es necesario identificar las características de los polímeros comerciales y no comerciales y sus mezclas, analizar sus propiedades, por ejemplo, miscibilidad, morfología, estabilidad térmica, química y mecánica, con la finalidad de desarrollar una nueva generación de membranas con propiedades mejoradas para la separación de gases en especial con un enfoque a la separación de CO₂, sin que esto implique grandes costos de inversión para su fabricación.

3. OBJETIVOS

Analizar las estrategias para la preparación de mezclas de polímeros y la evaluación de sus propiedades por diferentes técnicas de caracterización para la generación de membranas útiles en purificación y separación de dióxido de carbono.

- Realizar la revisión bibliográfica sobre fundamentos teóricos, características y factores principales que rigen el desempeño de las membranas poliméricas para separación de gases.
- Investigar y describir los principales polímeros utilizados en membranas para separación de CO₂.
- Realizar la revisión bibliográfica y el estado del arte sobre mezclas de polímeros promisorias para membranas de separación de CO₂.
- Identificar y describir las principales técnicas de caracterización utilizadas para evaluar las propiedades morfológicas, térmicas y mecánicas de mezclas de polímeros usadas en membranas para separación de CO₂.

4. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

4.1. Membranas para separación de gases

El concepto de membrana ha sido utilizado en varias ramas de estudio como la Biología, Química, los Materiales, entre otras. Las membranas han pasado a través del tiempo de ser una herramienta útil que frecuentemente se encuentra en el laboratorio a un proceso implementado en la industria que puede ser imprescindible [1]. En estas últimas décadas se han desarrollado membranas a partir de cientos de tipos de materiales poliméricos. Además, se han adaptado nuevos materiales a las membranas y se han llevado a cabo numerosos estudios para desarrollar membranas con características morfológicas y químicas deseables [2]. De acuerdo con la literatura, la definición adecuada para una membrana es: frontera que separa dos fases y restringe el paso de especies químicas de manera específica [3].

Entre los procesos de separación, las membranas tienen un papel fundamental para ser utilizadas en procesos como tratamiento de aguas residuales, desalinización, productos farmacéuticos y separación de gases. Además, las técnicas por membrana han ganado partida por sus diversas aplicaciones en las industrias de energía, química, salud y alimentos. Aunque desde hace más de un siglo se conocen los principios de difusión de gases y transporte de masa a través de membranas, solo en los últimos 38 años se han aplicado a escala industrial en separación de gases [2].

En los últimos años ha habido un avance constante en la investigación de la tecnología de membranas, de esta forma su panorama crece para el alcance de la separación de gases. Entre las membranas poliméricas más redituables se encuentran polisulfonas, acetato de celulosa, poliimididas, aramididas etc. Las membranas de uso comercial están hechas a base de los polímeros antes mencionados. Con los avances recientes en síntesis de polímeros, se han desarrollado polímeros perfluorados y polímeros de microporosidad intrínseca, que ofrecen grandes beneficios a la permeabilidad, selectividad y tiene un rendimiento de separación de gases muy eficiente. [4].

Una de las aplicaciones más longevas de la separación de gases por membrana es la separación de hidrogeno y la cual es una de las de mayor facilidad de separación. El costo de fabricación del hidrogeno está estrechamente relacionado con los precios de la energía, ya que la mayor parte del hidrogeno se produce reformando gas natural y compuestos hidrocarburos. Las membranas han encontrado una gran aplicación en la recuperación de gas helio, por ejemplo, los gases de buceo profundo emplean mezclas de helio que se contaminan por lo cual se emplea una combinación de membranas y adsorbentes en la purificación de estos gases para su reutilización. También por mencionar otro ejemplo, se utilizan pequeños sistemas de membranas en la purificación del helio utilizado en dirigibles. Con el tiempo, el gas helio que infla estas naves más ligeras que el aire se contamina con gases atmosféricos. Estos contaminantes se rechazan fácilmente operando un pequeño compresor y una unidad de membrana para rechazar los contaminantes y devolver el helio purificado a la embarcación [5].

Las membranas poliméricas también se han utilizado con éxito en una serie de aplicaciones industriales, incluida la producción de nitrógeno de alta pureza, la deshidratación de gases, la eliminación de gases ácidos y la recuperación de hidrogeno de las corrientes de proceso para su reciclaje. Otras aplicaciones incluyen la recuperación de petróleo mejorada con dióxido de carbono, el procesamiento de gas natural, la mejora del gas de vertedero, la separación del aire (enriquecimiento de oxígeno o producción de nitrógeno), la deshidratación del aire y la recuperación de helio [6].

Varios desafíos que pueden presentar los sistemas de membranas son el envejecimiento físico, los efectos de plastificación, el compromiso entre la permeabilidad y la selectividad, etc. Todos estos desafíos deben abordarse mediante el desarrollo de membranas novedosas y las modificaciones o combinaciones de mezclas poliméricas [4]. Por lo tanto, se espera que el campo de membranas para la separación de gases siga evolucionando y con un crecimiento continuo.

4.2. Línea del tiempo de las membranas poliméricas

En la figura 1 se presenta un resumen de los eventos más representativos que han ocurrido durante el desarrollo de las membranas poliméricas en el paso de los años. El primer estudio registrado de los fenómenos de las membranas y el descubrimiento de la osmosis se remonta a 1758 por Abbe J.A. Nollet, quien fue el primero en reconocer la relación entre una membrana semipermeable y la presión osmótica. Alrededor de 1829, Mitchell y Graham publicaron los primeros artículos relacionados con el tema de la separación de gases mediante películas poliméricas. Mitchell observó que los globos de caucho natural llenos de gas hidrogeno se desinflaban con el paso del tiempo. Propuso que este fenómeno se debía a la liberación o difusión de gas a través de la pared del globo. Posteriormente, en 1845 Matteucci y Cima observaron que las membranas semipermeables tendían a ser de naturaleza anisotrópica y su comportamiento era diferente dependiendo del lado de la membrana que se conectaba a la alimentación.

En 1855, Fick desarrolló la primera membrana sintética hecha de nitrocelulosa, mientras que Traube obtuvo una membrana semipermeable preparada artificialmente mediante la precipitación de ferrocianuro cúprico en una fina capa de porcelana porosa. En este tiempo Graham propuso el mecanismo de solución-difusión que sentó las bases en membranas.

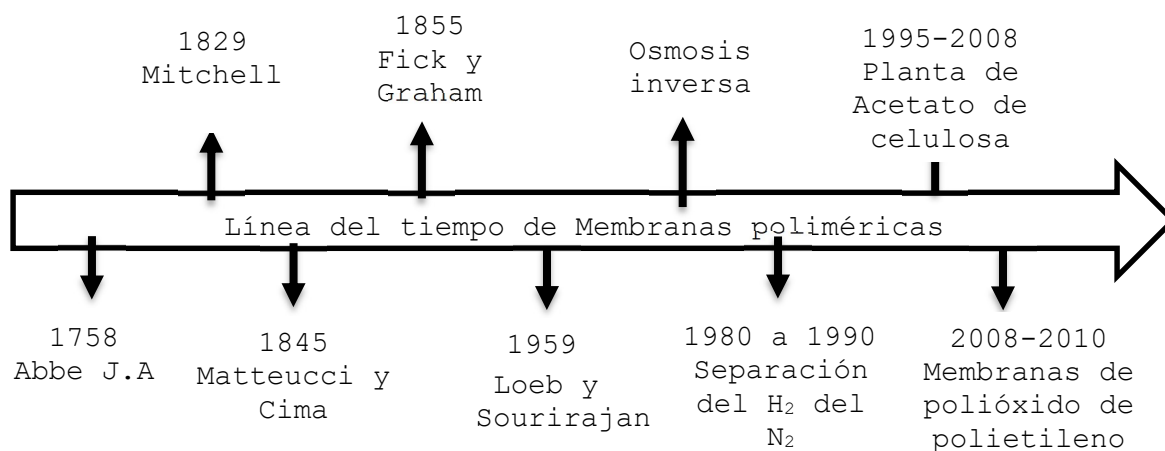


Figura 1. Línea del tiempo, desarrollo de membranas poliméricas

La industria de separación por medio de membranas comenzó con el desarrollo de la tecnología de membranas para el tratamiento de agua [6]. En 1959 Loeb y Sourirajan crearon la primera membrana asimétrica de osmosis inversa. Esta membrana constaba de una capa densa de polímero selectivo y lo suficientemente delgada sobre una capa de soporte microporosa mucho más gruesa. A finales de la década de 1970, la osmosis inversa y el proceso de ultrafiltración de tratamiento de agua por membrana habían despegado. Así, llegaría el momento de aplicar esta tecnología a la separación de gases.

Tabla 1. Aplicaciones de las membranas en cuatro áreas.

Aplicación	Mezcla de gases	Polímero de capa selectiva	Remuneración aproximada del proceso de separación en el mercado actual
Recuperación de hidrogeno	H ₂ /N ₂ , H ₂ /CH ₄ , H ₂ /CO	Polisulfonas, poliimidias	200 millones dólares por año
Producción N₂	O ₂ /N ₂	Poliimidias, polisulfonas, oxido de polietileno, Sustitutos de policarbonato	800 millones dólares por año
Tratamiento de gas natural	CO ₂ /CH ₄ , H ₂ S/CH ₄ , He/CH ₄	Acetato de celulosa, poliimidias	300 millones dólares por año
Recuperación de vapor	C ₃ H ₆ /N ₂ , C ₂ H ₄ /N ₂ , C ₂ H ₄ /AR, C ₃ /CH ₄ , CH ₄ /N ₂ ,	Elastómero silicona.	100 millones dólares por año

Las primeras membranas de separación de gases de aplicación comercial exitosas fueron desarrolladas por Permea, ahora una división de Air Products. Una aplicación temprana fue la separación de hidrogeno del nitrógeno, argón y metano en el gas de purga de una planta de amoniaco, lo cual ocasiono un interés en aplicar la separación de hidrogeno/hidrocarburos ligeros en refinerías y un ajuste de la relación hidrogeno/monóxido de

carbono en plantas de gas de síntesis, lo que ocurrió en la década de 1980 a 1990. A continuación, en la tabla 1, se enumerarán grandes aplicaciones de membranas en cuatro áreas. Estas cuatro aplicaciones continúan representando el 80-90% de la industria actual de membranas de separación de gases [7]. Entre 1995-2008 se inauguró la planta más grande de membranas de acetato de celulosa para la separación de gas natural del CO₂. Entre 2008-2010 se inauguró la planta piloto de membranas de polióxido de polietileno para la separación de CO₂ [2].

4.3. Clasificación

Existen varias maneras de clasificar las membranas, en este caso se tomó información de diferentes trabajos de investigación para describir cada una de ellas.

La primera clasificación está basada en el origen:

4.3.1 Por el origen de su composición

A su vez, en esta clasificación, las membranas se pueden subdividirse en:

- a) Naturales
- b) Sintéticas

A su vez las membranas naturales se subdividen en:

- Vivas (bicapa lipídica)
- No vivas (Arcillas)

Mientras que las membranas sintéticas se pueden subdividir en tres categorías:

- Inorgánicas
- Poliméricas
- Líquidas

En las membranas naturales se encuentran aquellas en la cual el paso del tiempo a formado su funcionamiento, sin necesidad de ser sometidas a una modificación, mientras que las membranas sintéticas son el resultado de modificaciones mediante procesos químicos [8,9].

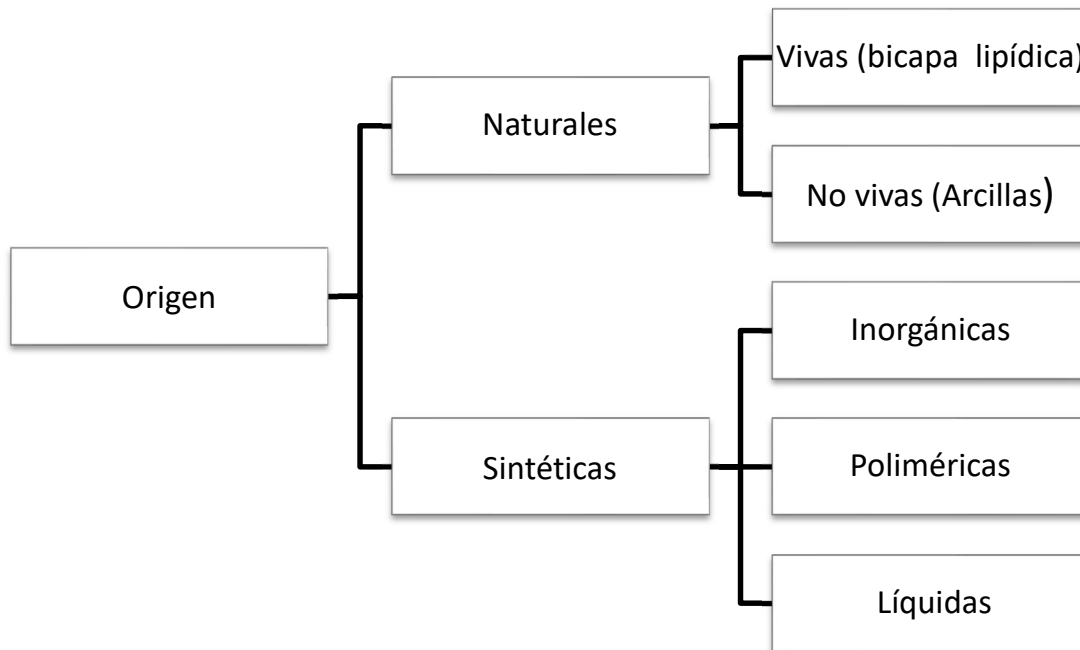


Figura 2. Esquema de clasificación de membranas de acuerdo a su origen de composición.

4.3.2. Por su Estructura

En esta clasificación las membranas se pueden subdividir en:

- a) Simétricas (isotrópica)
- b) Asimétricas (anisotrópica)

A su vez las membranas asimétricas se subdividen en:

- Asimétricas integradas
- Compuestas

En esta clasificación hay dos tipos de membranas, simétricas (isotrópicas) cuyas aplicaciones se limitan a microfiltración; y asimétricas (anisotrópicas), que se pueden utilizar para microfiltración, ultrafiltración y osmosis inversa. Las membranas

asimétricas integrales y las membranas compuestas son las dos formas principales de membranas asimétricas. En las membranas asimétricas integrales, los mismos materiales de la membrana no solo sirven como soporte poroso que proporciona resistencia mecánica, sino que también ofrecen una capa superficial densa que realiza la separación. En cuanto a las membranas compuestas, las capas de soporte y separación están hechas de diferentes materiales y cada una se puede optimizar de forma independiente [10].

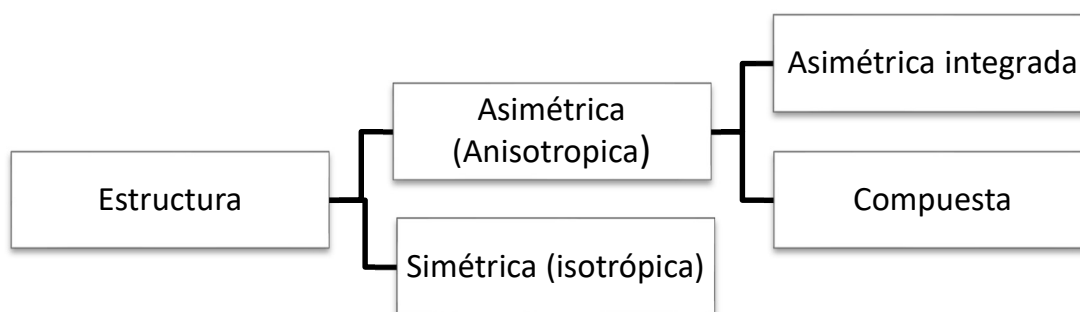


Figura 3. Esquema de clasificación de membranas de acuerdo con su estructura

4.3.3. Por su mecanismo de transporte

En esta clasificación las membranas se pueden subdividir en:

- a) Densas
- b) Porosas

En la clasificación de membranas densas se pueden subdividir en:

- Solución-difusión
- Transporte facilitado

Y el mecanismo de transporte en membranas porosas puede ser de dos tipos:

- Difusión Knudsen
- Tamizado molecular

En la subdivisión de membranas densas el modelo de solución-difusión surgió en los últimos 20 años como la explicación más aceptada del transporte en diálisis, osmosis inversa, permeación de gas y per-vaporación. Las membranas de transporte facilitado ofrecen alta selectividad y alto flujo al incorporar un agente portador en una matriz de polímero para reaccionar con CO_2 de manera reversible [11]. En el caso de las membranas porosas el transporte tiene lugar a través de poros existentes en la membrana. En estas membranas porosas, el mecanismo de transporte puede ser por difusión Knudsen, donde la difusión del gas se lleva a cabo por colisiones de las moléculas con las paredes del poro. Por otra parte, en el mecanismo de tamizado molecular la separación sucede en función del diámetro cinético del gas, cuando los poros son lo suficientemente pequeños para hacer una separación molecular por tamaños [12].

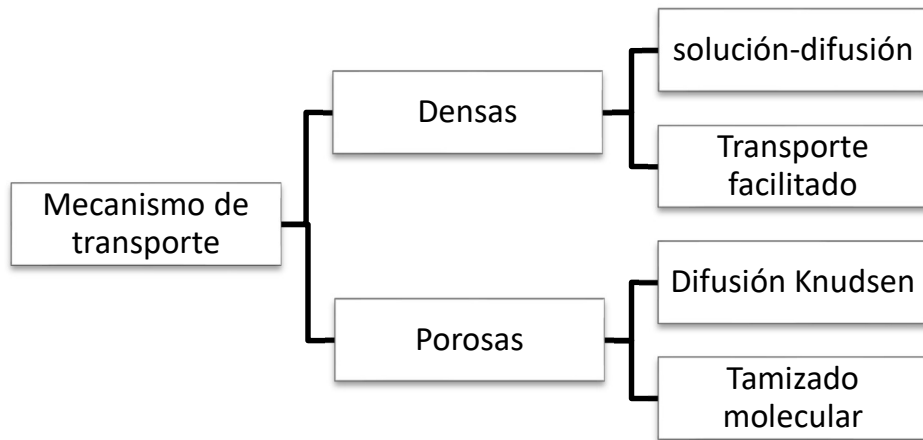


Figura 4. Esquema de clasificación de membranas de acuerdo con su mecanismo de transporte

4.4 Importancia de las membranas

Cabe destacar que las membranas se han utilizado en los últimos años ya que han sido de gran importancia debido a su versatilidad, por lo general, se utilizan una gran variedad de polímeros para su fabricación. Las áreas más beneficiadas con el uso de membranas son la industria alimentaria, la purificación de agua, la industria petroquímica, la industria nuclear y la separación o purificación de gases [13]. Entre estas áreas la tecnología de membranas aplicada a la separación de mezclas gaseosas compite con operaciones unitarias convencionales (destilación, absorción, adsorción) sobre la base de la economía general, la seguridad, aspectos ambientales y técnicos.

Con el paso del tiempo la tecnología de membranas aplicada a la separación de gases ha ido mejorando, desde la separación de hidrogeno en principios de los ochenta hasta las mejoras significativas en la calidad de las membranas en la separación del aire como la separación de CO₂. La separación a través de membranas tiene muchas ventajas sobre las separaciones convencionales como destilación, adsorción y absorción, entre estas ventajas se encuentra el bajo consumo de energía, simplicidad, rentabilidad, alto grado de selectividad, facilidad de escalamiento y capacidad de mezclar una gran cantidad de polímeros para mejorar su desempeño, cabe destacar que un aspecto importante está representado por una correcta ingeniería de estos procesos de separación. La recuperación de coproductos de alto valor de diferentes corrientes industriales (por ejemplo, vapores orgánicos, helio de gas natural) es una aplicación interesante, que creó un nuevo mercado para las membranas de separación de gases, acoplando beneficios ambientales y económicos [7].

En la tabla 2 se engloban una serie de aplicaciones de gran importancia en el área de separación de gases, las cuales permiten la entrada a nuevos mercados. Se incluye una estimación de la permeabilidad y la selectividad necesaria para lograr la viabilidad económica [7].

Tabla 2. Serie de aplicaciones para separación de gases por membrana

Aplicación	Separación requerida	Selectividad	Permeabilidad (GPU)	Comentarios
Extracción de CO ₂ de gas natural	CO ₂ /CH ₄	20-30	Mayor a 100	Aplicaciones de estabilidad de membrana
Separación olefinas/parafina	C ₂ /C ₂ , C ₃ /C ₃	Mayor a 5	Mayor a 50	Amplias aplicaciones en la extracción de gas
Captura de CO ₂	CO ₂ /N ₂ , H ₂ /CO ₂ , CO ₂ /H ₂	30-50, Mayor a 10 Mayor a 20	1000-5000 Mayor a 200	Captura de CO ₂
Vapor/vapor	H ₂ O/CH ₃ CH ₂ OH, H ₂ O/IPA	50-100	1000-3000	Deshidratación de solventes

Hoy en día, los sistemas de membranas se utilizan de manera rentable en el campo de la separación de gases debido a las mejoras significativas en los métodos de fabricación de membranas y por sus cualidades sobresalientes. A pesar del desarrollo sobresaliente en la ciencia de los materiales, las membranas de polímero, que ya se utilizan ampliamente a nivel industrial, siguen siendo la mejor opción. [2].

4.5 Fundamentos básicos de permeación de gases a través de membranas poliméricas

Las propiedades de transporte de gases en membranas poliméricas dependen de las características del material del que están hechas, además de otros aspectos relacionados con la estructura, configuración y diseño de la membrana. En membranas poliméricas densas, el mecanismo de permeación y separación se basa en un proceso de solución-difusión como se mencionó anteriormente. Bajo una fuerza impulsora de un diferencial de presión, primeramente, las moléculas de gas son adsorbidas por la superficie de la membrana. Posteriormente, se lleva a cabo la difusión de las moléculas de gas penetrantes a través de la matriz poliméricas. Y finalmente las moléculas penetrantes son desorbidas por la cara opuesta de la membrana

A continuación, se describen algunos de los principales términos técnicos que son importantes de conocer para el mejor entendimiento de los fundamentos básicos de permeación y separación de gases con membranas poliméricas, y de los cuales se estará haciendo mención a lo largo de este documento. Los términos que se definen a continuación son: difusión, solubilidad, permeabilidad, selectividad o coeficiente de separación, volumen libre.

4.5.1 Difusión

La difusión se define como el movimiento de moléculas individuales de una sustancia a través de una barrera semipermeable desde un área de mayor concentración a un área de menor concentración. Es la capacidad de una sustancia para difundirse a través de la membrana y esta inversamente relacionada con el tamaño molecular, también depende del tamaño y la forma de las cavidades de la membrana [14]. Es decir, se refiere a la movilidad de una sustancia (por ejemplo, un determinado gas) en la fase polimérica.

4.5.2 Solubilidad

La solubilidad es un parámetro que se utiliza para evaluar cuanto puede permanecer una sustancia en una solución sin precipitación y se define como la cantidad máxima de un soluto que se puede disolver en un disolvente en determinadas condiciones físicas (presión, temperatura, pH, etc.). Cuanto mayor sea la solubilidad en un compuesto, mayor será la cantidad de compuesto que se puede disolver en una solución. La solubilidad de un compuesto puede cambiar cuando cambian la presión, la temperatura y/o las composiciones. En membranas poliméricas, la solubilidad depende de las interacciones del polímero con la especie de gas, así como de la condensabilidad de dicho gas [15].

4.5.3 Permeabilidad

La permeabilidad o el coeficiente de permeabilidad es uno de los parámetros más

relevantes que describe el desempeño de una membrana. Se puede definir como la calidad de un material o membrana que logra pasar líquidos o gases a través de él. La productividad de una membrana de separación de gases se expresa en términos de su permeabilidad, la sustancia que pasa a través de un área por un tiempo dado es determinada por la membrana [16]. Este es un parámetro asociado a la productividad de la membrana y puede determinarse mediante el producto de la solubilidad y el coeficiente de difusión.

La permeabilidad también se puede expresar como:

$$P_i = l \cdot J_i / \Delta p \cdot A$$

Donde l es el espesor de la membrana, J_i es el flujo de gas de componente i , mientras que incremento de p es el gradiente de presión parcial a través de la membrana y A es el área efectiva de la membrana. La unidad más utilizada para permeabilidad es Barrer, que es una unidad no perteneciente al SI que lleva el nombre del profesor Richard Maling Barrer, donde 1 Barrer equivale a $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$

4.5.4 Selectividad

Básicamente se refiere a la capacidad de la membrana para discriminar entre componentes. Es decir, es la habilidad para separar el componente A del componente B de una mezcla AB. En términos de permeabilidad, la selectividad se determina mediante la relación de la permeabilidad del componente que permea en mayor proporción con respecto a la permeabilidad del componente que permea en menor proporción.

Entonces, la selectividad ideal (α_{ij}) se define como la relación de permeabilidad de dos gases puros como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\alpha_{ij}^* = P_i / P_j$$

Donde P_i y P_j son la permeabilidad de las especies de gas i y j en la membrana, respectivamente.

La selectividad está controlada por la afinidad entre los componentes de la mezcla de

alimentación y la superficie de la membrana, el tamaño de poro efectivo y la distribución del tamaño de poro de la membrana. La alta selectividad es característica deseable para una separación de gases eficiente la cual produce un producto de alta pureza. [16].

El factor de separación se usa comúnmente en lugar de la selectividad ideal cuando se hacen pruebas con gases mezclados, donde el factor de separación real no siempre es igual a la selectividad debido a la interacción y competencia entre los gases y algunos otros efectos de polarización de la concentración en membranas altamente permeables.

Cuando la presión parcial aguas arriba de un gas es mucho mayor que la de aguas abajo, o la presión parcial aguas abajo es muy baja (por ejemplo, un vacío), el factor de separación puede acercarse a la selectividad ideal [10].

4.5.5 Volumen libre

El volumen libre es el espacio no ocupado por la molécula de polímero. El volumen libre cambia a medida que oscilan las moléculas. Si la cohesión intermolecular aumenta, el volumen libre disminuye. Por lo general, el volumen libre tiene un efecto sobre tanto en el coeficiente de solubilidad como en la permeabilidad, los cuales tienden a aumentar con el aumento del volumen libre.

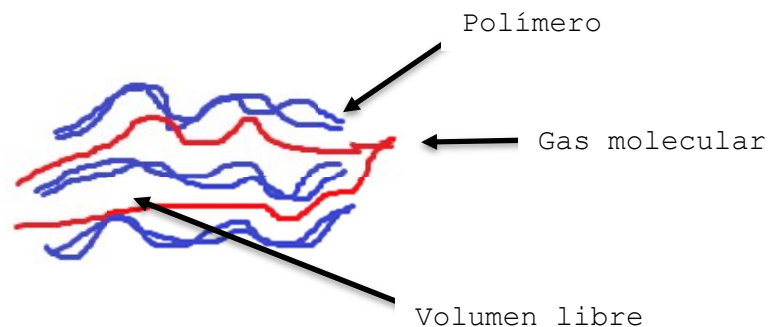


Figura 5. Propiedades de transporte de membranas poliméricas

4.5.6 Plastificación

La plastificación es una técnica utilizada para modificar y mejorar la flexibilidad, distensibilidad, procesabilidad y propiedades del polímero o biopolímero destinado a aplicaciones adecuadas al reducir la temperatura de transición vítrea. La plastificación en membranas se produce por la disolución de diferentes penetrantes en la matriz del polímero, lo que da como resultado el hinchamiento de la estructura del polímero. Los gases condensables como CO₂ y los hidrocarburos pesados son las principales causas de plastificación. En la plastificación inducida por CO₂, la permeabilidad del CO₂ aumenta a la vez que da como resultado una fuerte reducción de la selectividad de la membrana. El CO₂ disuelto hincha el espacio entre las cadenas del polímero y altera la estructura del polímero. Los penetrantes se difunden a gran escala en la matriz del polímero y afectan directamente el proceso de separación. La plastificación también provoca la supresión de la temperatura de transición vítrea del polímero y también depende en cierta medida del grosor de la membrana [17].

4.6 Polímeros para membranas de separación de gases

Durante los últimos años, la separación y captura de diferentes gases se han convertido en un gran prospecto para la ciencia de los polímeros y la investigación de membranas. La membrana es conocida por su sistema compacto, eficiencia energética, simplicidad operativa y capacidad para superar limitaciones termodinámicas [18]. Además, el polímero debe poseer características adecuadas en términos de rigidez de cadenas, interacciones de cadenas, estereorregularidad y polaridad de sus grupos funcionales. Los polímeros pueden formar estructuras amorfas y semi cristalinas (con diferentes temperaturas de transición vítrea), que pueden influir en el rendimiento de la membrana, ya que hay que tener en cuenta que el transporte de gases ocurre en regiones amorfas. El polímero debe obtenerse fácilmente a precios razonables para cumplir con los criterios de bajo costo del proceso de separación de gases. Muchos

polímeros de membrana se injertan, se modifican a medida o se producen como copolímeros para mejorar sus propiedades [4]. Algunos de los polímeros más investigados en la preparación de membranas son polidimetisiloxano, acetato de celulosa, poliimidas, polieterimidas, polisulfonas, polibenzimidazol, perfluoropolímeros, politimetilsililpropino, polímeros de microporosidad intrínseca.

Las membranas poliméricas para la separación de gases son principalmente membranas o películas densas con selectividad específica para los gases individuales, lo que permite una difusión, permeación o adsorción controlada de moléculas de gas seleccionadas. En estas membranas no porosas, los vapores y gases se separan debido a su diferente solubilidad y difusividad en los polímeros). Es por eso que las características de la estructura química del polímero son determinantes en las propiedades de separación de las membranas. En los polímeros vítreos rígidos, el factor dominante que determina la selectividad de la membrana es la relación de los coeficientes de difusión de gas, que depende en gran medida del tamaño molecular. Por lo tanto, las membranas poliméricas vítreas impregnan las moléculas más pequeñas y rechazan las más grandes. Por otra parte, en las membranas poliméricas de elastómeros, el factor dominante que determina la selectividad de la membrana es la relación de la solubilidad del gas, que refleja la relación de la capacidad de condensación de los componentes. Entonces, un polímero que se utiliza para la preparación de membranas de separación de gases y vapores debe tener una suma de propiedades intrínsecas: alta selectividad para los componentes que se van a separar, alta permeabilidad para los componentes permeables y largo tiempo de vida en condiciones de funcionamiento, estabilidad química y mecánica.

Hay dos clases de polímeros que muestran diferencias significativas en sus permeabilidades a los gases: elastoméricos y vítreos. Los elastómeros (como el caucho de silicona) muestran permeabilidades relativamente altas para todos los gases, pero baja selectividad para diferentes componentes y los polímeros vítreos y cristalinos, que muestran permeabilidades más bajas, pero selectividades más altas. Las membranas con base polimérica continuarán siendo un elemento clave para la separación de gases y sus contribuciones potenciales son ampliamente prometedoras. Las membranas de

polímero mejorarán con el paso del tiempo al implementar nuevas investigaciones en ellas, con lo cual lograrán más propiedades sobresalientes [4].

4.7 Polímeros vítreos y elastoméricos aplicados en membranas

De acuerdo a la investigación bibliográfica realizada, se hizo una selección de los principales polímeros con mayor aplicación en membranas para la separación de gases. A continuación, se mencionan las características, propiedades y aspectos generales de tales polímeros para su uso en membranas.

4.7.1 Polidimetilsiloxano

El poli(dimetilsiloxano) (PDMS) se denomina a menudo “caucho de silicona”. En la estructura de PDMS, el esqueleto principal del polímero está conformada por enlaces -Si-O-Si-, por lo que es muy flexible en comparación con muchos otros polímeros gomosos, y las interacciones entre los segmentos de PDMS individuales son relativamente débiles [19]. En consecuencia, el PDMS tiene una de las temperaturas de transición vítrea más bajas para polímeros de -127°C , lo que permite movimientos segmentarios de largo alcance incluso a temperaturas muy bajas, lo que da como resultado una de las más baja selectividad por difusividad para la permeación de gases.

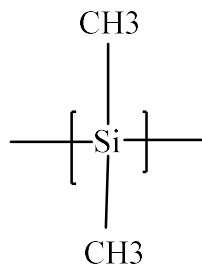


Figura 6. Estructura química de polidimetilsiloxano

El PDMS posee ventajas sobresalientes como nula toxicidad, alta hidrofobicidad, resistencia química, permeabilidad a los gases, transparencia óptica, no se bioacumula, es flexible, presenta buena capacidad de moldeo y se considera de bajo costo [19]. A las membranas de PDMS se les ha encontrado una gran gama de aplicaciones en los

campos de biomedicina y química, como son filtración, clasificación celular, separación biomolecular, sistemas denominados órganos en un chip, dispositivos de micro fluidos, extracción de película delgada, dispositivos de laboratorio, microsistemas de análisis y muestreadores pasivos de permeación. Se ha reportado sobre varios métodos de fabricación de membranas con orificios de PDMS, como son micro moldeado, impresión/moldeado suave, punzonado manual y la novedosa técnica de impresión tridimensional [20]. El peso molecular del PDMS varía entre 1104 a 6104 G/mol debido a la cantidad de unidades repetidas. En consecuencia, varias propiedades del material como la viscoelasticidad son afectadas. Entre las propiedades típicas del PDMS se encuentra su densidad 965 Kg m^{-3} , temperatura de transición vítrea -127°C , módulo elástico 250 kPA, constante dieléctrica 2.72-2.75 [21].

En trabajos de investigación actuales se han utilizado membranas de PDMS para determinar la permeabilidad del CO_2 . Se demuestra que la permeabilidad se vuelve dependiente del espesor por debajo de algunas decenas de micrómetros. La alta flexibilidad de las cadenas de silicio-oxígeno (Si-O) en las siliconas proporciona “aberturas”, que son volúmenes libres que permiten la difusión del gas dentro de la red. Los volúmenes libres, a menudo denominados “huecos” se generan térmicamente y desaparecen con el movimiento de las cadenas del polímero. La difusión de moléculas de gas en la membrana de caucho es un proceso en que las moléculas de gas migran de “agujeros” a “agujeros”. La estructura y el volumen libre extra aumentan la velocidad de difusión permitiendo que las moléculas de gas se muevan más fácilmente dentro de la matriz del polímero [20].

4.7.2 Acetato de celulosa

El acetato de celulosa es un derivado de glucano obtenido a través de la esterificación de celulosa por anhídrido acético o ácido acético, dando como resultado la sustitución de algunos de los grupos hidroxilo de la celulosa por grupos acetilo. Se utiliza en una variedad de aplicaciones, incluido películas fotográficas, revestimiento, envasado de

alimentos y el material base para membranas poliméricas [22].

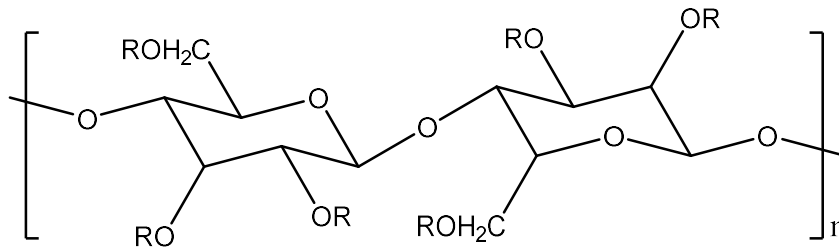


Figura 7. Estructura química de acetato de celulosa

El acetato de celulosa es el material predominante utilizado en la separación por membranas de gases ácidos del gas natural y el biogás. El acetato de celulosa es el material más utilizado y probado para endulzar el gas natural. Los datos típicos de permeación de membranas comerciales de acetato de celulosa son: permeabilidad al CO₂ de 9 Barrer (1 Barrer=7.6 x 10⁻¹⁸m³ (STP) mm⁻² s⁻¹ Pa⁻¹). Y selectividad respecto al dióxido de carbono/ metano es de aproximadamente 12-15 en condiciones normales de funcionamiento. La alta solubilidad de CO₂ y H₂S en acetato de celulosa induce una plastificación; el polímero se hincha con la rotura de la matriz polimérica, con un aumento de la movilidad de las cadenas del polímero, lo que afecta negativamente el rendimiento de la membrana [23].

4.7.3 Poliimididas

Las poliimididas (PI) se obtienen a partir de una reacción de policondensación entre dianhidridos de ácidos y diaminas aromáticas.

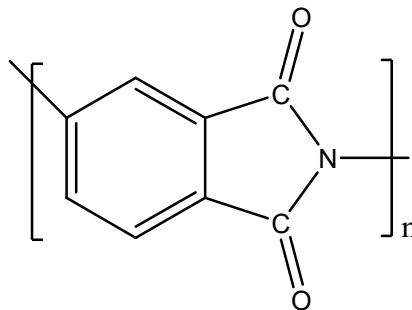


Figura 8. Estructura química de poliimida aromática

Las poliimididas tienen excelentes propiedades térmicas, químicas y mecánicas. La temperatura de transición vítrea de la mayoría de las PI está por encima de los 300°C y su estabilidad (la temperatura para alcanzar el 5% de pérdida de peso) suele estar por encima de los 400°C. La mayor parte de las PI solo se disuelve en disolventes polares. Por lo tanto, las membranas de PI exhiben una resistencia muy alta a casi todos los agentes químicos. Su resistencia al calor permite realizar separaciones durante largos periodos de tiempo a temperaturas elevadas. Las poliimididas tienen excelentes propiedades de formación de película y se puede usar fácilmente para preparar estructuras asimétricas o membranas planas que se pueden colocar en diferentes configuraciones [24].

Las membranas poliméricas microporosas basadas en poliimididas se han utilizado ampliamente en varios campos debido a sus excelentes propiedades y bajo costo. Las áreas principales incluyen aplicaciones tanto hidrófilas como hidrófobas. Para aplicaciones hidrófilas, se usan en tratamiento y reutilización de agua, aplicaciones bioquímicas y biomédicas, separadores de baterías y válvulas químicas. Para aplicaciones hidrófobas se encuentran la destilación y emulsificación por membranas, así como la absorción de gas por membranas y la cristalización por membranas. Las tecnologías de separación de gases basadas en membranas de PI se pueden aplicar en varios campos como: separación de nitrógeno y oxígeno del aire (O_2/N_2) separación de hidrogeno del gas de síntesis (gas de síntesis, $H_2/CH_4, H_2/CO_2$), en plantas de amoniaco ($H_2/N_2, H_2/CH_4$) y de procesos de refinación de petróleo (H_2/CO), purificación de metano a partir de biogás (CO_2/CH_4) y de gas natural (CO_2/CH_4), eliminación de vapor de agua de gas natural y otros gases (H_2O/CH_4), captura de $CO_2(CO_2/N_2)$, así como recuperación de helio de corrientes de gas rechazado durante el procesamiento de gas natural (He/N_2). Medal (Air Liquide, Francia) utiliza membranas de fibras huecas de poliimida para la separación de CO_2/CH_4 en gas natural y biogás desde 1994 [24].

4 . 7 . 4 Polietirimidas

La polietierimida fue anunciada formalmente por GE en 1982. Este polímero amorfo con el nombre comercial de Ultem resultó del trabajo de investigación de un equipo encabezado por J.G. Wirth a principios de la década de 1970. El enlace éter en la polietierimida proporciona suficiente flexibilidad, pero conserva las características de imida aromática de excelentes propiedades mecánicas y térmicas [25].

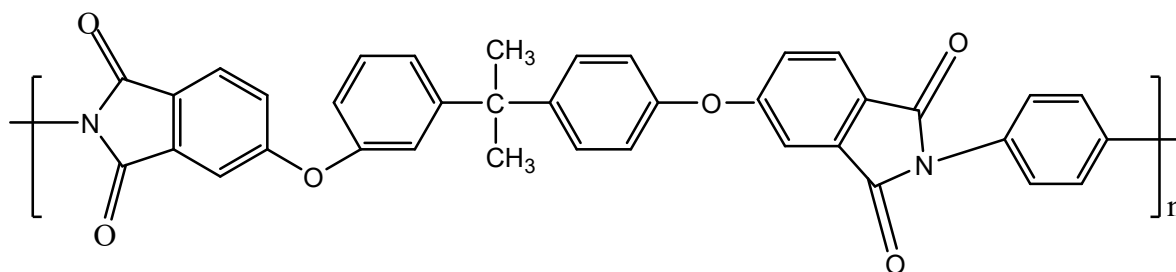


Figura 9. Estructura química de polietierimida (Ultem)

La poliéterimida (PEI) es uno de los derivados de una amplia clase de materiales conocidos como poliimidas. Las PEI son termoplásticos que tiene una excelente estabilidad química y mecánica con una alta temperatura de transición vítrea y poseen un gran número de aplicaciones. Las PEI se pueden preparar mediante dos rutas diferentes, una de los cuales implica una reacción de sustitución nucleofílica y la otra consiste en una reacción de condensación entre diaminas y dianhidridos [26].

La polietierimida es un tipo extraordinario de poliimida con excelentes propiedades térmicas y mecánicas, por mencionar su temperatura de transición vítrea es de 217°C. El polímero también es permeable a los gases y se considera una de las mejores membranas para separación de gases. A pesar de la alta selectividad, la PEI adolece de una baja permeabilidad debido a la compensación entre los fenómenos en los polímeros. Para superar esta limitación, se agregan rellenos durante la preparación de la membrana para crear huecos para un mejor transporte de gas. En trabajos de investigación recientes se ha estudiado el comportamiento de las membranas de PEI para permeación de CO₂ y N₂ donde se obtiene un factor de separación considerable (16.6) a una concentración de polímero del 30% en peso [26].

4.7.5 Polisulfonas

La definición química de polisulfona (PSF) comprende simplemente un grupo de polímeros que contienen un grupo sulfona y grupos alquilo o arilo. Por el contrario, las polisulfonas de membrana de diálisis que no contienen grupos isopropilideno se denominan poliariletersulfonas o poletersulfonas [27].

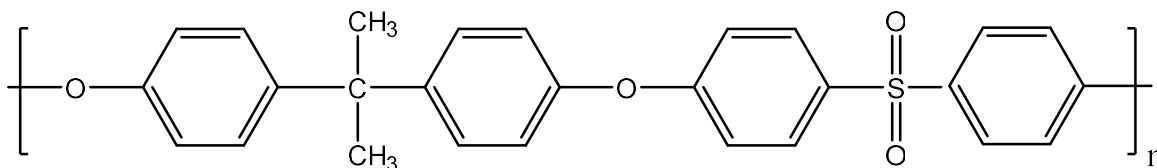


Figura 10. Estructura química de polisulfonas.

Las membranas de PSF fueron introducidas por Union Carbide en 1965, muestran una estabilidad química y térmica extremadamente alta (temperaturas de transición vítrea por encima de 180°C [28]). Las membranas de polisulfona son muy utilizadas en técnica de ultrafiltración ya que pueden funcionar a temperaturas más altas (hasta 75°C) y algunas industrias aseguran que pueden funcionar hasta los 125°C. Es compatible con un gran rango de pH ente 0.5-13, posee una amplia gama de tamaño de poros de 0.001 a 0.02 μm , y cabe mencionar que tiene una alta resistencia al cloro, es por esto que las polisulfonas son ideales para técnicas relacionadas a membranas [29]. Uno de los materiales de membrana de polímero vítreo más ampliamente investigado para la separación de gases es la polisulfona. Las propiedades de permeación de polisulfona de gas puro y mixto se han explorado ampliamente para la separación de gas debido a su bajo precio, estabilidad química y resistencia mecánica [30].

4.7.6 Polibencimidazol

Los polibencimidazoles son una clase relativamente grande de polímeros que contienen

unidades repetidas de benzimidazol. Un material comercialmente disponible y altamente examinado es el poli [2,2-(m-fenileno)-5,5-benzimidazol]. Son polímeros excepcionales por sus excelentes propiedades mecánicas y estabilidad termoquímica. Su estructura totalmente aromática le confiere una temperatura de transición vítrea muy alta de 430°C y un punto de fusión superior a 600°C. [31].

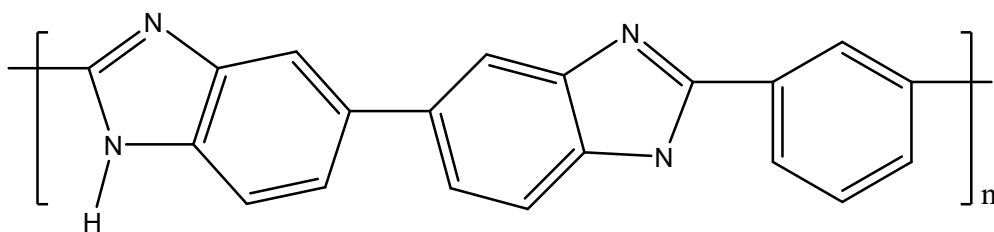


Figura 11. Estructura química de poli [2,2-(m-fenileno)-5,5-benzimidazol].

Los polibenzimidazoles son polímeros heterocíclicos, básicos y termoplásticos caracterizados por al menos una unidad aromática que les confiere una alta estabilidad mecánica y térmica [32]. Los polímeros a base de polibenzimidazol son las membranas acido-base más estudiadas debido a su alta conductividad de protones cuando se dopan con ácidos y su baja permeabilidad al hidrogeno y al metanol. Entre todos los sistemas basados en PBI, las membranas de PBI dopadas con ácido fosfórico (PBI/H₃PO₄) son las más estudiadas, entre otros estudios se han centrado en membranas compuestas inorgánicas/ PBI, variantes de PBI y mezclas de polímeros a base de PBI [33].

Los PBI se han estudiado recientemente para su uso como membranas de separación de gases para aplicaciones agresivas a temperaturas elevadas, como la separación de hidrogeno. La mayoría de los estudios de permeación de gas de PBI se han centrado en la separación de H₂/CO₂. El PBI más comúnmente estudiado es un polímero comercial conocido como Celazole, tiene un rendimiento de separación de H₂/CO₂ cerca del límite superior de Robeson [34].

4.7.7 Perfluoropolímeros

Los fluoropolímeros se definen como un polímero que consta de carbono y flúor. El

polímero politetrafluoroetileno (PTFE) es un ejemplo de un fluoropolímero lineal.

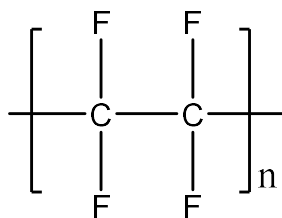


Figura 12. Estructura química de PTFE.

Las propiedades fundamentales de los fluoropolímeros evolucionan a partir de la estructura atómica del flúor y el carbono y su enlace covalente en estructuras químicas específicas [35]. Los polímeros fluorados se han utilizado ampliamente debido a su alta estabilidad térmica y oxidativa, excelente resistencia química, capacidad superior de aislamiento eléctrico y propiedades ópticas únicas. Desde 1989, Dupont (como Teflon TM AF), Solvay (como Hyflon AD) y Asahi Glass (como Cytop TM) desarrollaron y comercializaron varias clases de polímeros perfluorados amorfos con extraordinarias propiedades ópticas y de transporte de gases .

Estos polímeros suelen tener una alta permeabilidad a los gases, selectividades de gas significativas para algunos pares de gases (como He/CO₂ y He/CH₄) y resistencia a la plastificación inducida por hidrocarburos. También exhiben una mejor resistencia al envejecimiento físico de película delgada que los polímeros de hidrocarburos, debido a estos atributos se han utilizado en aplicaciones de separación por membrana para algunos gases [36].

4.7.8 Politrimetilsililpropino

Desde el primer informe de la síntesis de politimetilsililpropino (PTMSP) en 1983, han aparecido un gran número de publicaciones, debido a su estructura y propiedades únicas respecto a su permeabilidad a los gases extremadamente alta. El PTMSP se puede obtener mediante la polimerización por metátesis de 1-(trimetilsilil)-1-propino por TaCl₅ y NbCl₅ [37].

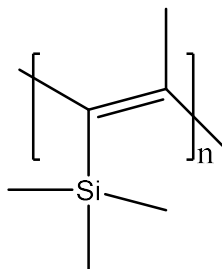


Figura 13. Estructura química de Politrimetilsililpropino

El PTMSP es un polímero de alto volumen libre con una tasa de permeación de gas excepcionalmente alta, por lo que posee la mayor permeabilidad al CO₂ entre membranas poliméricas densas. Los dominios grandes e interconectados dentro de la matriz polimérica permiten una rápida difusión del gas, lo que conduce a una alta permeabilidad del gas a través de la membrana. Se ha reportado que la permeabilidad al CO₂ está en un rango de 18,000 a 5200 Barrer. Pero el PTMSP posee un gran inconveniente el cual es el envejecimiento y la baja selectividad la cual limitan su aplicación como material de membrana para separación de CO₂. Se han realizado estudios al incorporar nanopartículas inorgánicas en la membrana de PTMSP el cual ha sido un enfoque común para mejorar el rendimiento de separación de las membranas, pero principalmente ayudar a abordar problemas de envejecimiento [38].

4.7.9 Polímeros de microporosidad intrínseca

Los polímeros de microporosidad intrínseca (PIM) comprenden una clase relativamente nueva de macromoléculas, cuya descripción inicial se hizo en una solicitud de patente en 2003 y se informó en la literatura abierta en 2004. Posteriormente, la síntesis, propiedades y aplicaciones de los PIM han sido objeto de más de 700 publicaciones y 80 patentes cuya actividad investigadora se ha acelerado en los últimos años. En general los PIM se conforman de dos componentes, una unidad estructural que posee concavidades e introduce un sitio de contorsión en la cadena del polímero y un grupo de enlace (por ejemplo, derivado de la formación de dibenzodioxinas o imidas) que fusiona

las unidades estructurales juntas durante la polimerización, pero prohíbe la rotación de una unidad en relación con sus vecinas.

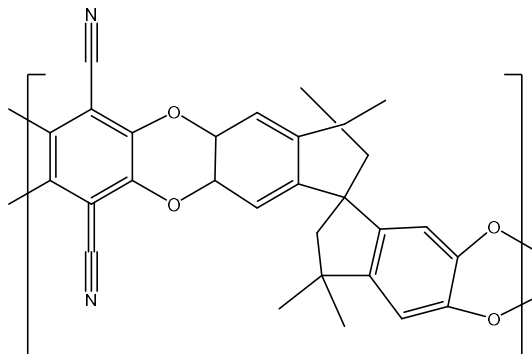


Figura 14. Estructura química de PIM-1

Los valores de permeabilidad al gas a través de película de PIM se pueden utilizar como un indicador directo de la cantidad de volumen libre presente y, lo que es más importante para evaluar el potencial de PIM para su uso como capa selectiva en la separación de gas por membrana. Generalmente, la permeabilidad de un gas a través de un PIM es muy alta en relación con otros tipos de polímeros vítreos, con orden de magnitud superior a las de los polímeros que se utilizan actualmente para las membranas de separación de gases. Sin embargo, estos valores no son fijos para todos los polímeros y dependen en gran medida del historial de la muestra de la película antes de la medición [39].

4.8 Mezclas de polímeros

Las mezclas de polímeros son materiales formados por la mezcla de dos o más polímeros o copolímeros para formar un nuevo material que tiene propiedades sinérgicas de cada polímero. Esto hace posible que el material final tenga una combinación de propiedades, que en comparación con el polímero puro no se logran obtener. La mezcla de polímeros es un método interesante para desarrollar nuevos materiales para aplicaciones específicas, ya que es muy rentable y simple. Es un método que permite la preparación de un material con propiedades deseadas. Algunas de las ventajas de las mezclas poliméricas son: Fabricación de nuevos materiales con propiedades y características deseadas, desarrollo de nuevos materiales de manera rentable, mejor procesabilidad de materiales, desarrollo de materiales con propiedades combinadas de dos o más polímeros, optimización de la composición a la medida de las necesidades, mejora de las propiedades de los polímeros como resistencia, módulo, retardo a la flama, resistencia al agrietamiento por tensión, por mencionar muchos más [40]. Las mezclas de polímeros se utilizan en diversas aplicaciones según sus propiedades.

Una mezcla de polímeros se considera como un material híbrido que incluye dos materiales mezclados a escala molecular [41]. Se ha estimado que el 30% de todos los polímeros se venden en forma mixta. El interés en estos materiales ha surgido principalmente de la capacidad de modificar las propiedades mecánicas (por ejemplo, endurecimiento del caucho) y de adaptar las propiedades para aplicaciones particulares [42]. En la literatura se reporta comúnmente una clasificación general para mezclas de polímeros, las cuales son miscibles e inmiscibles. Una mezcla polimérica miscible se refiere a una mezcla de dos o más polímeros amorfos homogéneos hasta el nivel molecular. Una mezcla polimérica inmiscible es la mezcla que no cumple con las condiciones termodinámicas de estabilidad de fase.

4.8.1 Clasificación de las mezclas poliméricas

Las mezclas de polímeros son de diferentes tipos y tiene diferentes características. Se pueden clasificar en consideración de los componentes y de la miscibilidad [40].

A) Clasificación basada en componentes

Según los componentes las mezclas se pueden clasificar como mezclas de caucho/caucho, caucho/ plástico y mezclas plástico / plástico.

Tabla 3. Ejemplos de diferentes mezclas en la clasificación en base a componentes

Plástico/plástico	Plástico/caucho	Caucho / caucho
Policarbonato/polietileno	Cucho natural / polietileno de alta densidad	Monómero etileno- propilenodieno/ Caucho de butadieno
PE/Poliestireno (PS)	PE/EPDM	Caucho de nitril- butadieno/EPDM
PC/polipropileno (PP)	EPDM/PVC	EPDM/ Caucho etilen-propileno (EPR)
PP/PTT	PVC/NBR	Caucho estireno- butadieno (SBR)/NR

B) Clasificación basada en la miscibilidad

Según la miscibilidad, las mezclas de polímeros se pueden clasificar en tres tipos: miscibles, parcialmente miscibles e inmiscibles.

– **Mezclas miscibles**

Las mezclas miscibles exhiben una morfología homogénea con una sola temperatura de transición vítrea (T_g) y se encuentra entre las T_g s de ambos componentes de la mezcla.

– **Mezclas parcialmente miscibles**

En el caso de mezclas parcialmente miscibles, una parte del componente de la mezcla se disuelve en la otra. Ambas fases de la mezcla son homogéneas y tienen su propia T_g y ambas T_g se desplazan de los valores de los componentes puros de la mezcla hacia la T_g del otro componente de la mezcla [40].

– **Mezclas inmiscibles**

La mayoría de las mezclas de polímeros son inmiscibles por naturaleza debido a la entropía insignificante de la mezcla. Los polímeros tienen un alto grado de desorden, por lo que la adición de un polímero diferente no provoca ningún cambio significativo en la entropía. Las mezclas inmiscibles tienen una morfología heterogénea, presenta dos temperaturas de transición vítrea [40].

4.8.2 Métodos de preparación de mezclas poliméricas

Los métodos de preparación de las mezclas poliméricas tienen gran importancia ya que pueden afectar la uniformidad de la mezcla, la morfología y, por lo tanto, las propiedades finales de las mezclas y los compuestos. Los métodos de preparación de mezclas de polímeros reportados en la literatura son los siguientes: mezcla en fundido, mezcla en molino y mezcla en solución, además los métodos de pulverización por cizallamiento en estado sólido, liofilización, mezcla de látex y coagulación. En este apartado solo se describirán mezcla en fundido, mezcla en molino y mezcla en solución.

A) Mezcla en fundido

Es uno de los principales métodos para la preparación de mezclas de polímeros de una

manera económica y ecológica. En este método, los polímeros se calientan para formar una masa fundida y la mezcla se produce bajo altas fuerzas de cizallamiento. En el caso de la mezcla en estado fundido, los tornillos giratorios del extrusor pueden suministrar una gran cantidad de energía mecánica para la mezcla uniforme de polímeros. La mezcla en estado fundido de dos o más polímeros diferentes conduce a morfologías diferentes dependiendo de las propiedades reológicas y termodinámicas de los componentes y de las condiciones de procesamiento. El procesamiento de la masa fundida se considera una opción factible para la preparación de mezclas de polímeros hacia la síntesis a gran escala para aplicaciones industriales [40]. Las ventajas del método son los componentes bien definidos y la universalidad de los dispositivos de mezcla: se pueden usar las mismas extrusoras o mezcladoras discontinuas para una amplia gama de mezclas poliméricas. Las desventajas del método son el alto consumo de energía y los posibles cambios químicos desfavorables de los componentes de la mezcla [43].

B) Mezcla en molino

La mezcla en molino es un método general para preparar mezclas de polímeros a base de caucho. La mezcla se puede realizar entre dos cilindros metálicos huecos giratorios colocados horizontalmente. El espacio de contacto entre los dos rodillos se puede ajustar variando las distancias de los rodillos considerando la consistencia del compuesto.

C) Mezcla en solución

En este método, los polímeros se disuelven en un disolvente común, con agitación vigorosa. La mezcla se recupera finalmente por evaporación del solvente. Este método solo es aplicable a los polímeros que son solubles en cualquier solvente y es el principal inconveniente de esta técnica. Además, la recuperación de disolvente es un problema por el amplio uso de esta solución de mezcla [40]. Las ventajas del proceso son la mezcla rápida del sistema sin un gran consumo de energía y la posibilidad de evitar reacciones químicas desfavorables. Por otro lado, el método está limitado a la necesidad de encontrar un disolvente común para los componentes de la mezcla [43].

4.9 Técnicas de caracterización para la evaluación de propiedades de mezclas poliméricas

Las técnicas de caracterización para la evaluación de propiedades de mezclas poliméricas ha sido un tema de amplio estudio. Las técnicas que se mencionan son las investigadas en este trabajo en las cuales se encuentran aquellas para analizar las propiedades morfológicas, térmicas, mecánicas. Se pueden mencionar entre ellas la microscopia óptica, microscopia electrónica de barrido (SEM), análisis dinámico mecánico (DMA), análisis termo mecánico (TMA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termo gravimétrico (TGA). Otras técnicas como la espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos X (XRD) también son frecuentemente recurridas para el análisis y caracterización de polímeros y mezclas poliméricas A continuación se presenta una descripción de dichas técnicas.

4.9.1 Microscopia óptica

La microscopia óptica a menudo denominada microscopia óptica de luz, es un tipo de microscopia que utiliza luz visible y un sistema de lentes para ampliar imágenes de muestras pequeñas. Los microscopios ópticos son el diseño de microscopio más antiguo y posiblemente fueron diseñados en su forma compuesta actual en el siglo XVII. Los microscopios ópticos básicos pueden ser muy simples, aunque existen muchos diseños complejos que tienen como objetivo mejorar la resolución y el contraste de la muestra [44]. Un objetivo es iluminado por una fuente de luz, (luz visible, UV, IR) y la luz que es dispersada o transmitida por el objeto se colecta por un sistema de lentes para formar una imagen.

Las técnicas de microscopia se utilizan para observar características como la morfología de polímero, el diámetro de partícula, la estructura (tamaño de los cristales, huecos, etc.), la orientación molecular, el tamaño y la distribución de los aditivos y los mecanismos de falla. Estas características están directamente relacionadas con propiedades mecánicas y térmicas específicas. Gracias a esto se puede obtener una

caracterización de las propiedades de las mezclas poliméricas por microscopia óptica [45].

4.9.2 Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido es uno de los métodos habituales para obtener imágenes de la microestructura y morfología de los materiales. En SEM, un haz de electrones con baja energía se irradia al material y escanea la superficie de la muestra. Se producen varias interacciones diferentes cuando el haz alcanza y entra en el material, lo que conduce a la emisión de fotones y electrones desde o cerca de la superficie de la muestra. Para formar una imagen, las señales de recepción producida a partir de las interacciones electrón-muestra se detectan con diferentes tipos de detectores según el modo de SEM que se utilice. Existen diferentes modos de SEM para la caracterización de materiales (incluidos los biomateriales), como el mapeo de rayos X, las imágenes de electrones secundarios, las imágenes de electrones retrodispersados, la canalización de electrones y la microscopia electrónica de Auger [46].

SEM es una poderosa herramienta de caracterización en la ciencia de los polímeros, capaces de revelar estructuras superficiales. Logra proporcionar una imagen tridimensional con alta resolución y se utiliza para caracterizar la morfología de la superficie de mezclas poliméricas. Además, con el detector de dispersión de energía (EDS) acoplado se puede proporcionar información semicualitativa y semicuantitativa sobre el análisis elemental de la superficie y la identificación de aditivos e impurezas para detectar contaminación. Con su alta resolución lateral, la gran profundidad de enfoque y la facilidad para el microanálisis de rayos X, proporciona una imagen consistente de las mezclas poliméricas [47].

4.9.3 Análisis dinámico mecánico

El análisis dinámico mecánico (DMA) es una técnica que proporciona información sobre la naturaleza elástica y viscosa del material, la temperatura de transición vítrea, módulo de pérdida y los módulos de almacenamiento [48].

El DMA mide las propiedades de rigidez y amortiguación de los materiales en función del tiempo, la temperatura y la frecuencia, aplicando una carga sinusoidal a una muestra y midiendo la deformación resultante, mientras la muestra se somete a un programa de temperatura controlada. La magnitud de la tensión aplicada y la deformación resultante se utilizan para calcular la rigidez (módulo) del material bajo tensión. El desfase δ entre la tensión y la deformación se utiliza para determinar $\tan \delta$, el factor de amortiguación. Esta técnica permite la determinación de las propiedades mecánicas (módulo de almacenamiento (elástico) y de pérdida (amortiguación) y térmicas (por ejemplo, T_g) de materiales poliméricos en un amplio rango de temperaturas (-150°C a 600°C) y frecuencias (0.01 a 200 Hz). Los valores de módulo obtenidos usando DMA no son tan precisos como los de las técnicas de pruebas mecánicas convencionales. Las mediciones son sensibles a las dimensiones de la muestra y las condiciones de carga (incluidas las fuerzas de sujeción). El DMA es adecuado para materiales poliméricos con rigidez de 1 kPa a 1000 GPa [49].

Específicamente, DMA se utiliza para estudiar las transiciones en mezclas poliméricas que ocurren a nivel molecular. De igual forma esta técnica es capaz de medir los movimientos y transiciones moleculares, lo cual la convierte en una herramienta para caracterizar mezclas parcialmente miscibles. DMA puede ser una herramienta útil para caracterizar semicuantitativamente el grado de compatibilización en mezclas poliméricas [50].

4.9.4 Análisis térmico-mecánico

El análisis termomecánico es una de las técnicas de análisis térmico más importantes. Mide los cambios dimensionales cuando se aplica una carga significativa en función de

la temperatura. El TMA puede medir la contracción térmica y la fuerza de contracción cuando se eleva la temperatura [51]. El TMA ofrece un mayor grado de sensibilidad en comparación con DSC para la detección de la temperatura de transición vítrea de materiales muy reticulados [52].

El conocimiento de las propiedades térmicas y mecánicas de una mezcla de polímeros es importante para que el material logre su cometido. El análisis termomecánico revela los cambios de temperatura y energía asociados con los cambios estructurales en una mezcla de polímeros y, por lo tanto, la razón de las mezclas para muchas aplicaciones. La evaluación de las propiedades termomecánicas, como el módulo frente a la temperatura, se utiliza para controlar la calidad de la mezcla de polímeros para una aplicación en especial [53].

4.9.5 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica termoanalítica en la cual se calcula la energía necesaria para aumentar la temperatura de la muestra en comparación con un material de referencia [54]. El DSC es una técnica muy socorrida en la caracterización de materiales ya que pueden determinar temperatura de fusión y el grado de cristalización de materiales cristalinos. De igual forma se puede determinar la temperatura de transición vítrea, por lo tanto, la obtención de estos tres valores es muy recurrente por esta técnica. Para la determinación de la temperatura de transición vítrea T_g , el equipo mide los cambios que sufre el polímero respecto a su capacidad calorífica, lo cual es fácilmente medible por el DSC. En la mayoría de los casos, DSC es uno de los métodos más fáciles para medir los niveles de cristalinidad y se emplea para determinar el nivel de contenido amorfo en polímeros. El nivel de cristalinidad se obtiene midiendo la entalpía de fusión de una muestra y comparándola con la entalpía de fusión del cristal del material puro [55].

DSC es una de las técnicas de caracterización termoanalítica más destacadas para polímeros y sus mezclas. Esta técnica es la mejor para identificar la temperatura de transición vítrea (T_g) y las entalpías (H) del sistema de las mezclas poliméricas. Además,

la depresión en el punto de fusión alcanzado indicada por DSC puede usarse para determinar la miscibilidad del sistema de mezcla. De manera similar, los valores de interacción polímero/polímero también se pueden juzgar a partir del gráfico DSC [56].

4.9.6 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica analítica que se utiliza para determinar la estabilidad térmica de un material y su fracción de componentes volátiles mediante el seguimiento del cambio de peso que se produce cuando una muestra se calienta a una velocidad constante. El TGA comprende el horno, la microbalanza, el controlador de temperatura y un sistema de adquisición de datos. La masa de la muestra se mide en la microbalanza, mientras se calienta o enfría en el horno, según el programa predeterminado. Es una técnica de bajo costo, se necesita de muestras pequeñas y permite un análisis cuantitativo o cualitativo. Sin embargo, es un análisis destructivo y el análisis puede no ser exacto debido a la presencia de componentes volátiles en la muestra.

Mediante TGA, es posible caracterizar el comportamiento térmico de mezclas de polímeros dado que un polímero mezclado podría exhibir un comportamiento de descomposición térmica diferente, esto debería permitir obtener una medida del nivel de miscibilidad del polímero. Por ejemplo, se pueden determinar las etapas de descomposición que presenta un polímero puro y hacer el análisis comparativo con el comportamiento mostrado cuando se encuentra dicho polímero formando parte de una mezcla [57]

4.9.7 Espectroscopia infrarroja

La técnica de espectroscopia infrarroja se basa en la identificación de grupos funcionales dentro de moléculas donde dichos grupos vibran (ya sea mediante estiramiento o flexión de diversas formas) cuando se irradian con longitudes de onda de luz específicas. En otras palabras la espectroscopia IR es la medida de la longitud de onda y la intensidad de

la absorción de luz infrarroja por una muestra. Estas vibraciones y su porcentaje de intensidad de transmisión se representan frente a número de onda de la luz (cm^{-1}) a la que se expone la muestra para producir un espectro FTIR. Las partes del espectro IR se componen de región de huellas dactilares y la región donde absorben radiación los diferentes enlaces de grupos funcionales [58].

La espectroscopia infrarroja se utiliza ampliamente para la caracterización del análisis cuantitativo de mezclas de polímeros, la identificación de su compatibilidad mediante enlaces de hidrogeno intermoleculares y también para investigar sus procesos de degradación. La espectroscopia infrarroja se ha aplicado para estudios de mezclas poliméricas por que las propiedades físicas de las mezclas de polímeros se ven afectadas por las estructuras de las cadenas moleculares. Dependiendo de la naturaleza de la mezcla, diferentes mezclas de polímeros pueden exhibir diferentes tipos de interacciones y configuraciones, lo que puede ayudar a predecir sus propiedades mecánicas y físicas [59].

4.9.8 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica no destructiva que proporciona información detallada sobre la estructura cristalográfica, la composición química y las propiedades físicas de los materiales [60]. Proporciona información sobre estructuras, fases, orientaciones preferidas de los cristales y otros parámetros estructurales, como el tamaño medio de grano, la cristalinidad, la deformación y los defectos del cristal. Los picos de XRD se producen por interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X dispersos en ángulos específicos desde cada conjunto de planos de una muestra. Las intensidades máximas están determinadas por las posiciones atómicas dentro de los planos de la red. En consecuencia, el patrón XRD es la huella digital de arreglos atómicos periódicos en un material dado [61].

XRD es una de las técnicas de caracterización más viables para la determinación de la cristalinidad en mezclas poliméricas. En XRD, Los átomos ordenados hacen que el haz de rayos X incidente se desvíe en muchas direcciones específicas, de las cuales se obtienen

los ángulos e intensidades en el gráfico, llamado cristalografía. Esta técnica proporciona información sobre la red cristalina y la celda unitaria. A partir de la densidad de electrones, también se pueden determinar las posiciones medias de los átomos en el cristal, sus enlaces químicos y otra información diversa. Mediante esta técnica se pueden estudiar las propiedades cristalinas de la mezcla de polímeros, determinar los picos de difracción característicos de los componentes de la mezcla y también apreciar la disminución en la intensidad de los picos de rayos X de alguno del componente de la mezcla atribuido a la inmiscibilidad de ambos polímeros [62].

5 Estado del arte

5.1 Separación de CO₂ con membranas: relevancia y ejemplos representativos

Como se mencionó anteriormente, las membranas permiten la permeación selectiva y específica de algunas moléculas mientras retienen otras, siendo que la permeabilidad y la selectividad son dos criterios principales que debe satisfacer una membrana para una buena separación. Si se habla de la separación de CO₂ a través de las membranas, el objetivo principal es mejorar significativamente la permeabilidad del gas y maximizar la selectividad de separación del CO₂ de otros gases (por ejemplo, N₂, CH₄, H₂ etc.) Comparado con otras tecnologías tradicionales, el uso general de membranas en aplicaciones de eliminación de CO₂ es más económico debido a que ocupa poco espacio, tiene buena estabilidad mecánica y una mayor área de contacto por unidad de volumen [63]. En la separación de CO₂ por membrana, permite que el CO₂ atraviese la delgada barrera de manera más rápida que otros componentes diferentes al CO₂, lo que resulta en la eliminación selectiva [64]. La tendencia actual en la separación de CO₂ por membranas poliméricas es incorporar un agente adicional en la fase polimérica para mejorar su capacidad de separación, como es el caso de las mezclas poliméricas. Las membranas que tiene éxito en la separación de CO₂ y que son comercialmente viables deben de ser baratas en su fabricación y procesadas fácilmente [65]. Por mencionar las membranas con base de mezclas poliméricas que son comercialmente viables se encuentran el polietilenglicol (PEG) en adición de Pebax, PU/PVac con Pluronic, Matrimid 9725 y S-PEEK, etc. [66].

La separación de CO₂ con membranas ha tenido un gran auge desde 1979, cuando se comercializó la primera membrana para separación de gases. Es una tecnología muy viable con grandes ventajas como la eliminación de disolventes, ya que, por ejemplo, el método habitual para la separación de CO₂ se realiza por absorción donde normalmente se utilizan disolventes como las aminas. Gracias a la tecnología de membranas, es posible evitar el uso de disolventes, haciendo que el sistema sea más factible. Puede combinarse con otras técnicas de separación para implementar un proceso de gases eficiente,

permite la separación de gases a baja temperatura y presión, etc. Las áreas comerciales de aplicación en las cuales destacan la separación de gases con membranas se encuentran enlistadas a continuación en la tabla 4, en la cual se describe el crecimiento del mercado de membranas con el paso del tiempo a nivel global, en específico durante los últimos 10 años [67]:

Tabla 4. Áreas de aplicaciones de separación de gases con membranas

Aplicación	Mercado de membranas (Millones de dólares)	
	2010	2020
Aislamiento de N ₂ del aire	100	125
Enriquecimiento de O ₂ por aire	10	30
Recuperación de H ₂	60	150
Remoción de CO ₂ del gas natural	60	100
Separación de vapor/nitrógeno	30	60
Separación vapor/vapor	20	100
Remoción de humedad del aire y otros	30	100

Entre las diferentes membranas poliméricas para separación de gases y en particular para la remoción de CO₂, se pueden mencionar los siguientes ejemplos enlistados en la Tabla 5, los cuales destacan por su importancia comercial entre las que se encuentran las membranas de poliimida, de acetato de celulosa, etc. En la mayoría de los casos se presenta el nombre comercial de la membrana polimérica y la empresa que lo desarrolla [68]. A continuación, se presentan algunas membranas conformadas por diferentes polímeros que son utilizadas para la separación de gases en particular CO₂, al igual se hace énfasis en la empresa que lo produce o nombre comercial de la membrana polimérica.

Tabla 5. Membranas poliméricas para separación de gases

Polímeros	Tipo de módulo de membrana	Gases a separar	Empresa productora/ nombre comercial
Polisulfonas	Fibra hueca	O ₂ , H ₂ , N ₂ , H ₂ O, CO ₂	Permea (Air products)
Poliimida/poliaramida	Fibra hueca	H ₂ , N ₂ , O ₂	Medal (Air Liquide)
Acetato de celulosa	Enrollado en espiral	CO ₂ , CO ₂ , H ₂	Kvaerner seporex (UOP)
Acetato de celulosa	Fibra hueca	CO ₂	Cynara (Dow)
Poliimida	Fibra hueca	O ₂ , N ₂ , H ₂	Ube
Poliimida	Fibra hueca	CO ₂	Matrimid 5218
Goma de silicona	Placa y marco	VOCs	GKSS licensees
Goma de silicona	Enrollado en espiral	VOCs	MTR

5.2 Mezclas de polímeros promisorias para membranas de separación de CO₂

En el presente trabajo se realizó un estudio bibliométrico sobre el número de publicaciones encontradas sobre las mezclas de polímeros que se utilizan para la separación de gases. La consulta abarca del año 2015 al 2021 y se realizó en la base de datos de SCOPUS, se presenta en la Figura 16. De los resultados obtenidos se realizó una selección de bibliografía tomando en consideración los principales polímeros que se emplean en separación de CO₂ (polieterimida-poliimida y polisulfonas). De estos polímeros se realizó la selección de artículos científicos sobre mezclas poliméricas investigadas para membranas las cuales se utilicen para separación de gases. Es importante aclarar que se encontraron investigaciones sobre mezclas de polímeros para membranas, pero para otras aplicaciones como purificación de agua, remoción de

contaminantes, etc. Sin embargo, para efectos de este trabajo, la búsqueda bibliográfica solo se enfocó en mezclas poliméricas para membranas para separación donde esté involucrado el CO₂.

A continuación, se describen algunos trabajos de investigación reportados sobre mezclas poliméricas y el efecto sobre las propiedades térmicas, morfológicas, mecánicas y/o de permeación de gases obtenidas como resultado de la mezcla de polímeros y su aportación para el área de membranas con enfoque en la separación de CO₂.

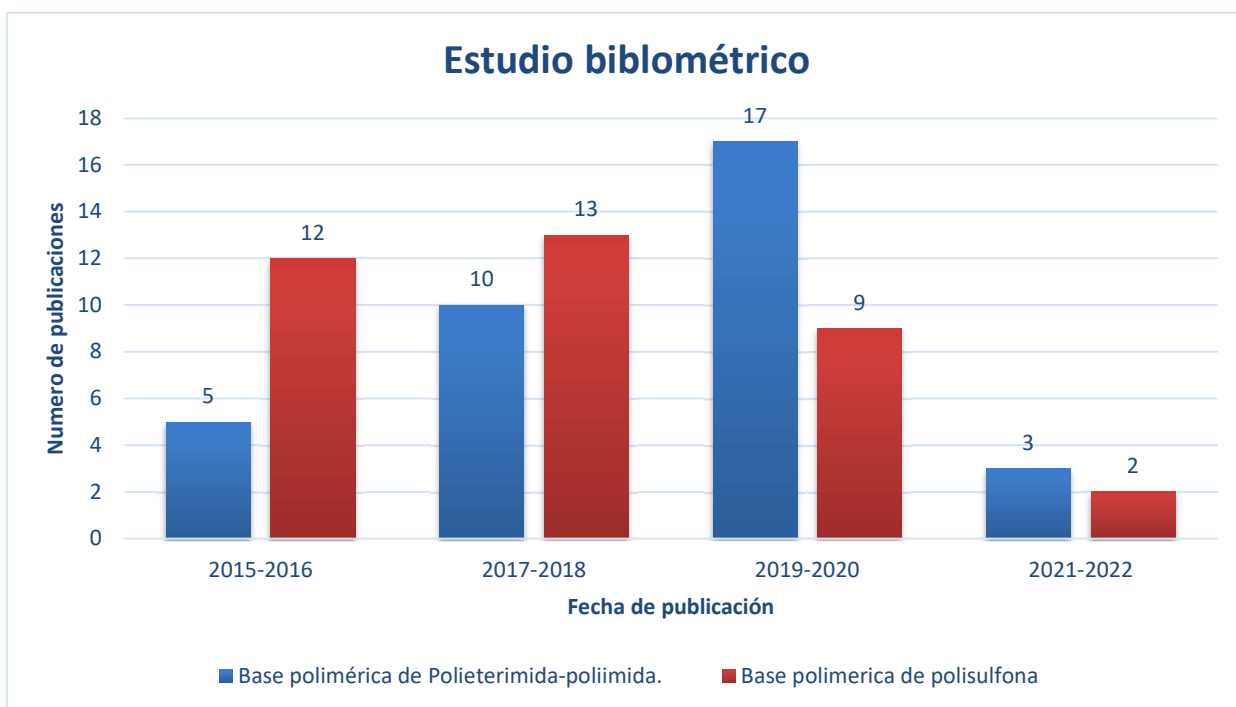


Figura 16. Número de publicaciones conforme al año en base a la mezcla polimérica para la síntesis de membranas para la separación de gases

5.2.1 Mezclas poliméricas basadas en polieterimidias (PEI) y poliimida (PI)

En un estudio realizado por Peyman Salehian y col. [69] investigaron las ventajas de las características de alta permeabilidad del PIM-1 carboxilado (cPIM-1) y las propiedades de alta selectividad de una copoliimida derivada de 3,3',4,4'-dianhidrido benzofenona tetracarboxílico, metilfenilendiamina y metilendiamina (BTPA-TDI-MDI) denominada P84, diseñando así un nuevo tipo de membrana a base de la mezcla de P84/cPIM-1 para la separación de CO₂/CH₄. Se prepararon películas densas mediante el método de moldeo en solución. Primero se disolvieron cantidades predeterminadas de cPIM-1 en NMP bajo agitación. Posteriormente, se añadió P84 a las soluciones para preparar mezclas de P84/cPIM-1 con concentraciones de cPIM-1 de 5, 10, 20, 30, 50, 70, 80, 90 y 95 % en peso. Las mezclas que contiene una pequeña porción de cPIM-1 (menor a 10% en peso) muestran imágenes de SEM, de una sola fase, mientras que las mezclas que contienen mayor proporción de cPIM-1 (mayor a 20% en peso) exhiben dos fases, lo que implica que son parcialmente miscibles. En los espectros de FTIR se aprecia un desplazamiento de la banda del grupo carboxílico de cPIM-1 de 3600cm⁻¹ a 3450 cm⁻¹ cuando aumenta la carga de P84 en comparación con la membrana pura. Esto se debe probablemente a la formación de enlaces de hidrogeno entre los dos polímeros. La temperatura de transición vítrea (Tg) fue determinada por DSC. La Tg de las membranas de mezcla incrementa con un aumento en la carga de cPIM-1 por encima del 20 % en peso. Es decir, solo en aquellas que poseen una composición mayor al 20% en peso de cPIM-1 se observa dicho desplazamiento de la temperatura de transición vítrea. Este incremento del valor de Tg sugiere una interacción molecular entre cPIM-1 y P84. Los valores de Tg para las membranas puras de P84 es de 313 °C, mientras que para la mezcla de relación 80:20 es de 442 °C. La incorporación de cPIM-1 en P84 mejora significativamente la permeabilidad. Por ejemplo, la membrana de mezcla que contiene 30% en peso de cPIM-1 tiene una permeabilidad al CO₂ de 6.98 Barrer que es un crecimiento de 430% en comparación con la membrana pura (1.3 Barrer) de P84. Los aumentos adicionales en la carga de cPIM-1 a 50, 70 y 90% en peso aumentan notablemente las permeabilidades de CO₂ y CH₄ con pequeñas disminuciones en la

selectividad de CO₂/CH₄

En estudio realizado por Subhankar Basu y col. [70] desarrollaron membranas asimétricas a partir de Matrimid con polisulfona (PSF) en mezclas con diferentes proporciones. Se prepararon membranas de Matrimid/PSF mezclando soluciones de polvo de polímero al 20% en peso en NMP/1,3-dioxolano (1:2). Las membranas se prepararon mediante inversión de fase en 3 diferentes proporciones (1/3, 1/1, 3/1). Se reportó que la temperatura de transición vítrea disminuye conforme se incrementa el porcentaje en peso de PSF en la mezcla. La membrana pura de Matrimid tiene un valor de T_g de 337°C mientras que la mezcla Matrimid/PSF 1/3 tiene un valor de 197°C. La espectroscopia ATR-FTIR muestra fuertes cambios de frecuencia que indican interacciones específicas entre los grupos funcionales de la mezcla. En todas las mezclas se observan cambios de frecuencia en el grupo sulfona, estiramiento de C-O aromático y el estiramiento del anillo de benceno de mayor a menor frecuencia (1250 cm⁻¹ a 1014 cm⁻¹), esto sucede al incrementar el contenido de polisulfona. En los estudios de permeabilidad de gases se encontró que la membrana de la mezcla Matrimid/PSF 3/1 es la más adecuada, ya que los valores de permeabilidad mejoran en comparación con los de la membrana pura, obteniendo una permeabilidad de CO₂ de 5 GPU a temperaturas elevadas y la membrana pura de PSF alcanza solo 3.8 GPU. Adicionalmente, con esta mezcla se obtiene un valor de selectividad de CO₂/CH₄ de 17 en comparación con la membrana pura de PSF con valor de 13.

En un estudio realizado por Tao Hu y col. [71] fabricaron fibras huecas de Matrimid 5218 con copolímero de PEG o PEO-PDMS para medir los efectos de los aditivos sobre las propiedades de transporte de gases. Primeramente, la cantidad requerida de solvente se mezcló con los aditivos (copolímero de PEG o PEO-PDMS) antes de mezclas con polvo seco de Matrimid. Se obtuvieron membranas por inversión de fase en las siguientes proporciones Matrimid/PEO-PDMS 96:4, 92:8 y 88:12. Para las mezclas en composición de 4 y 8% de aditivo (PEO o PEO-PDM) el grosor de la pared exterior disminuye con el

aumento de concentración de aditivo. El aumento de la concentración de PEG reduce la estabilidad termodinámica de la solución dopante, acelerando así la velocidad de precipitación, lo que da como resultado una estructura más porosa. La selectividad de CO₂/N₂ aumenta junto con el incremento del contenido en porcentaje de los aditivos. La selectividad de la membrana de Matrimid pura es de 4.6 mientras que la composición de Matrimid/PEO-PDM de 12% en peso es de 6.7. Por otro lado, en términos de permeabilidad de CO₂, se observa una concentración de aditivo óptima al 4% en peso, donde se logra la permeabilidad de CO₂ más alta (31.7 GPU) en comparación con la membrana pura de Matrimid (20.9 GPU)

En un estudio realizado por Abdolreza Moghadass y col. [72] investigaron la influencia de un polietilenglicol de bajo peso molecular (PEG 200) en las propiedades fisicoquímicas, morfológicas y de separación de gases de una poliimida comercial conocida como Matrimid 5218 como una nueva mezcla de polímeros. Mediante DSC se validó la miscibilidad de las mezclas las cuales son miscibles a contenido bajos de PEG (3-5% en peso), revelando la presencia de temperaturas de transición vítrea individuales dependientes de la composición. La Tg de Matrimid muestra pequeñas reducciones de 310.7°C a 305 y 303.2°C, para las mezclas con 3% y 5% en peso de PEG, respectivamente. Mientras tanto la Tg de Matrimid disminuye aún más hasta alcanzar 278.8°C para muestras que contiene 10, 15 y 20% en peso de PEG. Los cambios de fase en la microestructura de Matrimid se estudiaron por XRD de Matrimid puro y en mezcla Matrimid 5218/PEG200 (95:5 % en peso). El Matrimid puro muestra dos picos anchos de baja intensidad alrededor de $2\theta = 14^\circ$ y 17° que se atribuyen a regiones cristalinas limitadas en su estructura semicristalina. Con la adición de PEG como polímero amorfo provoca diferencias en la intensidad y un ligero cambio de posición de los picos característicos de Matrimid puro. En este caso la reflexión en $2\theta = 14^\circ$ ya no se puede distinguir y la intensidad del pico característico en $2\theta = 17^\circ$ se vuelve débil y se desplaza ligeramente a un ángulo más bajo. Esto indica que la estructura interna de Matrimid ha cambiado a una amorfa y como resultado de este cambio la permeabilidad de las

membranas de la mezcla podría incrementarse en comparación de Matrimid puro. El efecto de PEG sobre la morfología de la mezcla representada por SEM sugiere que el aumento de las proporciones de PEG provoca una disminución en la rigidez y el empaquetamiento de las cadenas de polímero Matrimid. La adición del 5% en peso en PEG en Matrimid hace que permanezca densa y simétrica, pero al aumentar 10 % en peso esto provoca la formación de algunas cavidades dispersas en la estructura densa de Matrimid y, finalmente, se observa una estructura asimétrica que consta de dos capas distintas, donde la capa superior es densa y la subcapa es muy porosa con macrohuecos. Al evaluar el efecto de PEG sobre el rendimiento de separación de gases de las membranas de mezcla polimérica con contenido de PEG de 3 a 20% en peso a 35°C y 10 bar se encontró que la selectividad máxima de CO₂/CH₄ se observa para la mezcla que contiene 5% en peso. Mediante esta adición, la permeabilidad y selectividad de CO₂ alcanza valores 25% y 15% más altos respectivamente, comparados con aquellos mostrados por la membrana de Matrimid pura. Un aumento del 10-20% en peso de PEG conduce a un aumento de la permeabilidad tanto al CO₂ como al CH₄, mientras que la selectividad ideal disminuye. Por ejemplo, para membranas que contiene 20% en peso de PEG, aunque la permeabilidad al CO₂ llega un aumento de 187% en comparación con la membrana pura, existe una pérdida completa de selectividad debido al aumento de la permeabilidad al CH₄, ya que al aumentar el contenido de PEG, la capacidad de discriminación de tamaño de las membranas disminuye. En particular una ventaja sobresaliente de la mezcla es proporcionar las condiciones adecuadas para polímeros vítreos de permeabilidad moderada como la membrana Matrimid 5218 para mejorar tanto la permeabilidad como la selectividad del CO₂, simultáneamente.

Ywu-Jang Fu y col. [66] prepararon membranas de tamiz molecular de carbono (CMS) mediante pirolisis controlada de polieterimida (PEI) mezclada con poliimida (PI). Las membranas de CMS soportadas se caracterizaron en términos de las diferentes relaciones en peso de PI a PEI. La solución de mezcla de polímeros de PEI/PI se prepararon añadiendo PI y PEI a N-metil pirrolidona (NMP) para formar una solución al

12% en peso. Las fracciones en peso de PI se controlaron a 0, 0.25, 0.50, 0.75 y 1.0. Se aplicó un análisis mecánico dinámico, para determinar la temperatura de transición vítrea de las membranas precursoras, encontrándose que los valores de Tg aumentan al aumentar el contenido de PI. El PEI puro tiene el valor de Tg más bajo debido a la presencia de un enlace éter flexible en su estructura. La proporción de la mezcla PEI y PI muestra una única Tg, lo que indica que ambos polímeros son miscibles en cualquier proporción. En este caso, al mezclar un polímero menos empaquetado (mayor permeabilidad) con un polímero con un empaquetado denso (menor permeabilidad) puede crear una mezcla menos empaquetada. Es así que, los resultados de TGA muestran que el precursor con mayor contenido de PI es una mezcla de menor densidad de empaquetamiento, por lo que la pirolisis para estas membranas debe iniciar a temperatura más baja. Las permeabilidades de las mezclas de PEI/PI aumentaron al aumentar el contenido de PI. La selectividad de CO₂/N₂ de PI es mayor que la de PEI. Para las mezclas poliméricas, la selectividad aumentó hasta cierto punto con el aumento de PI, lo que indica que la microestructura de la mezcla da preferencia al paso de gases pequeños cuando el contenido de PI es inferior al 50% en peso.

Con la técnica de SEM se logró distinguir dos partes diferentes: la capa precursora y el sustrato poroso. Las capas precursoras tienen espesores muy similares a pesar de provenir de diferentes soluciones poliméricas. En las membranas de PEI puro, PI y diferentes proporciones de la mezcla se logra denotar que el espesor de la capa selectiva soportada aumenta con el contenido de PI.

Los cambios químicos de los precursores y las membranas soportadas se controlaron mediante ATR-FTIR (reflexión total atenuada Fourier-Transforman), en comparación con la poliiimida, la polieterimida mostró una intensidad más fuerte del pico característico del grupo éster a 1070 cm⁻¹. La intensidad del pico característico del éster disminuyó al aumentar el contenido de poliiimida en los precursores de la mezcla de polímeros [85].

Luis Escorial y col. [73] estudiaron la separación de gases obtenida por la pirolisis parcial de nuevas mezclas de poliiimidadas. Se mezclaron copolímeros de poliiimida aromática en

combinación con PEO2000. Las mezclas poliméricas se prepararon en solución al 10% (p/v) utilizando THF como disolvente de las cuales se obtuvieron 4 concentraciones diferentes en peso de PEO2000 3.3%, 4.8%, 8.7% y 14.6% en copolímeros, a partir de las cuales se obtuvieron películas homogéneas de 40-60 μm de espesor. Las mezclas de polímeros exhibieron una excelente solubilidad disolventes apróticos polares e incluso cloroformo, tetrahidrofurano y piridina, disolventes en los que las poliimidas son generalmente insolubles. Se logró afirmar que la combinación de la estructura de poliimidas derivadas de 6FDA (anhídrido 4,4'- (hexafluoroisopropilideno) diftálico) y PEO2000 (bis (2-aminopropil) poli (óxido de etileno) 2000), junto con el uso de diamina 6FpDA (2-2'-bis (4-aminofenil) hexafluoropropano) permitió que estos polímeros se procesaran en películas utilizando disolventes orgánicos comunes. Se reporta la preparación de membranas 6FDA-6FpDA-PEO2000(x/y)-6FDA-6FpDA](m/n) con diferente contenido en peso de PEO2000: 6FDA-6FpDA-PEO2000(4/1)-6FDA-6FpDA](1/2) (PEO 2000= 3.3%), 6FDA-6FpDA-PEO2000(4/1)-6FDA-6FpDA](1/1) (PEO2000=4.8 %), 6FDA-6FpDA-PEO2000(2/1)-6FDA-6FpDA](1/1) (PEO 2000= 8.7%) y 6FDA-6FpDA-PEO2000(1/1)-6FDA-6FpDA](1/1) (PEO 2000= 14.6%). En el caso del estudio termogravimétrico se determinó para la mezcla polimérica en concentración en peso de PEO 2000 8.7% en el cual se obtuvo una pérdida de peso por degradación de 19.07%. Para las demás mezclas, se observaron trayectorias de degradación similares.

El análisis por calorimetría diferencia de barrido mostró las temperaturas de transición de todas las mezclas que contenían PEO, de las cuales ninguna presentó un pico de cristalinidad confirmando su naturaleza amorfa. En el caso de las mezclas poliméricas que contenían PEO no fue posible observar los dos valores de Tg correspondientes a ambos polímeros. La falta de detección de las dos Tg para mezcla polimérica confirma que se logró la unión de fases de ambos polímeros. Las mediciones mecánicas (estrés, presión y módulo de Young) confirmaron que todas las películas poliméricas mostraron altas resistencias a la tracción, superiores a 50 MPa, módulos mecánicos superiores a 1 GPa y alargamientos moderados (de 4.3 a 8.8%), que se correlacionaron inversamente con la cantidad de PEO presente en la estructura. Esto nos indica que las propiedades

mecánicas disminuyen con el aumento en la mezcla de PEO, por lo cual la mezcla con mayor aumento de PEO es la que tendrá propiedades mecánicas más reducidas. Las mezclas poliméricas mostraron excelentes propiedades mecánicas, capaces de soportar altas presiones durante los experimentos de propiedades de separación de gases. Se observa que existe un mínimo de plastificación para contenidos de PEO en el rango de 5% a 15%. En los ensayos de permeabilidad, medidos a 3 bar, las membranas a base de mezclas de poliimidas se observa que la permeabilidad disminuye al aumentar el contenido de PEO, por tanto, la adición de PEO obstaculiza la permeación probablemente porque el volumen libre se llena con las cadenas flexibles de PEO. No obstante, al realizar la pirólisis parcial de la fracción de PEO en los copolímeros, la permeabilidad mejoró ligeramente al incrementar el volumen libre debido a la remoción del PEO. Por ejemplo, para una membrana de copolímero con un contenido inicial de PEO al 4.8% mostró valores de permeabilidad de CO₂ entre 40-50 Barrer antes de la pirólisis, y después de la pirólisis en aire a 290°C, los valores se incrementaron hasta alcanzar más de 150 Barrer. Adicionalmente, el aumento en la selectividad CO₂/N₂ es más evidente en muestras que contienen PEO y son sometidas a pirolisis parcial. De esta manera se reportan valores selectividad CO₂/N₂ de 18 para la poliimida pura y hasta 23 en una mezcla de copolímero que contiene 14.6% de PEO y bajo pirólisis parcial .

Irina Butnaru y col. [74] estudiaron la correlación estructura-composición de una serie de películas de mezclas miscibles de poliimida (PI)- poliamida (PA), ambos incorporando unidades 6F (hexafluoroisopropilideno) como un enfoque exitoso para mejorar el rendimiento de separación de gases. Las mezclas de polímeros se obtuvieron mezclando soluciones de PA y poliimida en DMF con una concentración de 10% para cada polímero. Se mezclaron diferentes volúmenes de soluciones de polímero durante 48 h a 100°C. Las composiciones evaluadas fueron 25% PI-75% PA, 50% PI-50% PA y 75% PI-25% PA. Con estas mezclas se prepararon películas con un grosor aproximado de 55 µm. La

miscibilidad a nivel molecular de los dos constituyentes diferentes de mezclas poliméricas fue probada por los resultados de una serie de análisis como DSC, XRD Y SEM. Los datos de DSC evidenciaron que todas las películas de mezcla de polímeros eran miscibles a nivel molecular, al mostrar una única temperatura de transición vítrea (T_g). Además de la T_g , las mezclas no exhibieron otras transiciones de fase (por ejemplo, cristalización o fusión), lo que demuestra la naturaleza amorfa de las muestras. Se observó que la T_g en las mezclas de polímeros aumentaba con el aumento de la concentración de poliamida. Así el valor más alto de T_g se obtuvo para la mezcla que incorpora 75% en peso de poliamida y el más bajo para la mezcla con 25% en peso de contenido de PA. El análisis de XRD se utilizó para investigar el empaquetamiento de las cadenas poliméricas en las películas. En todos los patrones de difracción de las mezclas de polímeros se observa una banda ancha centrada en $2\theta=14.77-15.75$. Se aprecia la influencia de la cantidad de PI en las mezclas de polímeros sobre el valor de espaciamiento interplanar, si el contenido de PI es alto en la mezcla de polimérica (75% en peso) se presentan valores más bajo de espaciado (5.62 Å).

Las imágenes de la morfología de la sección transversal de las películas de mezcla de polímeros analizada por SEM, no evidenciaron ninguna separación de fases, lo cual indica una buena miscibilidad de los componentes a nivel molecular, la mezcla con 75% de PI exhibió la superficie más rugosa de todas las muestras. Por otra parte, la mezcla con 25% de PI muestra una estructura homogénea y menos porosa, por lo cual se refleja una superficie muy lisa. En cuanto a las propiedades mecánicas, los valores de resistencia a la tracción estuvieron en el rango de 64 a 95 MPa, registrándose el valor más alto para la mezcla con igual contenido de ambos polímeros. El mejor resultado para alargamiento a la rotura (13.2%) lo obtuvo la mezcla con mayor contenido de PI, mientras que el valor más bajo (8.6%) fue para la mezcla con mayor contenido de PA. La adición de una mayor cantidad de poliimida da como resultado el valor más bajo para el módulo de Young. Para las membranas de PI y de mezcla, los coeficientes de permeabilidad al gas muestran el orden decreciente, donde $P(\text{He}) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2)$. Para las membranas estudiadas, los resultados muestran un aumento de los coeficientes de permeabilidad

para todos los gases al aumentar la concentración de PA para las composiciones de mezcla. Cuando la concentración de PA es mayor (75% en peso) se observa una desviación negativa de esta relación. En general, se notó un mejoría en la permeabilidad del gas y en la selectividad de CO_2/N_2 la cual fue mucho mayor que O_2/N_2 , en membranas con una mayor concentración de PA.

5.2.2 Mezclas poliméricas basadas en polisulfona

En un estudio realizado por Sikander Rafiq y col. [75] desarrollaron membranas asimétricas de polisulfona/poliimida (PSF/PI) con el fin de comprender el mecanismo de formación de membranas para separación de CO_2/CH_4 . Se prepararon membranas de mezclas poliméricas de PSF y PI mediante técnica de inversión de fase, obteniendo las siguientes composiciones, 100-0, 95-5, 90-10, 85-15 y 80-20 % de PSF/PI. Las estructuras superficiales de las membranas de las mezclas se obtuvieron por SEM, las cuales se presentaron homogéneas, lo que indica la compatibilidad entre los dos polímeros vítreos. La temperatura de transición vítrea (T_g) se determinó por DSC. La miscibilidad de los polímeros a nivel molecular pudo confirmarse ya que todas las composiciones exhibían un solo valor de T_g . El valor de T_g de cada mezcla de membranas aumentó con el incremento del contenido de PI en la membrana, lo que indica una estabilidad mejorada. Se observó que a medida que aumentaba el contenido de PI en la membrana de PSF, la permeabilidad al CO_2 mejoraba significativamente en comparación al gas CH_4 . La membrana PSF/PI-20% exhibió una permeabilidad al CO_2 máxima de 25.30 GPU a una presión de 2 bar en comparación con la membrana pura de PSF de valor de 16 GPU.

En un estudio realizado por H. Mukthar y col. [76] investigaron el efecto de la mezcla de polieterimida (PEI) sobre el rendimiento de separación de las membranas de PSF. Se sintetizaron membranas densas de mezcla PSF/PEI y se utilizaron para el análisis de permeación de gases de CO_2 . Se mezclaron pequeñas cantidades de PEI en la matriz de PSF para mejorar la selectividad de la membrana de mezcla resultante. La concentración en peso de PEI fue de 0 a 3%. Los polímeros presecados se disolvieron en NMP para

preparar una solución de colada. Las membranas de la mezcla tienen una estructura lisa, densa y homogénea. Con un microscopio óptico bajo un aumento de 1000X, se observó que no se presentan grietas o defectos en la estructura de la membrana a nivel macroscópico. Sin embargo, con el aumento del contenido de PEI, la membrana de mezcla presentó algunas irregularidades en la sección transversal. El análisis de las propiedades térmicas de las membranas de la mezcla de PSF/PEI por la técnica de TGA indica que todas las proporciones de la mezclas presentan una primera pérdida en 200 °C y una segunda pérdida de peso en 490 °C. La diferencia con la membrana pura y la mezcla es que las mezclas obtienen un menor porcentaje de peso residual de alrededor de 20-25% mientras que la membrana pura de PSF obtiene un valor arriba de 30%. Se reporta que la permeabilidad de CO₂ disminuye con el aumento de la concentración de PEI. Esto se debe a una mayor temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero de PEI (217 °C). En caso contrario la selectividad CO₂/CH₄ de las membranas de la mezcla mejoró aumentando la concentración de PEI. La selectividad de la membrana pura de PSF es de 11.06 mientras que al agregar la concentración de PEI (3%) aumenta a 13.06.

Imán Akbarian y col. [77] estudiaron mezclas de PES-PEG, debido a que poli(éter sulfona) (PES) posee baja movilidad de cadena y alta selectividad de gas y el polietilenglicol (PEG) contiene grupos éter polares favorables para la captura de dióxido de carbono (CO₂). Las membranas de mezcla de PES-PEG se prepararon a partir de soluciones homogéneas con diferentes fracciones de PEG (10, 20, y 30% en peso de PEG) y diferentes pesos moleculares (4000, 6000, y 10,000 para mezclas que contienen 10% en peso de PEG). Las membranas se prepararon mediante un método de inversión de fase térmica. Por análisis de FTIR se estudiaron las mezclas de PES-10% y PEG4000. Mediante la introducción de PEG a PES, se identificó una banda de absorción a 2872 cm⁻¹, la cual está relacionada con el estiramiento de C-H e indicó una buena dispersión de los segmentos de PEG en la matriz de PES. Debido a la presencia de enlaces éter en ambos polímeros, era de esperar la dispersión eficaz de PEG a través de PES. En el espectro de membrana de la mezcla de PES-10% PEG 4000, los picos en 1250 cm⁻¹ corresponden a grupos OSO,

que presentaron una banda de absorción menos intensa en comparación con la membrana pura, debido a la reducción de la porción de PES en la mezcla como resultado de la adición de PEG al polímero. Por medio de la técnica de SEM se obtuvieron micrografías de las secciones transversales de las membranas de mezcla PES-PEG con un aumento de 700x. Sobre esta base se confirmaron la uniformidad y la superficie densa de las secciones transversales de las membranas. El aumento en la cantidad de PEG o el peso molecular no provocó cambios significativos en las morfologías de las membranas. Además, la existencia de superficies uniformes y libres de huecos confirmó la compatibilidad de los dos polímeros y no se observó separación de fases en las membranas de la mezcla; esto indicó que ambos polímeros estaban bien dispersos entre sí a las diferentes concentraciones de polímero. Las propiedades de separación de gases de las membranas preparadas se evaluaron a 30°C y 10 bar para los gases O₂, N₂, CH₄ y CO₂. La combinación de PEG con PES redujo la rigidez de la cadena de PES y aumentó los sitios flexibles en la membrana; esto mejoró la difusión de gases a través de las membranas de mezcla. Las membranas de mezcla que contienen PEG con pesos moleculares más altos mostraron una mejora en la permeabilidad de CO₂ debido a su alta afinidad por los segmentos de poliéter. Las mayores selectividades de CO₂/CH₄ y CO₂/N₂ en comparación con la membrana pura se presentaron en las mezclas con pesos moleculares de PEG más bajo .

Morassa Raouf y col. [78] sintetizaron una nueva membrana de matriz mixta de polisulfona (PSF) mezclada con polietilenglicol (5 y 10% en peso) en la que se incorporaron nanopartículas de grafeno funcionalizado con hidroxilo (G-OH). Para efectos prácticos de este documento, sólo se discutirá sobre los resultados obtenidos de la mezcla de PSF con PEG. Se prepararon diferentes membranas a base de mezcla de PSF/PEG (polietilenglicol) basadas en 15% en peso de polímero en solución y 85% en peso de NMP. La composición de las mezclas evaluadas es de PSF95%/PEG5% y PSF90%/PEG10%. La caracterización de los grupos funcionales y la estructura química de las membranas PSF/PEG se estudiaron mediante FTIR. La membrana de mezcla de PSF

95%/PEG5% muestra cambios en la posición de las bandas atribuidas al grupo sulfona, presentando un desplazamiento a mayor número de onda (de 1149, 1319 y 1292 cm^{-1} a 1153, 1324 y 1299 cm^{-1}), lo que confirma la existencia de interacción entre PEG y PSF. La posición de la banda de flexión C-H también se desplazó (de 861, 698 y 594 cm^{-1} para PSF puro a 866, 704 y 598 cm^{-1} respectivamente) para PSF / PEG y disminuye en intensidad en comparación con PSF puro.

Por medio de la técnica de SEM se determinó que a medida que el PEG se agrega a la matriz de PSF, la estructura de la sección transversal tiende a mostrar una buena adhesión entre PSF y PEG. Los cambios en la estructura de las cadenas del polímero se apreciaron como un patrón estriado que se intensificó con una mayor carga de contenido de PEG. Este patrón se intensificó a medida que el porcentaje de PEG aumento de 5 a 10% en peso dentro del matiz de PSF. La Tg de la PSF sin ningún aditivo es de 190.4 °C. Cuando se mezcló con 5 y 10 % en peso de PEG, disminuyó a 186.1 °C y 183.5 °C, respectivamente. La adición de PEG también resultó en la disminución de la cristalinidad de la membrana. Los datos de permeabilidad y selectividad ideal de gases puros obtenidos a 35°C para la mezcla PSF/PEG con diferente porcentaje indicaron que la permeabilidad del CO₂ fue significativamente mayor que la del CH₄. El grupo éter polar en el PEG tiene una tendencia a transportar más CO₂ polar en comparación con el CH₄ no polar, lo que se explica por la alta capacidad de condensación de CO₂ y la alta afinidad de la molécula polar de CO₂ por los segmentos polares de PEG. Con respecto a la selectividad de las membranas, se encontró que la membrana de PSF/PEG de 5% en peso de PEG, mostró la selectividad de CO₂/CH₄ más alta (13.37) en comparación con la membrana de PSF pura, mientras que PSF/PEG con 10% en peso de PEG, obtuvo una selectividad de CO₂/CH₄ de 12.23 mayor a la membrana pura. Por lo tanto, un 5% de PEG conduce a un resultado óptimo para la separación de CO₂ y CH₄.

Hafiz Abdul Mannan y col. [79] sinterizaron membranas de mezcla de polisulfona (PSF)/poli (éter sulfona) (PES) con diferentes proporciones de mezcla mediante una técnica convencional en solución y evaporación de disolventes. Las soluciones

poliméricas de colada se prepararon mediante la adición de polímeros al 20% (p/p sobre la base del disolvente) en NMP. Las composiciones de la mezcla polimérica son las siguientes: PSF 80%/PES 20 %, PSF 50%/PES 50%, PSF 20%/PES 80%. Los análisis por DSC mostraron que los valores de Tg de todas las membranas de mezcla PSF/PES fueron diferentes, esto fue un indicativo de las buenas interacciones entre los polímeros. Con un aumento en peso de PES en la matriz de polímero, la Tg aumenta uniformemente. La morfología de la sección transversal analizada por SEM de la mezcla mostró que todas las membranas tenían estructuras rígidas, densas y empaquetadas regularmente, sin formar poros. Las imágenes indicaron que la mezcla PSF/PES era miscible y se logró la miscibilidad a un nivel microscópico. Los resultados de TGA para las membranas de mezcla polimérica PSF/PES mostraron un comportamiento de degradación intermedio entre el de los polímeros puros, y la mezcla de PES en la matriz de PSF mejoró la estabilidad térmica de las membranas de la mezcla. La estabilidad térmica de la membrana de mezcla PSF80%/PES20% mejoró de 495.88 a 513.448°C con la adición de 20% de PES, mientras que una adición de 50% de PES mejoró la temperatura de inicio de la degradación térmica a 515.168°C y la temperatura final de degradación se observó que aumentaba a 557.088°C. Todas las membranas de la mezcla mostraron una sola etapa de degradación en el gráfico de TGA, esto mostró la miscibilidad de la mezcla PSF/PES en todo el rango de composiciones. En los espectros de FTIR de las membranas de mezcla se apreciaron cambios. En todas las membranas de mezcla, apareció un pico amplio y distintivo que en la membrana pura no parece, que se encuentra en el rango de 3448-3460 cm^{-1} . Estos cambios podrían haberse debido a los enlaces de hidrógeno entre los dos polímeros. Esto indicó que la mezcla PSF/PES es una mezcla compatible y miscible. Las membranas de mezcla mostraron comportamientos entre PSF y PES, por lo tanto, la adición de PES a la matriz de PSF provocó una disminución en la permeabilidad de los gases. Se observó que a medida que aumentó el porcentaje de PES en la mezcla, la permeabilidad del CO_2 disminuyó. Es así que para la membrana de PSF20%/PES80% se registró una disminución de casi un 50% en la permeabilidad del gas CO_2 en comparación con la membrana de PSF pura. Por otra parte, la alta concentración de PES

favoreció la separación de CO₂/CH₄ y se observó una selectividad ideal mejorada. La mayor influencia se observó en la membrana PSF20%/PES80%, donde la selectividad ideal mejoró de 3.54 para PSF puro a 5.84 para PSF20%/PES80% a 6 bar de presión. Esto representó una mejora del 65% en la selectividad ideal en comparación con la de la membrana a base de PSF .

5.2.3 Otras mezclas poliméricas de interés

Es importante mencionar que las membranas a base de mezclas poliméricas han sido objeto de un gran interés científico, por el cual se han desarrollado un gran número de mezclas para una amplia variedad de objetivos y aplicaciones. El número de polímeros aplicados para separación de gases es muy amplio, por lo cual es importante destacar aquellos polímeros y sus mezclas más estudiadas y con enfoque en la separación de CO₂. A continuación, se describe una selección de investigaciones sobre otras mezclas poliméricas relevantes con aplicación en membranas, basadas en los siguientes polímeros: polidimetilsiloxano, acetato de celulosa, polibecimidazol, perfluoropolímeros, politirmetilsililpropino y polímeros de microporosidad intrínseca

Muhammad Adrees y col. [80] estudiaron mezclas de polidimetilsiloxano (PDMS) con poli (cloruro de vinilo-co-acetato de vinilo) (PVCA) en diferentes relaciones, entre 1-5% en peso de PVCA. Se preparó inicialmente una solución de PDMS puro en acetato de etilo con agitación constante. Luego se agregaron 8 gramos del PDMS en el disolvente bajo agitación continua a 50 ° C durante 2 h. Posteriormente, se añadió PVCA a la solución de PDMS. La estabilidad térmica de las membranas hechas a partir de las mezclas poliméricas se analizó con equipo de TGA en atmósfera de nitrógeno. Los termogramas de TGA mostraron la pérdida de masa materializada en tres fases separadas, es decir evaporación, acortamiento de la cadena y carbonización, en las que el resto de la masa se transformó en cenizas. Con la ayuda del equipo de DSC se determinó la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de cristalización (T_c). A medida que el contenido de PVCA aumentó en PDMS, la T_g de las membranas modificadas varió desde

-120.3 a -104.7°C. Para examinar el efecto de PVCA sobre las propiedades mecánicas se determinaron la resistencia a la tracción y el módulo de elasticidad los cuales aumentan al incrementar el componente de PVCA. Los valores para la mezcla 5% en PVCA fueron de 133 MPa y 2400 MPa en comparación con la membrana pura la cual obtuvo valores de 108MPa y 890 Mpa respectivamente, esto nos indica un gran incremento de las propiedades mecánicas al incrementar el porcentaje PVCA. Se atribuye el hecho de que el PDMS es un material flexible, mientras que el PVCA es un polímero vítreo, frágil y de cadena compacta que reduce el volumen libre y el movimiento segmentario y aumenta la resistencia y las propiedades mecánicas de la membrana. Para lograr analizar la morfología de las membranas se utilizó la técnica de SEM, la cual proporciona datos cualitativos de la superficie y la sección transversal de las membranas. La vista superior muestra la superficie lisa de la membrana que tiene una rugosidad superficial baja, sin ninguna fisura o deformación que es la característica de la membrana densa de PDMS. Las imágenes de la superficie mostraron que las membranas sintetizadas eran estructuralmente densas y de naturaleza compacta. La adición de PVCA aumentó las arrugas en la superficie de las membranas. Se puede destacar que la adición de PVCA aumentó la rugosidad de la superficie de la membrana. Se concluye que La membrana pura de PDMS mostró una selectividad 14.06 para CO₂/N₂ y una permeabilidad al CO₂ de 1139 Barrer mientras que la mezcla PDMS:PVCA (96:4) es la que mostró la máxima selectividad ideal de 21.1 y permeabilidad de CO₂ de 5595 barrer a 25°C.

Elaheh Akbarzadeh y col. [81] fabricaron mezclas de acetato de celulosa (CA) con una poliimida sintetizada (PM) basada en tiazol. La preparación de las membranas se realizó por vaciado en caja Petri a partir de soluciones poliméricas. Para la membrana de CA pura, se mezcló CA a una concentración de 1% en peso con el disolvente THF. Para las membranas de CA/PM, la PM se añadió en varias concentraciones de 0.5, 1 y 3% en peso. Para investigar los aspectos morfológicos, las imágenes de microscopia electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) se realizaron sobre la superficie y el corte transversal de las membranas. Las membranas de mezcla muestran una morfología

homogénea sin grietas ni defectos, lo que indica una miscibilidad satisfactoria entre CA y PM y que la mezcla es compatible. Sin embargo, a mayor contenido de CA/PM (1: 3% p/p) se notó una disminución en la homogeneidad. Esta mezcla reveló superficies más rugosas con más cavidades en comparación con la membrana de CA pura. En el análisis por ATR-FTIR de la membrana de CA pura exhibió bandas características en 3484, 1736, 1328, 1248 Y 1096 cm^{-1} . Por su parte, los espectros de las membranas de CA/PM revelaron nuevas bandas en comparación con CA puro, las cuales se apreciaron a 3200-3419 cm^{-1} y corresponden enlaces simples de NH y enlaces NH_2 de PM-4. La difracción de rayos X revela la naturaleza semicristalina de la muestra de CA puro y el carácter amorfo de todas las membranas de mezcla, con un aumento en dicho comportamiento amorfo conforme el aumento de la cantidad de PM. Se logró determinar que las propiedades mecánicas se mejoran mediante la combinación de PM con el polímero natural (CA). Al aumentar la cantidad de PM en la composición de la membrana, como polímero amorfo, puede producirse una caída en las interacciones polímero-polímero de las cadenas CA, lo que conduce a una disminución de la dureza y un aumento del alargamiento en el punto de rotura. Los ensayos de las propiedades de transporte revelaron aumentos exponenciales en la permeabilidad del CO_2 por plastificación, facilitaron la transferencia y los mecanismos de difusión por solución, pero disminuyeron las permeaciones de CH_4 y N_2 . De esta manera, se obtuvo una permeación notable de CO_2 ($P=3000$ Barrer) con la mezcla CA/PM (1:3% p/p) y selectividades ideales de $\text{CO}_2/\text{N}_2=59$ y $\text{CO}_2/\text{CH}_4=33.7$ a 3 bar y 35°C frente a la membrana de CA pura de valor de permeabilidad de 4.33 Barrer y selectividad de $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 27.1$ y $\text{CO}_2/\text{CH}_4= 21$.

W.F. Yong y col. [82] realizaron una estrategia conveniente y eficiente para ajustar la permeabilidad y selectividad mediante la combinación de un polímero comercial Matrimid con diferentes composiciones de un polímero de microporosidad intrínseca denominado PIM-1. Se utilizó la disolución de Matrimid a bajas concentraciones en PIM-1 (PIM-1/Matrimid (10:90) y PIM-1/Matrimid (5:95)) las cuales mostraron signos de mezclas homogéneas. Se utilizó la técnica de DMA para obtener la T_g de ambos

polímeros, y ésta se desplaza entre sí a medida que aumenta la carga de PIM-1. Esto proporciona una evidencia clara de la miscibilidad parcial de estos dos polímeros. Las adiciones de 5 y 10% en peso de PIM-1 en Matrimid indujo incrementos de permeabilidad del 25% y 77%, respectivamente, desde el valor original de 9.6 Barrer, sin comprometer la selectividad de CO_2/CH_4 , en las pruebas realizadas con mezcla de gas binario de CO_2/CH_4 (50%/50%). Se cree que la adición de 5-10% en peso de PIM-1 en Matrimid hace que la membrana resultante sea muy adecuada para la separación de CO_2/CH_4 sin comprometer su selectividad de CO_2/CH_4 .

Joshua D. Moon y col. [83] realizaron una mezcla de un polibencimidazol (PBI) de nombre comercial Celazole, que es altamente selectivo para la remoción de H_2 de mezclas con CO_2 , con una poliimida orto-funcional HAB-6FDA-CL térmicamente reorganizable. Se prepararon mezclas de Celazole y HAB-6FDA-CL en composición que variaban entre 20 y 80 % en peso de poliimida. Las mezclas que contenían 20% en peso de poliimida no mostraron separación de fases macroscópica bajo microscopía óptica. Sin embargo, las películas que contienen 33-67% en peso de poliimida mostraron una separación de fases macroscópica. Es así, que en esta investigación utilizaron un agente compatibilizante (1-metilimidazol) para disminuir o evitar dicha separación de fases. Se emplearon las técnicas de SEM y TEM para complementar la caracterización morfológica de las mezclas; se obtuvieron imágenes de SEM en sección transversal de las membranas de mezclas de 20/80 y 33/67% en peso de HAB-6FDA-CL/Celazole con y sin compatibilizante. Las mezclas 33/67% en peso de HAB-6FDA-CL/Celazole mostraron una dispersión más pequeña y mucho más uniforme de la fase dispersa de poliimida cuando se agrega el compatibilizante. Por otra parte, no se logra concluir con certeza que los tamaños de los dominios dispersos en la mezcla 20/80% en peso de HAB-6FDA-CL/Celazole se redujeron cuando se añade el compatibilizante. Las selectividades de H_2/CO_2 a 35°C para Celazole puro y mezclas compatibilizadas con 20 a 33% en peso de poliimida aumentaron después del tratamiento térmico debido a la densificación y una disminución en el volumen libre de la fase de la matriz de PBI. La permeabilidad al H_2 aumento después del tratamiento

térmico para la mezcla compatibilizada con 33% de poliimida [68].

M. Bipradeep y col. [84] produjeron una mezcla mediante la combinación de fluoruro de polivinilideno (PVDF), cloruro de polivinilo (PVC) y dimetilformamida (DMF) para separar el gas CH_4 de la mezcla CO_2/CH_4 . Se utilizaron DMF (disolvente) y PVDF/PVC con una proporción de DMF: PVDF: PVC, 90:10:0, 90:0:10, 90:7:3, 90:3:7 para lograr la selectividad deseada de CO_2/CH_4 . Se utilizó la técnica de SEM para estudiar los cambios morfológicos de las membranas compuestas. La superficie de la sección transversal de la membrana mezclada de PVDF/PVC (PVDF: PVC: DMF, (a) 0:10:90, (b) 3:7:90, (c) 7:3:90, (d) 10:0:90) se analizó por SEM con un aumento de 500X. Las muestras de los polímeros puros presentan huecos causados por la vaporización incompleta del solvente. La membrana (b) con mayor contenido de PVC mostró una región de huecos en forma de dedos y una capa en forma de esponja que contribuyó a la mayor selectividad. En contraste, cuando el contenido de PVC es menor que el PVDF en la muestra (c) se obtuvo una estructura esponjosa. La permeabilidad de CO_2 más alta se obtuvo con una composición de 3% de PVDF, 7% de PVC y 90% de DMF con valores de 80,000 Barrer, en comparación con la membrana pura de PVDF que obtuvo 10,000 Barrer. La mayor selectividad CO_2/CH_4 es para la composición 3:7:90 con valor de 7.01 la cual es más alta que las demás composiciones.

A. O. Malakhov y col. [85] estudiaron las propiedades de transporte de gas de las membranas basadas en una mezcla de dos polímeros de hidrocarburos de silicio, poli (trimetilsililpropino) (PTMSP) y poli (viniltrimetilsilano) (PVTMS). Se prepararon membranas de 30 a 40 μm de espesor con diferente contenido de PVTMS (0, 5, 10, 20, 30, 60, 90, y 100% en peso). Todas las películas de polímero eran visualmente transparentes. A medida que aumenta la fracción PVTMS, la permeabilidad al CO_2 cae de 28000 a 180 Barrer, es decir, el coeficiente de permeabilidad PTMSP es aproximadamente 150 veces mayor que el de PVTMS. A su vez, la "superioridad de difusión" de PTMSP se debe a la presencia de mayor cantidad de microhuecos en

comparación con PVTMS. Mientras que a medida que aumenta PVTMS la selectividad de CO_2/N_2 aumenta casi 3 veces. La dependencia del logaritmo de la permeabilidad con respecto a la composición es sustancialmente lineal en todo el rango de concentraciones, lo cual los autores demostraron la miscibilidad completa de los polímeros.

6 Retos y áreas de oportunidad del uso de mezclas poliméricas para el desarrollo de membranas para separación CO₂

La gran capacidad de las membranas para la separación de gases es sin duda una gran contribución para el desarrollo tecnológico en diversas áreas de impacto industrial, sin embargo, el individualismo de la membrana no es muy eficiente, ya que las propiedades térmicas, mecánicas, morfológicas, selectividad y permeabilidad, en muchos casos se ve comprometida. Es por esta razón que, al mezclar más de un polímero se puede lograr la separación de un gas en especial de una manera más efectiva.

Entre las propiedades que se pueden mejorar al mezclar un polímero se encuentran las propiedades térmicas, donde en la mayoría de los casos se registra un desplazamiento de la temperatura de transición vítrea en un rango mayor en comparación con la membrana pura, por lo cual se vuelve más eficiente utilizar las mezclas en rangos de temperatura más elevados. De igual manera, las propiedades mecánicas pueden sufrir cambios al emplear una mezcla de polímeros, como es el caso del módulo de Young, resistencia a la tracción, resistencia a la presión etc. Así mismo, las propiedades morfológicas pueden ser afectadas al mezclar más de un polímero. Algunas mezclas pueden presentar miscibilidad, pero no todas logran este objetivo, lo cual las convierte en mezclas parcialmente miscibles o inmiscibles. En la mayoría de las membranas puras la permeabilidad y selectividad está comprometida, mientras que, en membranas basadas en mezclas poliméricas, ambos parámetros pueden ser mejorados al agregar cada uno de los polímeros, logrando una gran ventaja para la separación de gases.

Para lograr el éxito de las membranas a base de mezclas poliméricas, es necesario implementar un aspecto económico, reproducible y robusto, ya que es fundamental desarrollar un proceso sustentable para su aplicación. Es bien mencionado en el estado del arte que al crear una mezcla polimérica se obtiene una gran cantidad de beneficios, los cuales podrán destacar en la implementación de la separación de gases y en particular la separación de CO₂.

El desarrollo de mezclas poliméricas es sin duda un área de gran oportunidad que se encuentra en constante crecimiento, destacando las propiedades sobresalientes de

ambos polímeros y así obtener mejoras indescriptibles. Por mencionar un ejemplo en específico Hafiz Abdul Mannan y col. [76] destacan las propiedades de la mezcla de polisulfona (PSF) y poli(étersulfona) (PES). Mencionan que los resultados obtenidos de la investigación demuestran la posibilidad de preparar membranas con propiedades más estables para la separación de gases en comparación con su membrana pura. De esta forma logran obtener las mejores atribuciones de ambos polímeros en una combinación que resalta sus cualidades.

Basado en la revisión bibliográfica realizada, uno de los retos del uso de mezclas de polímeros para la elaboración de membrana para la separación de CO₂, es la síntesis a nivel industrial ya que la mayoría de los artículos citados son a escala de laboratorio, por lo cual un reto importante es la implementación de estos procedimientos a nivel industrial con los diferentes retos que esto conlleva. Además, puede existir la posibilidad de que el rendimiento de la mezcla no sea adecuado, por esta razón es conveniente desarrollar modelos de transporte basados en la estructura-propiedades del sistema de mezcla, lo cual es fundamental para optimizar los beneficios de la mezcla polimérica.

7 Conclusiones

La revisión sobre los fundamentos teóricos, características y factores principales que rigen el desempeño de las membranas poliméricas es de gran importancia para futuras investigaciones para la separación de CO₂, por lo cual en el presente trabajo se dio a la tarea de investigar cada uno de estos factores.

Se describieron los principales polímeros que por sus características son frecuentemente utilizados para la elaboración de membranas, por mencionar las poliimididas y polieterimididas son de los polímeros más socorridos, ya que poseen excelentes propiedades de permeación al CO₂. Mientras que el polímero que presenta menor aplicación es el politrimetilsililpropino ya que el número de artículos encontrados sobre este polímero es muy reducido.

Se lograron identificar las principales técnicas de caracterización utilizadas para evaluar las propiedades morfológicas, mecánicas y térmicas de mezclas de polímeros usadas en membranas, ya que gracias a ellas es posible determinar la miscibilidad, módulo de Young y temperaturas de transición que ayudan a entender de una mejor manera el comportamiento de la mezcla.

El desarrollo del presente trabajo se abocó en realizar una búsqueda bibliográfica, para revisar el estado del arte sobre mezclas de polímeros para la elaboración de membranas para la separación de CO₂. Las polisulfonas, poliimididas y polieterimididas son la base de polímeros más utilizadas al momento de crear mezclas poliméricas. La combinación de estos polímeros ya mencionados, le proporciona a la membrana grandes propiedades, mejorando su permeabilidad y selectividad, lo cual las convierte en alternativas promisorias para la separación de CO₂.

Se logró determinar las áreas de oportunidad y crecimiento potencial de las mezclas de polímeros para la fabricación de membranas, el cual presenta sin alguna duda un futuro prometedor, ya que las mezclas resaltan las propiedades de ambos polímeros mejorando así su efectividad. Cabe mencionar que un gran reto para las mezclas es su implementación a nivel industrial ya que la mayoría de las membranas son evaluadas a nivel laboratorio.

8. Referencias Bibliográficas

- 1) A. Ramírez (2013). *Membranas compuestas base polimérica: preparación, caracterización y estudios para la separación de gases* (Maestría). Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo. Pagina 18-19
- 2) P. Bernardo and G. Clarizia, (2013). *30 Years of Membrane Technology for Gas Separation, Chemical engineering transactions*, 32, Pagina 1-2,
- 3) M, Purkait, M.Kumar, P.Mondal, R. Singh (2018) *Chapter 1 Introduction to Membranes*, Interface Science and Technology, Elsevier, Volumen 25, Pagina 1-37.
- 4) R. Valappil, N. Ghasem, M. Al-Marzouqi (2021), *Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 98, 2021, Pagina 103-129
- 5) D.J. Stookey, (2006). *Gas-separation Membrane Applications*. In Membrane Technology (eds S.P. Nunes and K.-V. Peinemann), 119-150
- 6) M. Olaru, I. Bordianu & B. Simionescu, (2005). *POLYMERS IN MEMBRANE SCIENCE*, Journal of Membrane Science, Pagina 1-3.
- 7) S. Toyokuni, Y. Ikehara, F. Kikkawa, M. Hori,, (2019), *Regulation of Cell Membrane Transport by Plasma*, in *Plasma Medical Science*, Pagina 173-247.
- 8) W. Pusch, A. Walch (1980) *Synthetic Membranes: State of the art*, desalination, Volumen 35, Pages 5-20
- 9) Z. Dai, L. Asaloni, L. Deng (2016). *Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO₂ separation: A review*, Green Energy & Environment, 1,2, Pagina 1-2
- 10) R.M. Espinosa, A. Coteró (2017). *Role of Membrane on Emerging Contaminant Removal*, the Handbook of Environmental Chemistry, vol 66, Pages 6-7.
- 11) I. Ahmad, K. Kailash, M. Takeshi (2015) *Gas separation membranes. Polymeric and inorganic*, Ed. Springer, 2015, pages 16-17
- 12) F. Yonga, H, Zhang (2020). *Recent advances in polymer blend membranes for gas separation and pervaporation*. Progress in Materials Science, volumen 116, 1-3
- 13) Y. Hatice, P. Nezehat, K. Seçil, Özerk Demiralp, (2018) *in Drug Targeting and Stimuli Sensitive Drug Delivery Systems*, William Andrew Publishing, 1-37

- 14) Murray, S. (2005), Handbook of Analytical Separations, Vol. 5: Drug Monitoring and Clinical Chemistry. British Journal of Clinical Pharmacology, 59: 605-605
- 15) A.F. Ismail, A. Fauzil, (2015) *Fundamentals of Gas Permeation Through Membranes. In: Gas Separation Membranes*. Springer, Cham, pagina 1-2
- 16) M.S. Suleman, K. Lau, Y.Yeong (2016), *Plasticization and Swelling in Polymeric Membranes in CO2 Removal from Natural Gas*. Chem. Eng. Technol., 39: 1604-1616
- 17) Y. Han, W. Winston (2021), *Polymeric membranes for CO2 separation and capture*, Journal of Membrane Science, Volumen 628, Pagina 1-2
- 18) G. Firpo, E. Angeli, L. Repelto (2014). *Permeability thickness dependence of polydimethylsiloxane (PDMS) membranes*. Journal of MembraneScience, PAGES 1-8
- 19) A. Lamberti, S.L. Marasso, M. Cocuzza (2014). *PDMS membranes with tunable gas permeability for microfluidic applications*, Royal Society, Volumen 4, pagina 2-6
- 20) X. Tan, D, Rodrigue (2019). *A Review on Porous Polymeric Membrane Preparation. Part II: Production Techniques with Polyethylene, Polydimethylsiloxane, Polypropylene, Polyimide, and Polytetrafluoroethylene*, Polymers, pagina, 1-35
- 21) National Center for Biotechnology Information (2021). PubChem Compound Summary for CID 139600838, Cellulose acetate.
- 22) P. Bernardo, (2010), *in Comprehensive Membrane Science and Engineering*, Elsevier Science, Pagina 1-2.
- 23) C. Xiao, T. Binh, N. Kaliaguine, S. Rodrigue (2016). Polyimide membranes for gas separation: Synthesis, processing and properties, 1, 1.
- 24) A. Salaudeen, Z. Jawad (2006). *Synthesis of asymmetric polyetherimide membrane for CO2/N2 separation*. The electrochemical society, Vol. 206, Pagina 2-10
- 25) A. Nissenson, R. Fine, (2017) *in Handbook of Dialysis Therapy* (Fifth Edition).Volumen 1, Pagina 2-4
- 26) C. Deeth, N. Bansal (2019) *in Whey Proteins, From Milk to Medicine*, volume 1, Pagina 1-2.
- 27) B. Caballero, P. Finglas, F. Toldrá, (2003) *in Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (Second Edition). Academicpress, Volumen 1.

- 28) J. Helen, W. Gede. (2012). Polysulfone membranes for CO₂/CH₄ separation: State of the art. *Journal of Engineering.A.B. Bocarsly*, Volumen 1, Pagina 2-3.
- 29) J. Garcke C. Dyer P. Moseley Z. Ogumi D. Rand B. Scrosati, (2009), *Fuel cells – Proton-exchange membrane fuel cells | Membranes: Polybenzimidazole*, Editor(s): Jürgen Garcke, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, Pagina 734-740
- 30) B. Scrosati, Z. Ogumi (2009) in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. Elsevier, Volumen 1, Pagina 2-3*
- 31) J. D. Moon, A. Bridge (2019), *Gas separation properties of polybenzimidazole/thermally-rearranged polymer blends*, *Journal of Membrane Science*, Volumen 582, Pagina 182-193.
- 32) W. McKeen,(2012) in *Permeability Properties of Plastics and Elastomers* (Third Edition), In *Plastics Design Library*, Pagina 4-5.
- 33) Y. Okamoto, H. Chiang, M. Fang (2020). *Perfluorodioxolane Polymers for Gas Separation Membrane Applications*. *Membranes*, 10(394).
- 34) K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B. Freeman, I. Pinnau (2001), *Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and related polymers: synthesis, properties and functions*, *Progress in Polymer Science*, Volumen 26, Pagina 721-798.
- 35) Z. Dai, V. Loising, J. Deng, L. Ansaloni (2018). *Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)-Based Hybrid Membranes: Effects of Various Nanofillers and Feed Gas Humidity on CO₂ Permeation*. *Membranes*, 8(76).
- 36) Neil B. McKeown, (2020) *Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs)*, *Polymer*, Volume 202
- 37) A.R. Ajitha, S. Thomas (2020) 1 - *Introduction: Polymer blends, thermodynamics, miscibility, phase separation, and compatibilization*, Editor(s): Ajitha A.R., Sabu Thomas, *Compatibilization of Polymer Blends*, Elsevier, Pagina 1-29
- 38) P. Visakh, G. Markovic, (2017) P.M. Visakh, in *Recent Developments in Polymer Macro, Micro and Nano Blends*, Volumen 1, Pagina 1-3
- 39) J. Runt, Z.D. Cheng (2002) in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Applications to Polymers and Plastics, Volumen 3, Pagina 1-828.
- 40) F. Ismail, K. Khuble, T. Matsuura (2015) *Fundamentals of Gas Permeation Through Membranes*. In: *Gas Separation Membranes*. Springer, Cham.

- 41) A. Di Gianfrancesco, (2017) *in Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants*. Woodhead Publishing.
- 42) L. Sawyer, D. Grubb, F. Gregory (2008) *Applications of Microscopy to Polymers*. In: *Polymer Microscopy*. Springer, New York, NY.
- 43) M. Omid, L. Tayebi (2017), *in Biomaterials for Oral and Dental Tissue Engineering*, WP, Volumen 1, Pagina 2-3
- 44) G.M. Brown, J. Butler (1997), *New method for the characterization of domain morphology of polymer blends using ruthenium tetroxide staining and low voltage scanning electron microscopy (LVSEM)*, *Polymer*, Volumen 38, Pagin 3937-3945.
- 45) A. Dąbrowska, A. Khan, M. Jawaid (2019)- *Nanocarbon/epoxy composites: Preparation, properties, and applications*, In *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Nanocarbon and its Composites*, Woodhead Publishing, Pagina 421-448.
- 46) J.R. Weitzenböck, J. Weitzenböck (2012), *In Woodhead Publishing Series in Welding and Other Joining Technologies, Adhesives in Marine Engineering*, Woodhead Publishing, Pagina 10-11
- 47) J. J. Scobbo Jr, (1991) *Dynamic Mechanical Analysis of Compatibilized Polymer Blends*, *Polymer Testing*, Pagina 2-4.
- 48) J. D. Menczel, M. Jaffe (2020) *Thermomechanical analysis of fibers*, In *The Textile Institute Book Series, Thermal Analysis of Textiles and Fibers*, Woodhead Publishing, Pagina 81-94
- 49) J. James, S. Thomas, R. Thomas, A. Zachariah (2017) Chapter 7 - *Thermomechanical Analysis and Its Applications*, In *Micro and Nano Technologies, Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, Elsevier, Pagina 159-171
- 50) S. Siengchin, S. Thomas, Y. Grohens, P. Jyotishkumar (2014). *Thermomechanical Analysis and Processing of Polymer Blends*. In *Characterization of Polymer Blends*, Volumen 1, Pagina 2-4
- 51) B. Tomoda, P. Yassue-Cordeiro, J. Vaz, P. Lopes, L. Oliveira, C. Ferreira da Silva, M. Agostini (2020), *Characterization of biopolymer membranes and films: Physicochemical, mechanical, barrier, and biological properties*, *in Biopolymer Membranes and Films*, Pagina 1-2.

- 52) O. Koshy, S. Thomas, (2017) *in Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, Micro and Nano Tech, Pagina 1-2.
- 53) I. Khan, J. Mazumder, (2019) *Polymer Blends. Functional Polymers*. Polymers and Polymeric Composites.
- 54) K.R. Rajisha, E. Zafeiropoulos (2011)- *Thermomechanical and spectroscopic characterization of natural fibre composites*, In Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Interface Engineering of Natural Fibre Composites for Maximum Performance, Woodhead Publishing, Pagina 241-274.
- 55) N. NicDaéid, P. Worsfold (2019), *in Encyclopedia of Analytical Science* (Third Edition), Elsevier, Volumen 3.
- 56) R. Ufana, A. Syed (2014). *Characterization of Polymer Blends with FTIR Spectroscopy. Volumen 1, Pagina 3-4*
- 57) F. Sima, R. Vilar (2016) - *Laser thin films deposition and characterization for biomedical applications*, Laser Surface Modification of Biomaterials, Woodhead Publishing, Pagina 77-125
- 58) R Kohli, (2019) Chapter 1 - *Introduction, Editor(s): Developments in Surface Contamination and Cleaning*, Volumen 12, Paginas 1-4.
- 59) I Khan, J. Mazumder, M. Sehardown (2019) *Polymer Blends. Functional Polymers. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*. Springer, Cham
- 60) A. Alkhouzaam, P.M. Visakh, O. Nazarenko (2016), *Membranes for CO2 Separation. Nanostructured Polymer Membranes*, Volumen 1.
- 61) K. Huang, D. Jiang, S.M. Mahurin, S. Dai (2020), *Carbon Membranes for CO2 Separation. Materials for Carbon Capture*.
- 62) C. Scholes, S. Kentish, G. Stevens, (2010). *Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications*. Recent Patents on Chemical Engineering.
- 63) F. Ywu-Jang, H. Chein, L. Di-Wei, T. Hui-An (2017) *Adjustable microstructure carbon molecular sieve membranes derived from thermally stable polyetherimide/polyimide blends for gas separation*, Carbon, volume 113, Pagina 10-11

- 64) H.A. Mannan, H. Mukhtar, T. Murugesan. R. Nasir, D.F. Mohsim, A. Mushtaq (2013), *Recent Applications of Polymer Blends, Gas Separation Membranes*.
- 65) S. Sridhar, S. Bee, S. Bhargava (2014). *Membrane-based Gas Separation: Principle, Applications and Future Potential*. Volumen 20.
- 66) S. Peyman, Y. Wai-Fen, C. Tai-Shung. (2016) *Development of high performance carboxylated PIM-1/P84 blend membranes for pervaporation dehydration of isopropanol and CO₂/CH₄ separation*, Journal of Membrane Science, Volumen 518, Pagina 110-119
- 67) Subhankar Basu, Angels Cano-Odena, Ivo F.J. Vankelecom, (2010) *Asymmetric membrane based on Matrimid[®] and polysulphone blends for enhanced permeance and stability in binary gas (CO₂/CH₄) mixture separations*, Separation and Purification Technology, Volumen 75, Pagina 15-21
- 68) Hu Tao, G.X. Dong, H.Y. Li, V. Chen. (2014) *Effect of PEG and PEO-PDMS copolymer additives on the structure and performance of Matrimid[®] hollow fibers for CO₂ separation*, Journal of Membrane Science, Volumen 468, Pagina 107-117
- 69) M. Loloie, M. Abdolreza, O. Mohammadreza, A. Abtin. (2015), *Improved CO₂ separation performance of Matrimid[®]5218 membrane by addition of low molecular weight polyethylene glycol*. Greenhouse Gas Sci Technol, 5: 530-544.
- 70) L. Escorial, M. Viuda, S. Rodriguez, A. Tena, (2018), *Partially pyrolyzed gas-separation membranes made from blends of copolyetherimides and polyimides*, European Polymer Journal, Volumen 103, Pagina 390-399
- 71) I. Butnaru, C. Constantin, M. Asandulesa, A. Wolinska, A. Jankowski, U. Szeulga, M. Damaceanu (2020) *Insights into molecular engineering of membranes based on fluorinated polyimide-polyamide miscible blends which do not obey the trade-off rule*, Separation and Purification Technology, Volumen 233,
- 72) R. Sikander,(2011) *Effect of varying solvents compositions on morphology and gas permeation properties on membranes blends for CO₂ separation from natural gas*, Journal of Membrane Science, Volumen 378, Pagina 444-452

- 73) A. Wiryoatmojo, H. Abdul, R. Nasir, H Mukhtar, (2016) Surface modification effect of carbon molecular sieve (CMS) on the morphology and separation performance of mixed matrix membranes, *Earth Environ.* Volumen 80
- 74) I. Akbarian, A. Fakhar, E. Ameri, M. Sadeghi (2018), *Gas-separation behavior of poly(ether sulfone)–poly(ethylene glycol) blend membranes.* J. Appl. Polym. Sci.
- 75) M. Raouf, Reza Abedini, (2020), *A favored CO₂ separation over light gases using mixed matrix membrane comprising polysulfone/polyethylene glycol and graphene hydroxyl nanoparticles,* Process Safety and Environmental Protection, Volumen 133, Pagin 394-407
- 76) H. Abdul, H. Mukhtar, H. Shima, M. Roslee, M. Murugesan (2015), *Polysulfone/poly(ether sulfone) blended membranes for CO₂ separation.* J. Appl. Polym Sci.
- 77) M. Adrees, S. Sagar, A. Ahmad, F. Jamshaid (2019), *Characterization of novel polydimethylsiloxane (PDMS) and copolymer polyvinyl chloride-co-vinyl acetate (PVCA) enhanced polymer blend membranes for CO₂ separation,* Polymer Testing , Volumen 80
- 78) E. Akbarzadeh, A. Shockravi, V. Vatanpour (2021), *High performance compatible thiazole-based polymeric blend cellulose acetate membrane as selective CO₂ absorbent and molecular sieve,* Carbohydrate Polymers, Volumen 252.
- 79) W.F. Yong, F.Y. Li, Y.C. Xiao, P. li, K.P. Pramoda, Y.W. Tong, T.S. Chung. (2012) , *Molecular engineering of PIM-1/Matrimid blend membranes for gas separation,* Journal of Membrane Science, Volumen 407–408, Pagina 47-57
- 80) J. D. Moon, A. Bridge, C. D’Ambra (2019), *Gas separation properties of polybenzimidazole/thermally-rearranged polymer blends,* Journal of Membrane Science, Volumen 582, Pagina 182-193.
- 81) B. Maity, A. Rahman (2021), *CO₂/CH₄ separation using PVDF/PVC blended membrane,* Materials Today: Proceedings, Volumen 41, Pagin 136-139.
- 82) A.O. Malakhov, G.A. Dibrov, E. G. Litviona, E.G. Novistky (2015), *Gas permeability of homogeneous and composite membranes based on poly(trimethylsilylpropyne)/poly(vinyltrimethylsilane) blends.* Pet. Chem. 55, 803–809.