



CONAHCYT
CONSEJO NACIONAL DE HUMANIDADES
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS



CIOA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA



2024
Felipe Carrillo
PUERTO
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN
CULTURA Y DEPORTE
DEL ESTADO

Saltillo, Coahuila a 9 de diciembre de 2024

Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado

PRESENTE

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por YUREYSIS NUÑEZ FIGUEREDO titulado "Desarrollo de Membranas Basadas en Copolímeros de Poliéteramida y Silíce COK-12 para la Separación de Mezcla de Gases CO₂/CH₄" el cual fue presentado el día 3 de diciembre de 2024, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES

Dr. Roberto Benavides Cantú
Presidente

Dr. Luis Alfonso García Cerda
Secretario

Dr. Gregorio Cadenas Pliego
Primer Vocal

Dra. Adali Oliva Castañeda Facio
Segundo Vocal

Dr. Ángel de Jesús Montes Luna
Tercer Vocal

Vo. Bo. de los Asesores

Dra. Griselda Castruita de León
Asesor

Dra. Odilia Pérez Camacho
Co-Asesor



TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: YUREYSIS NUÑEZ FIGUEREDO FIRMA 

TITULO: Desarrollo de Membranas Basadas en Copolímeros de Poliéteramida y Sílice COK-12 para la Separación de Mezcla de Gases CO₂/CH₄.

ASESORES: Dra. Griselda Castruita de León FIRMA 

Dra. Odilia Pérez Camacho FIRMA 

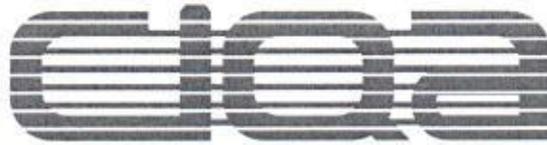
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

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

Saltillo, Coahuila, a 03 de diciembre de 2024


Sello de la Institución


Dra. Julieta Torres González
Directora General del CIQA



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

TESIS

**Desarrollo de Membranas Basadas en Copolímeros de Poliéteramida y Sílice COK-12
para la Separación de Mezcla de Gases CO₂/CH₄**

Presentada por:

YUREYSIS NUÑEZ FIGUEREDO

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dra. Griselda Castruita de León
Dra. Odilia Pérez Camacho

Diciembre, 2024

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

TESIS

**Desarrollo de Membranas Basadas en Copolímeros de Poliéteramida y Sílice COK-12
para la Separación de Mezcla de Gases CO₂/CH₄**

Presentada por:

YUREYSIS NUÑEZ FIGUEREDO

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dra. Griselda Castruita de León
Dra. Odilia Pérez Camacho

SINODALES



Dr. Roberto Benavides Cantu
Presidente



Dr. Luis Alfonso García Cerda
Secretario



Dr. Gregorio Cadenas Pliego
Primer Vocal



Dra. Adali Oliva Castañeda Facio
Segundo Vocal



Dr. Ángel de Jesús Montes Luna
Tercer Vocal

DECLARACIÓN

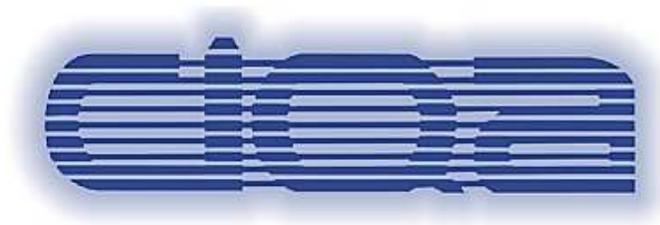
Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del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

Saltillo, Coahuila a 3 de diciembre de 2024



YUREYSIS NUÑEZ FIGUEREDO

Nombre y Firma



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

**DESARROLLO DE MEMBRANAS BASADAS EN COPOLÍMEROS
DE POLIÉTERAMIDA Y SÍLICE COK-12 PARA LA SEPARACIÓN
DE MEZCLA DE GASES CO₂/CH₄**

Autor:

MsC. Yureysis Nuñez Figueredo

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

Asesores:

Dra. Griselda Castruita de León

Dra. Odilia Pérez Camacho

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a mis asesoras la Dra Griselda Castruita de León y la Dra Odilia Pérez Camacho, por su paciencia y apoyo constante para el desarrollo y culminación de este trabajo. Su experiencia y compromiso han sido fundamentales durante todo este proceso.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca otorgada para estudiar el Doctorado en Tecnología de Polímeros y por el apoyo otorgado a través del proyecto 255743 del Fondo Sectorial de Investigación para la Educación.

A la coordinación de posgrado del CIQA por el apoyo brindado para la culminación de este trabajo, M.C Aida Esmeralda García, M.C. Gladys de los Santos, Nancy Gpe. Espinosa, Elvia Gpe. González y Lic. Daniel Alvarado de biblioteca.

Agradezco también a mis sinodales el Dr. Luis Alfonso García, el Dr. Roberto Benavides, el Dr. Gregorio Cadenas, la Dra Adalí Castañeda y el Dr. Ángel de Jesús Montes por sus valiosas sugerencias y el tiempo que dedicaron a la revisión de este trabajo.

Agradezco a todas aquellas personas por todo el apoyo brindado en la asistencia técnica y caracterización de las muestras: Dr. Germán Alvarado, Lic. Maricela García, M.C. Ricardo Mendoza, M.C. Myrna Salinas, Lic. María Guadalupe Méndez, Q.F.B. Myriam Lozano, Q.F.B. Jesús Cepeda, Lic. Julieta Sánchez, Dr. Enrique Díaz, M.C. Bertha Puente, Dra Maiby Valle, Dr. Joelis Rodríguez, Dr. José Manuel Mata, Dr. Uriel Sierra, M.C. Teresa Rodríguez y Dr. Víctor Comparán.

Finalmente, deseo expresar mi gratitud a mi familia y amigos por su incondicional apoyo.

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN.....	2
CAPÍTULO I.....	5
1. ANTECEDENTES	5
1.1. Gas natural.....	5
1.2. Problemática del dióxido de carbono	6
1.3. Membranas poliméricas y su uso en separación de CO ₂	7
1.4. Membranas	10
1.4.1. Definición.....	10
1.4.2. Clasificación	11
1.4.3. Parámetros del proceso de separación de gases	17
1.5. Separación de gases mediante membranas poliméricas	19
1.5.1. Materiales poliméricos.....	20
1.6. Membranas de matriz mixta para la separación de gases	25
1.7. Materiales porosos	28
1.7.1. Sílices mesoporosas.....	29
1.7.2. Funcionalización de sílices mesoporosas.....	35
HIPÓTESIS.....	39
OBJETIVOS.....	40
CAPÍTULO II.....	41
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	41
2.5. Materiales.....	41
2.6. Metodología experimental.....	42
2.6.1. Síntesis de copolímeros de Ny6-POE.....	43
2.6.2. Preparación de las mezclas de Ny6AA-POE y Pebax	46
2.6.3. Preparación de las membranas compuestas de PEBA	47
2.6.4. Obtención de la sílice COK-12 funcionalizada.....	48
2.6.5. Preparación de las membranas mixtas de PEBA/COK-12F.....	50
2.6.6. Ensayos de permeación de gases.....	50

2.7. Técnicas de caracterización.....	51
2.7.1. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).....	51
2.7.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	52
2.7.3. Cromatografía de permeación en gel (GPC)	52
2.7.4. Difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD).....	52
2.7.5. Difracción de rayos X de ángulo bajo (SAXS)	54
2.7.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	54
2.7.7. Análisis termogravimétrico (TGA).....	54
2.7.8. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	54
2.7.9. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	55
2.7.10. Adsorción-desorción de nitrógeno	55
CAPÍTULO III.....	56
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	56
3.1. Síntesis y caracterización del Ny6 funcionalizado.....	56
3.1.1. Análisis por cromatografía de permeación en gel	56
3.1.2. Análisis por resonancia magnética nuclear.....	59
3.1.3. Análisis por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier...	60
3.1.4. Análisis por difracción de rayos X.....	62
3.1.5. Análisis por calorimetría diferencial de barrido.....	65
3.1.6. Análisis termogravimétrico	67
3.2. Síntesis y caracterización de los copolímeros de Ny6AA-POE.....	70
3.2.1. Análisis por resonancia magnética nuclear.....	70
3.2.2. Análisis por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier...	72
3.2.3. Análisis por cromatografía de permeación en gel	74
3.2.4. Análisis por difracción de rayos X.....	74
3.2.5. Análisis por calorimetría diferencial de barrido.....	76
3.2.6. Análisis termogravimétrico	79
3.2.7. Solubilidad de los copolímeros de Ny6AA-POE	81
3.3. Caracterización de PEBA.....	83
3.3.1. Análisis por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier...	83
3.3.2. Análisis por difracción de rayos X.....	85
3.3.3. Análisis por calorimetría diferencial de barrido.....	88

3.3.4.	Análisis termogravimétrico	90
3.4.	Caracterización de membranas compuestas de PEBA	93
3.4.1.	Soporte poroso de polisulfona	93
3.4.1.1.	Efecto del disolvente en la morfología del soporte	93
3.4.1.2.	Efecto de la morfología en propiedades de permeación del soporte .	95
3.4.2.	Análisis por microscopia electrónica de barrido de las membranas compuestas de PEBA	96
3.4.3.	Propiedades de permeación de gases de las membranas compuestas de PEBA.....	99
3.5.	Síntesis y caracterización de la sílice COK-12 funcionalizada.....	102
3.5.1.	Análisis por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.	102
3.5.2.	Análisis por difracción de rayos X.....	104
3.5.3.	Análisis termogravimétrico	105
3.5.4.	Análisis por microscopia electrónica de barrido	106
3.5.5.	Análisis por microscopia electrónica de transmisión	106
3.5.6.	Adsorción-desorción de nitrógeno	107
3.6.	Obtención y caracterización de las membranas mixtas PEBA/COK-12F109	
3.6.1.	Análisis por espectroscopia infrarroja.....	109
3.6.2.	Análisis por difracción de rayos X.....	110
3.6.3.	Análisis por calorimetría diferencial de barrido.....	112
3.6.4.	Análisis termogravimétrico	113
3.6.5.	Análisis por microscopia electrónica de barrido	115
3.6.6.	Propiedades de permeación de gases de PEBA/COK-12.....	116
4.	CONCLUSIONES.....	121
5.	BIBLIOGRAFÍA.....	123
6.	ANEXOS	138

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Efectos del incremento del dióxido de carbono en la atmósfera.....	7
Figura 2. Representación esquemática proceso de separación por membranas... 10	
Figura 3. Clasificación de las membranas de acuerdo a su naturaleza, estructura y mecanismo de transporte	11
Figura 4. Membranas con estructura plana y tubular.....	13
Figura 5. Tipos de membranas asimétricas.....	14
Figura 6. Representación de los mecanismos de transporte en membranas	16
Figura 7. Estructura química del PEBA.....	22
Figura 8. Representación de la separación de gases en MMM	26
Figura 9. Estructuras de los materiales mesoporosos de la familia M41S: a) MCM-41, b) MCM-48 y c) MCM-50	30
Figura 10. Estructura hexagonal del material SBA-15.....	31
Figura 11. Síntesis de COK-12 con Pluronic P-123	33
Figura 12. Anclaje de compuesto organosilano sobre un material síliceo mesoporoso	37
Figura 13. Funcionalización mediante co-condensación.....	37
Figura 14. Etapas generales de la metodología experimental	43
Figura 15. Esquema general de la reacción de funcionalización del Ny6	44
Figura 16. Esquema general de la síntesis de los copolímeros de Ny6AA-POE....	45
Figura 17. Preparación del soporte de PSU mediante inversión de fases	47
Figura 18. Preparación de la membrana compuesta de PEBA mediante vaciado en placa.....	48
Figura 19. Esquema de la funcionalización de la sílice COK-12.....	49
Figura 20. Preparación de la membrana de PEBA/COK-12F mediante vaciado en placa.....	50
Figura 21. Fotografía del dispositivo para ensayos de permeación de gases	51
Figura 22. Dependencia del peso molecular del Ny6 y la concentración de ácido adípico.....	58
Figura 23. Espectros RMN- ¹ H de Ny6 y de Ny6AA en ácido fórmico y capilar de tolueno-d	60
Figura 24. Espectros FT-IR del Ny6 y Ny6AA	61
Figura 25. Patrón de difracción de WAXS de Ny6	62

Figura 26. Patrones de difracción de WAXS de Ny6AA	63
Figura 27. Patrones de difracción de WAXS de Ny6AA	64
Figura 28. Termogramas de DSC del Ny6 y Ny6AA.....	66
Figura 29. Termogramas de TGA y DTG del Ny6 y Ny6AA.....	68
Figura 30. Espectros de RMN- ¹ H de copolímeros de Ny6AA-POE en ácido fórmico con capilar de tolueno-d.....	71
Figura 31. Espectros de FT-IR de Ny6, POE 8000 g/mol y copolímeros de Ny6AA-POE.....	73
Figura 32. Patrones de difracción de WAXS de copolímeros Ny6AA-POE.....	75
Figura 33. Grado de cristalinidad (X_c) de los copolímeros Ny6AA-POE calculado por WAXS	76
Figura 34. Termogramas de DSC de copolímeros de Ny6AA-POE	77
Figura 35. Termogramas de TGA y DTG de copolímeros de Ny6AA-POE.....	79
Figura 36. Espectros de FT-IR de las mezclas de PEBA y Pebax	84
Figura 37. Patrón de difracción de rayos X de Pebax.....	85
Figura 37. Patrones de difracción de WAXS de PEBA.....	86
Figura 38. Grado de cristalinidad X_c de las mezclas de PEBA.....	87
Figura 39. Termogramas de DSC de Pebax	88
Figura 40. Termogramas de DSC de las mezclas de PEBA	89
Figura 41. Termogramas de TGA de las mezclas de PEBA y Pebax.....	91
Figura 42. Micrográficas de SEM de la sección transversal de PSU con a) DMF y b) NMP.....	94
Figura 44. Micrográficas de SEM de la superficie de Pebax y las membranas compuestas de PEBA	97
Figura 45. Micrográficas de SEM de la sección transversal de las membranas de PEBA soportadas en PSU	98
Figura 46. Espectros de FT-IR de la sílice COK-12 y COK-12F	103
Figura 47. Difractogramas de SAXS de las sílices COK-12 y COK-12F	104
Figura 48. Termogramas de TGA de la sílice COK-12 y COK-12F	105
Figura 49. Micrografía de SEM de la sílice COK-12F.....	106
Figura 50. Micrográficas de TEM de la sílice a) COK-12 y b) COK-12F.....	107
Figura 51. Isotermas de adsorción y desorción de N ₂ para las sílices COK-12 y COK-12F	108
Figura 52. Distribución de tamaño de poro para las sílices COK-12 y COK-12F ..	108

Figura 53. Espectros de FT-IR de las membranas de PEBA 3/COK-12F y PEBA 3.....	110
Figura 54. Patrones de difracción de WAXS de las membranas de PEBA 3/COK-12F y PEBA 3	111
Figura 55. Termogramas DSC de membranas de PEBA 3/COK-12F y PEBA 3..	112
Figura 56. Termogramas TGA de membranas de PEBA 3/COK-12F y PEBA 3..	114
Figura 57. Micrografía SEM de la sección transversal de la membrana de matriz mixta compuesta PEBA 3/COK-12F	115
Figura 58. Permeancia de la membrana de matriz mixta compuesta PEBA 3/COK-12F y de PEBA 3	117
Figura 59. Selectividad de la membrana de matriz mixta compuesta PEBA 3/COK-12F y de PEBA 3	118

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Aplicaciones de la tecnología de membranas en la captura y a almacenamiento de dióxido de carbono	9
Tabla 2. Propiedades de copolímeros de Pebax comerciales	23
Tabla 3. Composición teórica de los copolímeros de Ny6AA-POE	45
Tabla 4. Composición de las mezclas de PEBA	46
Tabla 5. Pesos moleculares promedio y dispersidad de Ny6AA por GPC	59
Tabla 6. Temperaturas de fusión y entalpía del Ny6 y Ny6AA.....	67
Tabla 7. Temperatura de descomposición inicial y temperatura de degradación máxima de Ny6 y Ny6AA	69
Tabla 8. Composición de los copolímeros por RMN- ¹ H	72
Tabla 9. Pesos moleculares promedio y dispersidad de copolímeros de Ny6AA-POE obtenidos por GPC relativos a estándares de poliestireno.....	74
Tabla 10. Temperaturas de fusión y entalpía de copolímeros de Ny6AA-POE	78
Tabla 11. Temperaturas de degradación inicial y máxima de Ny6AA-POE	80
Tabla 12. Solubilidad de los copolímeros de Ny6AA-POE	82
Tabla 14. Temperatura de fusión y entalpía de Pebax y las mezclas de PEBA	90
Tabla 15. Temperatura de degradación inicial y temperatura de degradación máxima de las membranas de PEBA y Pebax.....	92
Tabla 16. Permeancia y selectividad de los soportes de PSU	95
Tabla 17. Permeancia y selectividad de las membranas compuestas de PEBA y Pebax	100
Tabla 18. Temperatura de fusión y entalpía de PEBA 3/COK-12F y PEBA 3	113
Tabla 19. Temperatura de degradación inicial y temperatura máxima de las membranas de PEBA 3/COK-12F y PEBA 3.....	114
Tabla 20. Desempeño de varias MMM basadas en copolímeros de poliéteramida y diferentes rellenos.....	119

ABREVIATURAS Y NOMENCLATURAS

AA: ácido adípico

APTMS: 3-(aminopropil) trimetoxisilano

COK-12: Centre for Research Chemistry and Catalysis-12

COK-12F: sílice COK-12 funcionalizada

d: distancia interplanar

Đ: dispersidad

DFT: Density Functional Theory.

DMF: N,N-dimetilformamida

DSC: Differential Scanning Calorimetry (Calorimetría diferencial de barrido)

DTG: Differential Thermogravimetry (Análisis térmico diferencial)

endo: endotérmico

FT-IR: Fourier Transform Infrared (Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier)

GPC: Gel Permeation Chromatography (Cromatografía de permeación en gel)

HPLC: High-Performance Liquid Chromatography (Cromatografía líquida de alta eficiencia)

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

MCM: Mobile Composition of Matter

MMM: membrana de matriz mixta

M_n: peso molecular en número

M_w: peso molecular en peso

NMP: 1-metil-2-pirrolidona

Ny6: Nylon 6

Ny6AA: Nylon 6 funcionalizado

Ny6AA-POE: copolímero de poliéteramida sintetizado

Ny12: Nylon 12

OMS: Ordered mesoporous silica

PA: poliamida

PE: poliéter

Pebax: nombre comercial de copolímeros en bloque de poliéteramida

PEBA: mezcla de Ny6AA-POE y Pebax

PEBA/COK-12F: mezcla de Ny6AA-POE con Pebax 2533 y sílice COK-12 funcionalizada

PEG: polietilenglicol

Pluronic P-123: poli (óxido de etileno)-b-poli (óxido de propileno)-b-poli (óxido de etileno)

POE: poli (óxido de etileno)

POTM: poli (óxido de tetrametileno)

PSU: polisulfona

p/v: peso/volumen

SAXS: Small-Angle X-Ray Scattering (Difracción de rayos X de ángulo bajo)

SBA-15: Santa Barbara Amorphouses

SEM: Scanning Electron Microscopy (Microscopia electrónica de barrido)

TEM: Transmission Electron Microscopy (Microscopía electrónica de Transmisión)

TEOS: tetraetil ortosilicato

TFC: Thin-Film Composite (membrana compuesta de película delgada)

TGA: Thermogravimetric Analysis (Análisis térmico gravimétrico)

Tg: temperatura de transición vítrea

T_{inicial}: temperatura de degradación inicial a 5% pérdida de peso

T_f: temperatura de fusión

T_{max}: temperatura máxima de degradación

u.a.: unidades arbitrarias

v/v: volumen/volumen

WAXD: Wide-Angle X-Ray Diffraction (Difracción de rayos X de ángulo amplio)

Xc: grado de cristalinidad

ΔH_f : entalpía de fusión

RESUMEN

Esta tesis presenta un avance en el desarrollo de membranas para la separación de CO₂ en mezclas de gases CO₂/CH₄, utilizando la tecnología de membranas de matriz mixta. La investigación se centró en la síntesis de copolímeros de poliéteramida en bloque (PEBA) y sílice COK-12 funcionalizada para mejorar la permeancia y la selectividad del CO₂. Los copolímeros fueron sintetizados a partir de Nylon 6 (Ny6) funcionalizado y poli (óxido de etileno) (POE) con pesos moleculares de 8000 y 4000 g/mol. Se estudiaron diferentes proporciones de poliamida y poliéter (40/60 y 20/80% en peso) para evaluar cómo la longitud del segmento de POE y la composición influyen en las propiedades de separación de la membrana. Las características fisicoquímicas y térmicas de los copolímeros se analizaron mediante RMN-¹H, FT-IR, GPC, WAXS, DSC y TGA. A partir de la mezcla de los copolímeros sintetizados con el copolímero comercial Pebax 2533 se elaboraron membranas compuestas mediante la técnica de vaciado en placa, utilizando un soporte poroso de polisulfona. Las membranas a base de la mezcla de poliéteramidas se caracterizaron de acuerdo a su estructura físico-química y propiedades térmicas mediante FT-IR, WAXS, DSC y TGA. Los ensayos de permeabilidad de la mezcla de CO₂/CH₄ mostraron que la membrana con mayor proporción de POE (80% en peso) y longitud del segmento (8000 g/mol) mejoró la permeancia y la selectividad hacia el CO₂, debido a una mayor presencia de unidades éter en la matriz que favorecieron la solubilidad del CO₂. Esta membrana se seleccionó para la preparación de la membrana de matriz mixta (MMM) incorporando 5% de sílice COK-12 funcionalizada con 3-(aminopropil) trimetoxisilano (COK-12F). La funcionalización y la estructura de la sílice COK-12 fueron verificadas a través de FT-IR, SAXS, TGA, SEM y TEM. La adición de la sílice COK-12 funcionalizada en la membrana de matriz mixta mejoró notablemente el desempeño en la separación de CO₂, duplicando la permeancia y la selectividad del CO₂ en comparación con la referencia. Este incremento en la selectividad se atribuye a las interacciones del gas con los grupos amino de la superficie de la sílice COK-12F y los grupos polares de PEBA.

INTRODUCCIÓN

La Agencia Internacional de Energía (AIE) dio a conocer en su último informe que las emisiones globales de dióxido de carbono (CO₂) por combustión de energía y procesos industriales alcanzaron su máximo nivel después de la pandemia de Covid-19. Alrededor del 40% de las emisiones mundiales de CO₂ provienen de las centrales eléctricas de combustibles fósiles [1]. El CO₂ es un gas de efecto invernadero y es uno de los mayores responsables del calentamiento global.

La reducción de las emisiones de CO₂ a la atmósfera es un desafío importante para la industria, por lo que se han establecido varias tecnologías para la captura y almacenamiento de CO₂ como la absorción, adsorción y separaciones criogénicas [2, 3, 4]. Sin embargo, estos procesos presentan altos costos operativos y de capital, así como un impacto ambiental desfavorable [5, 6, 7]. Una alternativa potencial para reemplazar estos procesos tradicionales ha sido la separación por membranas poliméricas.

Las membranas poliméricas para la separación de gases han atraído la atención debido a su eficiencia energética con baja inversión de capital, simplicidad y facilidad de escalamiento, bajo costo de operación y mantenimiento, alta flexibilidad y seguridad de proceso [8]. Además, no involucran cambio de fase ni aditivos químicos como en otros procesos de separación convencionales [9].

Sin embargo, el desempeño de las membranas poliméricas de fase pura está limitado frecuentemente por la relación inversa que existe entre la permeabilidad y la selectividad [10, 11]. En este contexto, la mayor parte de las investigaciones en este campo han estado dirigidas a introducir nuevos materiales de membrana y al desarrollo de nuevas estructuras que presenten un mayor rendimiento de separación de gases [4, 12, 13].

Los copolímeros de poliéteramida (PEBA) han destacado como materiales para la fabricación de membranas poliméricas para procesos de separación de gases debido a su excelente desempeño y propiedades de separación química [14, 15, 16, 17]. Los segmentos cristalinos de la poliamida proporcionan una alta selectividad

y los segmentos amorfos del poliéter ofrecen una alta permeabilidad debido a la alta movilidad de las cadenas con grupos éteres [15, 18], los cuales tienen fuerte afinidad con el CO₂ [19, 20, 21]. De acuerdo a investigaciones reportadas y considerando que las propiedades de transporte de gases son favorecidas en sistemas amorfos, al manipular la configuración, la composición de las unidades de poliéter y el peso molecular del copolímero, es posible modificar las propiedades fisicoquímicas, así como de permeación de gases [22, 23, 24].

Los copolímeros de PEBA también se han utilizado en la fabricación de membranas híbridas con el fin de aumentar la eficiencia de separación mediante la incorporación de partículas inorgánicas. El desarrollo de este tipo de membranas llamadas membranas de matriz mixta (MMM, del inglés mixed matrix membranes) se ha intensificado en los últimos años. Esta estrategia representa un compromiso sinérgico entre ambos componentes (orgánico e inorgánico) para incrementar la permeabilidad y la selectividad de las membranas en donde el mecanismo de transporte se puede ver marcado por un incremento en la solubilidad del gas debido a interacciones entre el penetrante y los grupos funcionales presentes en el relleno inorgánico [10, 25].

Entre los materiales inorgánicos utilizados en la fabricación de las membranas de matriz mixta se encuentran los mesoporosos [26, 27]. Las sílices mesoporosas ordenadas (OMS) constituyen una importante y nutrida variedad de materiales porosos con características y propiedades útiles para adsorción y separación de gases [28, 29, 30]. Aunque ha sido poco estudiada, la sílice mesoporosa COK-12 se ha colocado ventajosamente sobre otros sistemas de ordenamiento hexagonal por la simplicidad de su síntesis y las condiciones suaves de reacción [31, 32, 33]. Adicionalmente, la funcionalización de la sílice COK-12 con compuestos orgánicos es factible, lo cual incrementa su potencial de aplicación [34, 35].

Este trabajo de investigación estuvo dirigido hacia la obtención de copolímeros en bloque basados en segmentos poli(óxido de etileno) y nylon 6 con diferentes composiciones en peso y longitudes de segmento a través de una reacción de condensación en masa. Así también, siguiendo una ruta de síntesis suave se

desarrolló un sistema de sílice mesoporosa de tipo COK-12 que se funcionalizó con grupos amino mediante una reacción de injerto. A partir de los copolímeros de PEBA sintetizados y una poliéteramida comercial Pebax 2533, y con la adición de la sílice COK-12 funcionalizada se desarrollaron membranas compuestas poliméricas y de matriz mixta para estudiar su desempeño en la separación de la mezcla de gases de CO₂/CH₄.

CAPÍTULO I

1. ANTECEDENTES

1.1. Gas natural

El gas natural es una fuente de energía versátil que se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo la generación de electricidad, calefacción y refrigeración, y como combustible para vehículos. En comparación con otros combustibles fósiles como el carbón y el petróleo, el gas natural produce menos emisiones de dióxido de carbono (CO_2) cuando se quema para generar energía. Por lo tanto, se considera una opción más limpia en términos de emisiones de gases de efecto invernadero y efectos en el cambio climático [36].

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos gaseosos que se encuentra en yacimientos subterráneos y se forma a partir de la descomposición de materia orgánica bajo condiciones geológicas específicas. Su composición principal incluye hidrocarburos ligeros como el metano (CH_4) y, en menor cantidad, etano, propano y butano. Sin embargo, es importante destacar que el gas natural también puede contener impurezas, siendo el CO_2 una de las más significativas [37].

El CO_2 disminuye la calidad y el rendimiento energético del gas natural. En general, el contenido de CO_2 puede estar en el rango del 0.5% al 8%. El CO_2 es un gas inerte que no aporta valor calorífico, por lo que su eliminación o reducción es esencial para cumplir con las especificaciones de calidad del gas natural. Además, puede aumentar los riesgos de corrosión en tuberías y equipos, lo que requiere medidas de mitigación para garantizar la integridad de las infraestructuras de transporte y almacenamiento [38].

El proceso de remoción de los gases ácidos como el CO_2 y el H_2S presentes en el gas natural se denomina "endulzamiento". Aunque estos compuestos no tienen sabor dulce en sí mismos, en el proceso se eliminan las impurezas ácidas, dejando el gas natural "dulce" en comparación con su estado original, que puede tener un

olor desagradable debido al H₂S y otras impurezas. El endulzamiento del gas natural se ha llevado a cabo de manera convencional mediante procesos de adsorción, absorción o criogenia. La separación de gases basada en tecnología de membranas ha ganado atención sobre tales tecnologías convencionales por su alta eficiencia, la simplicidad del proceso y menores costos de operación, así como ahorros energéticos y menor impacto ambiental. Por tales ventajas, la industria energética a nivel mundial ha integrado en sus procesos los sistemas de membranas para la separación selectiva del CO₂ [2, 3, 4].

1.2. Problemática del dióxido de carbono

El dióxido de carbono es un gas de efecto invernadero fundamental en la atmósfera terrestre que desempeña un papel crítico en la regulación de la temperatura global. Sin embargo, en las últimas décadas, la concentración de CO₂ en la atmósfera ha aumentado de manera significativa debido a actividades humanas, como la quema de combustibles fósiles y la deforestación [39]. Este incremento ha causado el calentamiento global y una serie de problemas ambientales y sociales, como se describen en la Figura 1. La concientización pública sobre el problema del CO₂ desempeña un papel fundamental en el impulso de cambios significativos. A nivel global, se han emprendido esfuerzos para reducir las emisiones de CO₂, destacando el Acuerdo de París [40] como un hito importante en esta dirección. Además, se están desarrollando tecnologías de captura y almacenamiento de carbono, así como soluciones basadas en energías renovables.

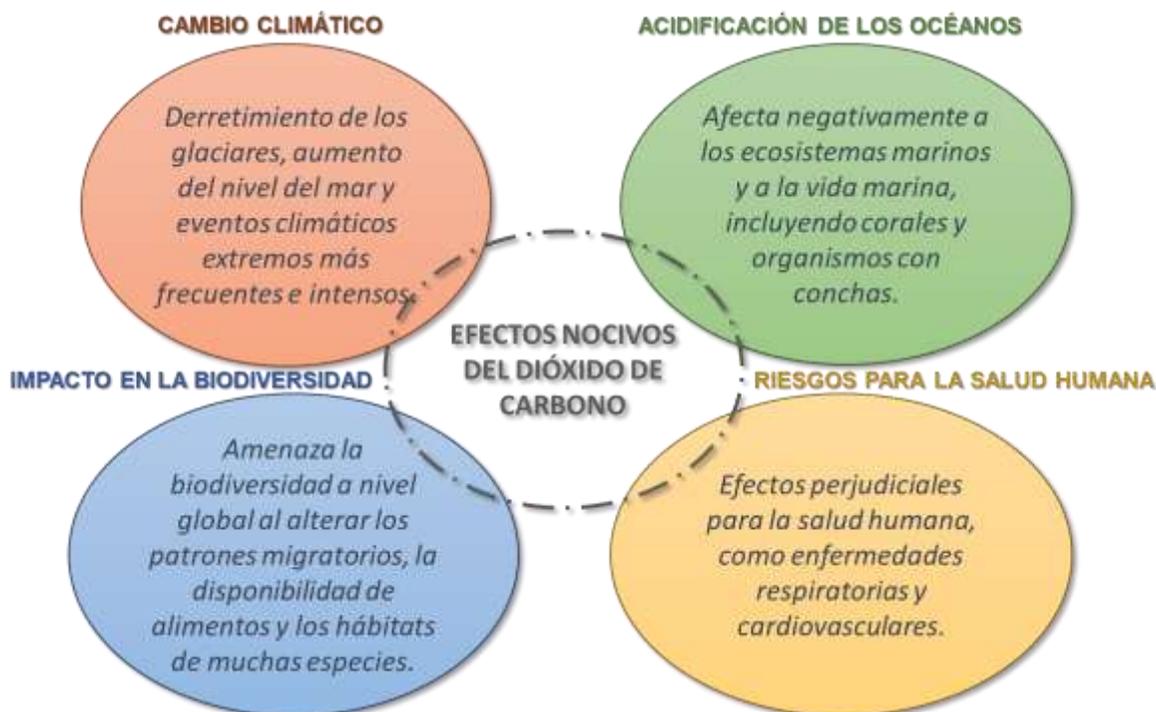


Figura 1. Efectos del incremento del dióxido de carbono en la atmósfera

Tradicionalmente, para la separación del CO₂ se han empleado métodos como la absorción con disolventes, la adsorción con adsorbentes sólidos y la separación criogénica. Sin embargo, la tecnología de membranas ha emergido como una alternativa prometedora para integrarse en este proceso. Las membranas ofrecen ventajas como una mayor eficiencia energética, menor impacto ambiental y una integración más sencilla en los procesos industriales, lo que las convierte en una opción atractiva para la separación del CO₂ [5, 6, 7].

1.3. Membranas poliméricas y su uso en separación de CO₂

El desarrollo de membranas semipermeables se remonta a siglos atrás, con observaciones iniciales sobre la permeabilidad de materiales naturales. En 1748, Jean Antoine (Abbé) Nollet señaló que una vejiga de cerdo (una membrana natural) era más permeable al agua que al etanol [41, 42, 43]. Más tarde, en 1831, John Kearsley Mitchell observó el transporte de gases a través de globos hechos a partir de caucho natural (isopreno). Después de llenar una serie de globos con hidrógeno

y dejarlos subir al techo de su sala de conferencias, los globos descendieron del techo con el tiempo. Mitchell planteó la hipótesis de que el hidrógeno pasaba de alguna manera a través de las paredes de estos globos [44].

No fue hasta el año 1850 que comenzaron los estudios sistemáticos, cuando Thomas Graham registró la velocidad de permeación de varios gases a través de diafragmas, y de su trabajo estableció la primera descripción del modelo solución-difusión, así como, la ley de difusión de Graham [45]. Aunque estos aportes se utilizaron principalmente como herramientas teóricas en los siglos siguientes, en las décadas de 1940 y 1950, investigadores como Barrer y Van Amerongen desarrollaron el modelo actual de solución-difusión, que sigue siendo fundamental en el estudio del transporte de gases a través de membranas [45].

Durante los años 1960 y 1970, se crearon las primeras membranas anisotrópicas con alto flujo y gran área superficial, especialmente para aplicaciones de ósmosis inversa. En 1979, Monsanto lanzó al mercado la membrana Prism® para separar hidrógeno de corrientes residuales de gas de plantas de amoníaco, marcando un hito en el desarrollo de membranas. A mediados de la década de 1980, varias compañías comenzaron a producir membranas para la remoción de CO₂ en el gas natural, lo que resultó en un crecimiento significativo de esta tecnología a lo largo de los años.

La tecnología de membranas poliméricas ha jugado un papel significativo en los procesos para reducir las emisiones de gases, al desempeñar un papel clave en aplicaciones que involucran separación, captura y almacenamiento de CO₂. A continuación, se presentan algunas formas en las que las membranas poliméricas pueden contribuir a la mitigación de las emisiones de CO₂ [46, 47]. En la Tabla 1 se resumen algunas aplicaciones de la tecnología de membranas en la captura y almacenamiento de CO₂.

Tabla 1. Aplicaciones de la tecnología de membranas en la captura y almacenamiento de dióxido de carbono

<p>Captura de CO₂ en centrales eléctricas y plantas industriales</p>	<p>Las membranas permiten separar el CO₂ de los gases de combustión, lo que facilita su posterior almacenamiento o utilización. Los polímeros se eligen específicamente para ser selectivos al CO₂ y permitir su paso mientras retienen otros gases.</p>
<p>Purificación de gas natural</p>	<p>En la producción de gas natural es necesario eliminar el CO₂ y otros contaminantes antes de utilizarlo como fuente de energía. Las membranas poliméricas se utilizan para separar el CO₂ del gas natural, lo que mejora la calidad del mismo.</p>
<p>Almacenamiento geológico de CO₂</p>	<p>Las membranas poliméricas pueden utilizarse en sistemas de almacenamiento geológico para separar y concentrar el CO₂ antes de su inyección en formaciones geológicas adecuadas. Esto facilita el proceso de inyección y mejora la eficiencia del almacenamiento.</p>
<p>Transporte de CO₂</p>	<p>Las membranas poliméricas pueden utilizarse en sistemas de transporte de CO₂, como en tuberías o contenedores, para separar el CO₂ de otros gases y asegurar su entrega segura y eficiente a sitios de almacenamiento o uso final.</p>

Las membranas poliméricas ofrecen ventajas en términos de selectividad, eficiencia y escalabilidad en comparación con los métodos tradicionales de separación y captura de CO₂. Sin embargo, es importante destacar que la elección del polímero adecuado y el diseño preciso de la membrana son críticos para lograr un

rendimiento óptimo. Además, la investigación constante en este campo está enfocada en mejorar la eficiencia y la durabilidad de las membranas poliméricas para abordar la problemática de las emisiones de CO₂ de manera efectiva.

1.4. Membranas

1.4.1. Definición

Una membrana se define como una barrera semipermeable que permite el paso selectivo de determinadas especies por la acción de una fuerza impulsora como un gradiente de presión, concentración o temperatura [48]. Por tanto, una membrana polimérica se considera como una estructura delgada y flexible compuesta principalmente de polímeros sintéticos o naturales. Estas membranas se diseñan específicamente para tener propiedades de permeabilidad y selectividad controladas, lo que les permite separar distintas sustancias o componentes en función de su tamaño, polaridad, carga o solubilidad. En la Figura 2 se muestra una representación esquemática del proceso de separación por membranas.

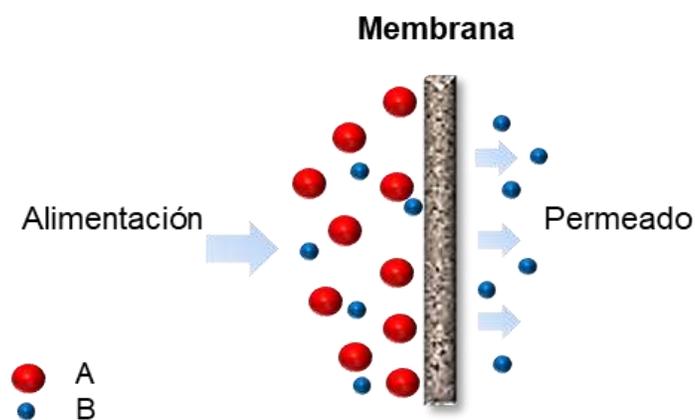


Figura 2. Representación esquemática del proceso de separación por membranas

1.4.2. Clasificación

Las membranas se pueden clasificar de acuerdo a varios criterios como: la naturaleza del material, la estructura macroscópica y microscópica [49] y el mecanismo de transporte [50] (Figura 3). Cada tipo de membrana tiene sus propias características y aplicaciones particulares. La elección de la membrana adecuada depende de la aplicación específica y de las propiedades requeridas.

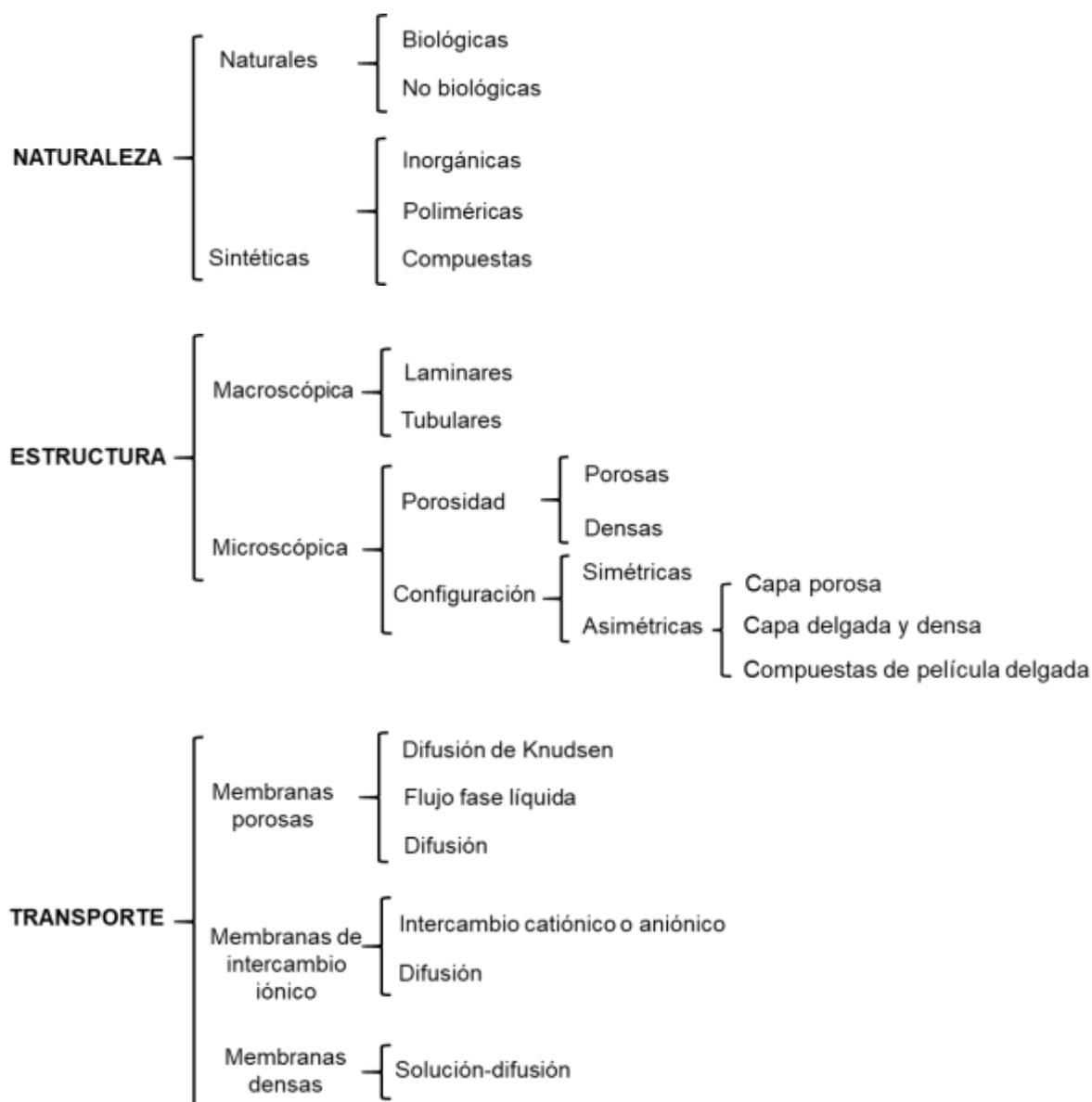


Figura 3. Clasificación de las membranas de acuerdo a su naturaleza, estructura y mecanismo de transporte

1.4.2.1. Clasificación de acuerdo a la naturaleza

Según su naturaleza, las membranas se clasifican en naturales o sintéticas. Las naturales a la vez se dividen en biológicas como las bicapas lipídicas; y no biológicas como es el caso de las arcillas [49]. Por su parte, el uso de las membranas sintéticas ha tenido un crecimiento importante dentro de la industria química, alimentaria, farmacéutica y tratamiento de aguas residuales, entre otras, evolucionando en función de los materiales y las técnicas empleadas en su fabricación.

Las membranas sintéticas se clasifican principalmente en tres categorías: inorgánicas, poliméricas y compuestas. Cada una de estas categorías posee propiedades únicas y se utiliza en función de las características específicas del proceso de separación.

Las membranas inorgánicas están compuestas principalmente de materiales inorgánicos como cerámicos y zeolitas. Estos materiales ofrecen una excelente estabilidad térmica, química y mecánica, lo que las hace ideales para aplicaciones de alta temperatura y alta presión. Además, las membranas inorgánicas pueden tener porosidades controladas a nivel molecular, lo que les confiere una alta selectividad en la separación de gases. Sin embargo, el uso de estas membranas a nivel industrial es limitado debido a su fragilidad y a su baja relación superficie/volumen, además de que económicamente no son rentables por su alto costo [51].

Las membranas poliméricas están fabricadas a partir de polímeros sintéticos o naturales y se caracterizan por su flexibilidad, bajo costo y facilidad de procesamiento. Estas membranas son ampliamente utilizadas en aplicaciones de separación de gases debido a su versatilidad y capacidad para separar una amplia gama de gases, incluyendo CO₂, CH₄, N₂ y O₂. Los polímeros más comunes utilizados en estas membranas incluyen poliamidas, poliimidias, polisulfonas y polietilenos. Las membranas poliméricas, constituyen el campo más amplio y

desarrollado de las membranas, tanto desde el punto de vista de volumen de fabricación, como desde el campo de las diversas aplicaciones posibles [49].

Luego se fueron desarrollando las membranas compuestas, las cuales combinan propiedades de membranas inorgánicas y poliméricas para mejorar el rendimiento en aplicaciones específicas de separación de gases. Esta estructura proporciona una mayor resistencia mecánica y química, así como una mayor estabilidad térmica, mientras se conservan las propiedades de separación selectiva de los materiales poliméricos. Las membranas mixtas se utilizan en aplicaciones exigentes que requieren alta selectividad y resistencia, como la separación de CO₂ de gases de combustión y la purificación de gases industriales [25, 52].

1.4.2.2. Clasificación de acuerdo a la estructura

Las membranas pueden clasificarse de acuerdo a su estructura de manera macroscópica o microscópica. De acuerdo a su estructura macroscópica se dividen en membranas planas laminares y membranas tubulares (Figura 4).

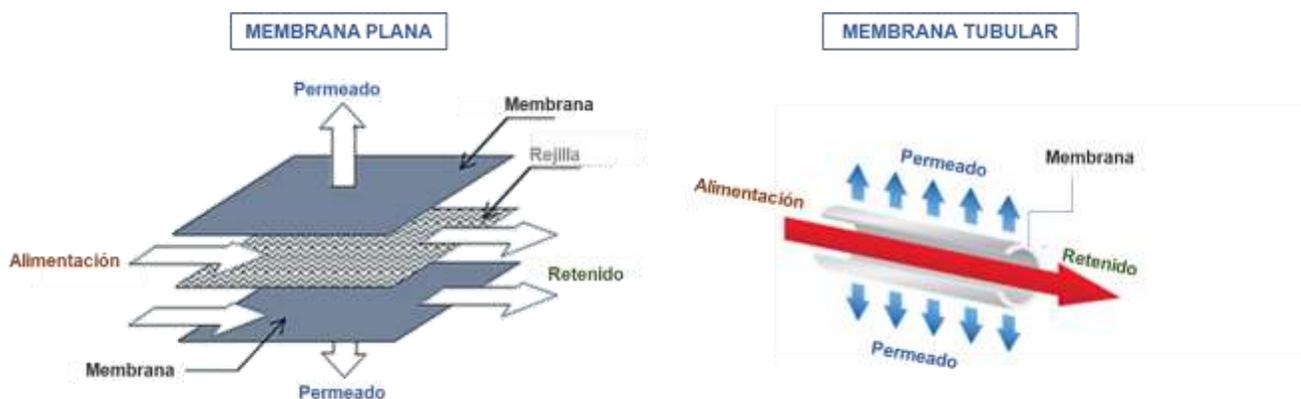


Figura 4. Membranas con estructura plana y tubular

La geometría plana se usa por lo general a nivel de laboratorio. Es un apilamiento que consta de dos membranas separadas por una rejilla destinada a llevar el fluido de alimentación hasta las membranas. Por otro lado, las membranas tubulares se

pueden dividirse en tres grupos de acuerdo al diámetro del tubo: tubular (> 5 mm), capilar ($0.5 - 5$ mm) y fibra hueca (< 0.5 mm). Esta geometría ofrece una mejor resistencia mecánica y la posibilidad de filtrar fluidos con altas concentraciones de soluto [53]. En cuanto a su estructura microscópica, las membranas pueden clasificarse como porosas o densas (no porosas). Las membranas porosas presentan poros distribuidos aleatoriamente de diámetro entre 2 y 500 nm. De acuerdo a la IUPAC, se pueden clasificar en función de su tamaño de poro, como macroporosos, mesoporosos o microporos cuando poseen tamaños de poro mayor de 50 nm, de 2 a 50 nm y menor de 2 nm, respectivamente. En este tipo de membranas, es la estructura porosa y no la naturaleza del polímero lo que determina el tipo de transporte que pueden ejercer y el grado de selectividad. En cambio, las membranas densas no presentan poros, por lo cual tienen una alta compactación. Estas membranas tienen altas propiedades de selectividad, sin embargo, la velocidad de transporte de los gases suele ser baja [19].

Por otro lado, las membranas pueden tener configuración simétrica o asimétrica. Las simétricas son membranas homogéneas en todas las direcciones, mientras que las asimétricas poseen una estructura no uniforme en todo su espesor. A su vez, se subdividen en membranas asimétricas homogéneas (cuando están constituidas por el mismo material) y membranas asimétricas no homogéneas (cuando la capa selectiva y el sustrato poroso son de distinta naturaleza química). Por tanto, se pueden clasificar en tres estructuras [54]: asimétrica con capa porosa, asimétrica con capa densa, y compuestas de película delgada (Figura 5).

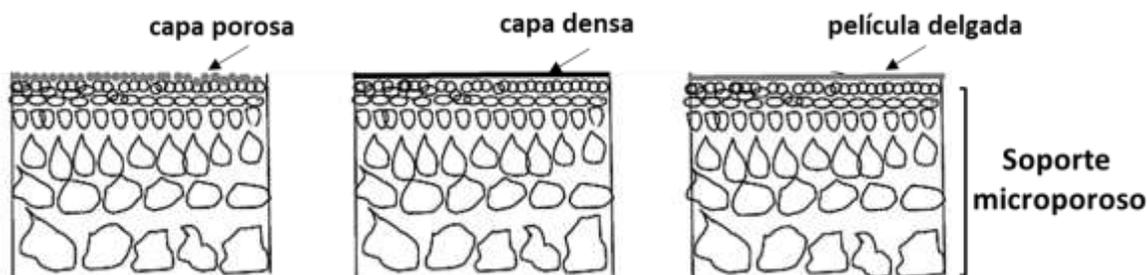


Figura 5. Tipos de membranas asimétricas [54]

Las membranas compuestas de película delgada (TFC), están constituidas por una capa polimérica comúnmente denominada capa activa, la cual se desempeña como una barrera selectiva soportada sobre una estructura porosa con un espesor entre 50 a 150 μm . Estas membranas ofrecen varias características distintivas que las hacen ideales para la separación de gases. La capa activa está diseñada para permitir el paso selectivo de ciertos componentes y la capa porosa permite un flujo rápido de los gases a través de la membrana, lo que aumenta la productividad y la eficiencia del proceso [55].

Los métodos de fabricación de membranas compuestas de película delgada implican el recubrimiento de la solución de polímero sobre un sustrato, seguido de un procedimiento de evaporación del solvente. El soporte poroso generalmente se fabrica mediante el método de inversión de fases. El soporte puede poseer estructuras de tipo esponja o estructuras en forma de dedos controlando las condiciones de preparación [56]. El sustrato funciona como soporte mecánico para la película delgada, ya que la película delgada de polímero no es lo suficientemente robusta como para sostenerse por sí misma. La selección del material para la capa superior selectiva y la subcapa de soporte es muy importante en la obtención de membranas TFC. Los sustratos no deben ofrecer resistencia al transporte de la molécula de gas objetivo. Algunos de los sustratos porosos más utilizados para la obtención de membranas de película delgada para la separación de gases incluyen el poliacrilonitrilo y la polisulfona [57, 58].

1.4.2.3. Clasificación de acuerdo al mecanismo de transporte

Existen tres tipos de mecanismos principales de transporte de gases a través de las membranas: difusión de Knudsen, tamizado molecular y solución-difusión. En la Figura 6 se representan cada uno de estos mecanismos.

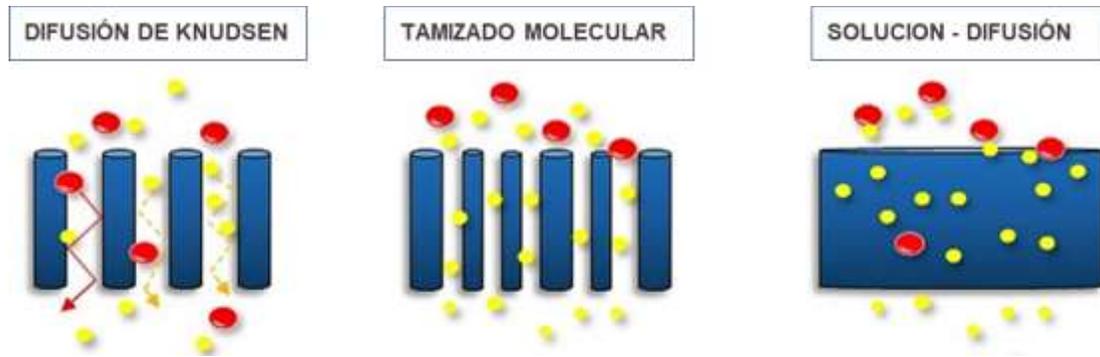


Figura 6. Representación de los mecanismos de transporte en membranas [6]

La difusión Knudsen fue nombrada en honor al físico danés Martin Knudsen, quien realizó investigaciones pioneras en este campo a principios del siglo XX. Se refiere a la difusión de especies en una fase gaseosa que ocurre cuando estas se encuentran en poros o canales muy estrechos, cuyo tamaño es menor al recorrido medio de las moléculas del gas. El recorrido libre medio es la distancia promedio que una molécula viaja antes de chocar con otra molécula. Por tanto, la difusión depende principalmente de la interacción de las moléculas con las paredes y no tanto de las colisiones entre moléculas [19].

El mecanismo de transporte por tamizado molecular se basa en el principio de selección por tamaño y forma, donde las moléculas más pequeñas y que se ajustan adecuadamente a los poros de la membrana pueden pasar a través de ella, mientras que las moléculas más grandes o de formas incompatibles son restringidas. Para que en una membrana se presente este tipo de difusión, la membrana debe poseer diámetros de poro que se encuentre entre los tamaños de diámetros de las moléculas de gas a separar [59].

El mecanismo de solución-difusión describe el transporte de gases a través de membranas poliméricas densas y se basa en tres etapas principales. En la primera etapa las moléculas de la sustancia a separar se adsorben o se disuelven en la superficie o en la capa más externa de la membrana. Esto ocurre cuando las moléculas interactúan con los poros o las regiones accesibles de la membrana. En la segunda etapa las moléculas que han sido adsorbidas o disueltas en la

membrana comienzan a moverse desde el lado de alta concentración hacia el lado de baja concentración a través de la membrana. En la tercera etapa finalmente el gas se desorbe por la cara opuesta de la membrana. El modelo de solución-difusión se representa matemáticamente mediante la ecuación de Fick (ecuación 1), que describe la tasa de transferencia de masa a través de una membrana:

$$J = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (\text{ecuación 1})$$

Donde, J es la tasa de transferencia de masa, D es el coeficiente de difusión del componente en la membrana y dC/dx es el gradiente de concentración a través de la membrana. Este modelo asume que la velocidad de transferencia de masa a través de la membrana es proporcional al gradiente de concentración y al coeficiente de difusión. Además, también puede incluir otros fenómenos como la permeación selectiva, donde ciertos componentes pueden tener una mayor afinidad o velocidad de difusión a través de la membrana en comparación con otros [19, 60].

1.4.3. Parámetros del proceso de separación de gases

El desempeño de una membrana es definido por la permeabilidad de un gas a través de la misma y la selectividad de la separación. Estos criterios definen la productividad de la membrana y la pureza de la separación, respectivamente. La permeabilidad (P) expresada en Barrer ($1 \text{ barrer} = 10^{-10} (\text{cm}^3 \cdot \text{cm}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$) está dada por la ecuación 2:

$$P = D \cdot S \quad (\text{ecuación 2})$$

Donde D y S representan los coeficientes de difusión y solubilidad del gas, respectivamente. El coeficiente de difusión indica la rapidez con que penetran las moléculas de gas a través de la membrana y es estimado a partir de los coeficientes de permeabilidad y solubilidad [61]. Por otro lado, el coeficiente de solubilidad se

define como la relación de la concentración de gas en un polímero a una presión de gas [62].

La permeabilidad puede ser expresada también mediante la ecuación 3:

$$P = \frac{\delta \cdot J}{A \cdot \Delta P} \quad (\text{ecuación 3})$$

Donde δ es el espesor de membrana (cm), J se refiere al flujo de permeado (cm^3/s), A es atribuido al área de la membrana (cm^2), ΔP se refieren a la diferencia de presión parcial en la cámara de alimentación (de alta presión) y la cámara de permeado (de baja presión) (cmHg).

La permeancia (Q) expresada en GPU (unidades de permeación de gas) es frecuentemente usada para reportar el desempeño de membranas compuestas de acuerdo a la ecuación 4:

$$Q = \frac{J}{A \cdot \Delta P} \quad (\text{ecuación 4})$$

Donde J se refiere al flujo de permeado (cm^3/s), A es atribuido al área de la membrana (cm^2), ΔP se refieren a la diferencia de presión parcial en la cámara de alimentación (de alta presión) y la cámara de permeado (de baja presión) (cmHg).

La selectividad (α) es un parámetro que representa la capacidad de un polímero de separar dos gases, A y B, en relación de sus valores de permeabilidades, por ello para una mezcla de gases A y B, la selectividad ideal está dada por la ecuación 5:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (\text{ecuación 5})$$

Donde $\alpha_{A/B}$ es la selectividad para un par de gases, mientras que P_A y P_B son las permeabilidades para ese par de gases.

1.5. Separación de gases mediante membranas poliméricas

Las membranas poliméricas deben presentar un buen desempeño frente a una separación determinada. Se buscan altos valores de permeabilidad, así como buenos valores de selectividad para su uso en aplicaciones industriales de separación de gases [4, 63]. Una alta permeabilidad permite que disminuya el área de membrana requerida para tratar un caudal de gas dado, mientras que una selectividad (grado de separación) alta implica mayor pureza del gas en el permeado. Estos son criterios importantes al momento de seleccionar el material de la membrana [19].

Los polímeros son los materiales de membrana más avanzados para procesos de separación de CO₂. Al manipular la estructura química de los polímeros se pueden obtener membranas con propiedades específicas de afinidad molecular. Por ejemplo, se pueden diseñar membranas que sean altamente selectivas para un gas específico, como el CO₂, mientras excluyen otros gases, como el nitrógeno, el oxígeno o el metano. Esto es especialmente relevante en aplicaciones como la captura de CO₂ en plantas de energía y la separación de gases industriales.

Las membranas poliméricas presentan ventajas sobre las membranas inorgánicas tales como bajo costo, buena reproducibilidad y facilidad de fabricación [64, 47]. Sin embargo, las membranas hechas a base de polímeros poseen algunos inconvenientes como es el envejecimiento físico (disminución del volumen libre del material a lo largo del tiempo) y una tendencia a la plastificación cuando determinados gases pasan a través de ellas. Uno de los gases que produce en mayor cuantía la plastificación de la membrana es el CO₂. Este fenómeno indeseable trae como consecuencia un aumento de la permeabilidad y una disminución de la selectividad del CO₂ respecto a otros gases a presiones elevadas. La plastificación ocurre cuando la concentración de las moléculas de un permeante es suficientemente alta para facilitar el movimiento segmental de las cadenas del polímero [65].

Muchos polímeros se han estudiado como materiales de membranas para la separación de gases, incluyendo elastómeros como el poli(dimetilsiloxano) y termoplásticos como el acetato de celulosa, la polisulfona, entre otros. Los polímeros termoplásticos muestran características de separación de gases más atractivas que los elastómeros, tales como una selectividad alta combinada con una permeabilidad media/baja y mejores propiedades mecánicas. La selectividad alta de los polímeros termoplásticos es debido a que tienen un volumen libre menor que los elastómeros, así como una menor flexibilidad de las cadenas. En contraste, los polímeros elastómeros presentan una permeabilidad alta y selectividad baja [19].

1.5.1. Materiales poliméricos

Las primeras membranas selectivas al CO₂ se obtuvieron a partir de acetato de celulosa y sus derivados. Sin embargo, estas membranas presentaron problemas de plastificación. Posteriormente, se determinó que era posible alcanzar un mejor desempeño de separación al incorporar zeolitas u otros polímeros como poli (óxido de etileno) (POE) a la membrana de acetato de celulosa [19]. Otro de los materiales de membranas más estudiados para la separación de CO₂/CH₄ ha sido la polisulfona. Sus propiedades de permeación han sido extensamente estudiadas para la separación de gases debido a su bajo costo, estabilidad química y propiedades mecánicas. En comparación con el acetato de celulosa, la polisulfona tiene una menor permeabilidad al CO₂ y menor selectividad CO₂/CH₄, pero una mayor presión de plastificación [66].

Los poliéteres han sido considerados como materiales excepcionales en la obtención de membranas de separación de gases como el POE y el poli (óxido de tetrametileno) (POTM) [19, 20, 21]. Estos polímeros han demostrado un rendimiento excelente debido a su estructura química única y su capacidad para interactuar selectivamente con moléculas de CO₂. Los poliéteres son capaces de absorber selectivamente moléculas de CO₂ debido a la fuerte interacción entre los átomos de oxígeno polares del éter y el CO₂ [19]. Esta característica les confiere una serie de

propiedades deseables para aplicaciones de separación de gases, como alta permeabilidad al CO₂ y selectividad mejorada sobre otros gases, como el nitrógeno y el metano. Además, los poliéter pueden ser modificados químicamente para ajustar sus propiedades, lo que permite optimizar su rendimiento en aplicaciones específicas de separación de CO₂. Sin embargo, tienen una elevada tendencia a cristalizar lo cual da lugar a reducciones significativas de la permeabilidad. El uso de diferentes tipos de copolímeros en membranas ha mostrado interesantes resultados en cuanto a mejoras en el desempeño de permeabilidad y selectividad de gases, ya que se logra un balance entre las propiedades físicas y químicas que aporta cada constituyente del copolímero. Una alternativa viable y de gran relevancia han sido los copolímeros en bloque derivados de poliéter para reducir la cristalinidad y modular las propiedades de permeación de gases [67].

Una gran variedad de la familia de las poliamidas también ha sido investigada y desarrollada a nivel comercial. Mediante la variación de la estructura monomérica se pueden obtener un sinnúmero de estructuras poliméricas portadoras de diversos grupos funcionales, sustituyentes laterales o grupos voluminosos, que permiten modular las propiedades como membrana de separación [68, 69]. Los grupos amidas en su estructura forman puentes de hidrógeno entre sus cadenas. Esto aumenta la estabilidad estructural y mejora propiedades como la resistencia al calor. Esta resistencia garantiza la integridad estructural de la membrana durante su operación, lo que resulta en una mayor durabilidad y vida útil del sistema de separación. Las poliamidas son conocidas por su excelente resistencia química y compatibilidad con una amplia gama de gases y solventes, lo que minimiza el riesgo de degradación de la membrana. El Nylon 6 es una de las poliamidas más utilizadas para la obtención de membranas compuestas de separación de gases, ya que exhibe una alta selectividad para ciertos gases, como el CO₂ y el oxígeno [70, 71].

1.5.1.1 Copolímeros de poliéteramida (PEBA)

Los copolímeros en bloque de poliéteramida (PEBA, de las siglas de poliéter-bloque-amida) pertenecen a la familia de elastómeros termoplásticos por lo cual presentan una alta elasticidad, buena procesabilidad y excelente resistencia al impacto. Los copolímeros de PEBA se emplean ampliamente para fabricar membranas de separación de gases debido a su capacidad para producir membranas con excelente permeabilidad y alta selectividad, gracias a su estructura segmentada. Estos copolímeros están compuestos por dos segmentos, uno flexible de poliéter como el POE o POTM (polióxido de tetrametileno) y otro cristalino que puede ser de poliamidas, poliimidias o polisulfonas (Figura 7). Estos segmentos unidos covalentemente por un enlace éster suelen ser incompatibles debido a diferencias en la naturaleza química. Los segmentos cristalinos proporcionan selectividad basada en la reticulación física. Mientras que los dominios flexibles de poliéter proporcionan el camino para la difusión del gas debido a la movilidad del enlace éter [14 – 21].

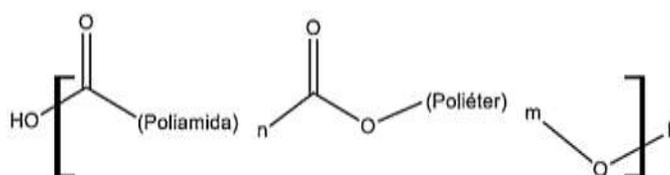


Figura 7. Estructura química del PEBA

Las membranas de PEBA son conocidas por su capacidad para separar CO_2 de otras corrientes de gases, como el CH_4 o el N_2 , lo que también es relevante para aplicaciones de captura de CO_2 . Su estructura de bloque combina propiedades únicas que permiten una separación selectiva y eficiente de gases en función de sus características moleculares. Algunas de las ventajas de las membranas de PEBA en la separación de gases incluyen su capacidad para operar a temperaturas y presiones moderadas, su resistencia química y su durabilidad. Estas propiedades

las hacen adecuadas para aplicaciones industriales en las que se busca una separación eficiente y selectiva de gases [14 – 17]. Existen varios tipos comerciales de PEBA nombrados como Pebax®, en función de la composición de poliéter y poliamida. En la Tabla 2 se muestran algunas propiedades de los Pebax más comunes disponibles comercialmente. Los grados se nombran de la siguiente manera: los dos primeros dígitos indican la dureza Shore D, y los dos últimos dígitos indican los códigos de densidad. Dependiendo de la composición y relación poliamida/poliéter (PA/PE) en los copolímeros Pebax® se pueden obtener diferentes propiedades físicas, químicas, térmicas y de permeabilidad al CO₂. Otras variantes comunes incluyen Pebax 3533, Pebax 5533, Pebax 7233 y Pebax 6333.

Tabla 2. Propiedades de copolímeros de Pebax comerciales

Grado de Pebax®	Poliamida		Poliéter		Temperatura de fusión (°C)
	Tipo	Cantidad (% peso)	Tipo	Cantidad (% peso)	
1074	Ny6	45	POE	55	150
1657	Ny6	40	POE	60	204
2533	Ny12	20	PTMO	80	134
5513	Ny6	60	PTMO	40	195

De acuerdo a investigaciones reportadas y considerando que las propiedades de transporte de gases son favorecidas en sistemas amorfos, al manipular la configuración, composición de las unidades de poliéter y peso molecular del copolímero es posible modificar las propiedades fisicoquímicas, así como de permeación de gases [22, 23]. Las morfologías obtenidas utilizando copolímeros de bloques pueden controlarse con mayor precisión en una escala dimensional mucho más pequeña que las mezclas de polímeros [54].

En estudios realizados a varios copolímeros de Pebax se ha reportado que el Pebax 2533 constituido por bloques de POTM y Ny12 presenta valores de permeabilidad al CO₂ superiores en comparación con su homólogo Pebax 1657 con bloques POE y Ny6, no obstante, en cuanto a selectividad, su desempeño es menor. Esto se atribuye a la proporción predominante de poliéter que constituye la fase amorfa que favorece la difusión de los gases [72, 73].

Otros estudios relevantes sobre el desempeño en la separación de CO₂/N₂ de varios copolímeros de Pebax entre ellos: Pebax 2533, Pebax 4033, MV1074 y MH1657 concluyeron que la permeabilidad dependía de la cantidad y polaridad del componente poliéter dentro del copolímero en bloque. La permeabilidad a los gases aumentó a medida que aumentó el porcentaje de poliéter. Por el contrario, al aumentar la polaridad de la matriz polimérica cambiando uno o ambos segmentos a una misma concentración provocó una disminución en la solubilidad del N₂, mientras que la solubilidad del CO₂ no se vio afectada. Por tanto, se obtuvo una mayor selectividad CO₂/N₂. Esto a menudo se atribuye al aumento de la densidad de energía cohesiva que dificulta la difusión y la permeabilidad de gases no polares como el N₂ y el H₂ [26]. En general, el rendimiento de separación de las membranas basadas en Pebax depende principalmente del porcentaje y tipo de segmentos rígidos y flexibles en el copolímero de bloque.

1.5.1.2. Mezclas a base de copolímeros de PEBA

Para aplicaciones de separación de gases con membranas se han estudiado las mezclas de copolímeros de PEBA con otros polímeros para mejorar el desempeño en la separación. Las mezclas de polímeros pueden formar fases separadas a nivel nanométrico que pueden crear caminos preferenciales para la difusión de gases específicos. Entre los materiales más estudiados para la obtención de membranas basadas en mezclas con Pebax se encuentra el polietilenglicol (PEG), ya que contiene grupos oxietileno que muestran una fuerte afinidad hacia el CO₂ [74, 75]. Se han realizado estudios que utilizaron PEG con diferente peso molecular como aditivo para preparar membranas selectivas de CO₂. Abdollahi y col. [76] estudiaron

las mezclas de Pebax-1657 y copolímero de acetato de vinilo y maleato de dibutilo (VAc-co-DBM) como materiales para la obtención de membranas. En este estudio concluyeron que la adición de hasta un 30% en peso de VAc-co-DBM resultaba en membranas homogéneas con un incremento significativo en la selectividad de CO_2/CH_4 .

Azizi y col. [74] prepararon membranas a base de mezclas de tres grados diferentes de Pebax (1657, 2533 y 1074) con PEG de diferente peso molecular (PEG 400 y PEG 1000). Los resultados de separación de gases mostraron que el PEG de bajo peso molecular aumentó significativamente la permeabilidad de los gases CO_2 y CH_4 , pero tuvo poco efecto sobre la selectividad de CO_2/CH_4 . Sin embargo, el PEG con mayor peso molecular redujo la permeabilidad de los dos gases y aumentó la selectividad de CO_2/CH_4 .

Las investigaciones realizadas por Taheri y col. [77], donde prepararon membranas basadas en Pebax-1657 y PEG de diferente peso molecular (PEG 600, PEG 1500 y PEG 4000) concluyeron también, que las membranas que contenían PEG de bajo peso molecular mejoraron la permeabilidad de los gases estudiados (N_2 , O_2 , CH_4 y CO_2) afectando ligeramente la selectividad de O_2/N_2 , CH_4/N_2 , CO_2/N_2 y CO_2/CH_4 .

En todos estos estudios se observó que la fase cristalina de Pebax disminuyó en función de la adición de PEG, lo que llevó a mejores coeficientes de difusión debido al aumento del volumen libre de las membranas. Zhu y col. [78] reportaron que el PEG podría actuar como potenciador de la solubilidad del CO_2 y como manipulador de la morfología interfacial en membranas basadas en Pebax-1657.

1.6. Membranas de matriz mixta para la separación de gases

Las propiedades de separación de gases de las membranas de Pebax se han estudiado ampliamente y se ha concluido que, como la mayoría de los materiales poliméricos, experimentan una relación inversa entre permeabilidad y selectividad [10, 11]. El desarrollo de membranas con nuevas morfologías y mezclas con partículas inorgánicas puede ser una alternativa prometedora para incrementar el

rendimiento. En este contexto surgen las membranas de matriz mixta (MMM) como materiales con una morfología alternativa viable para superar la limitación del rendimiento de membranas poliméricas convencionales para la separación de gases [10, 25].

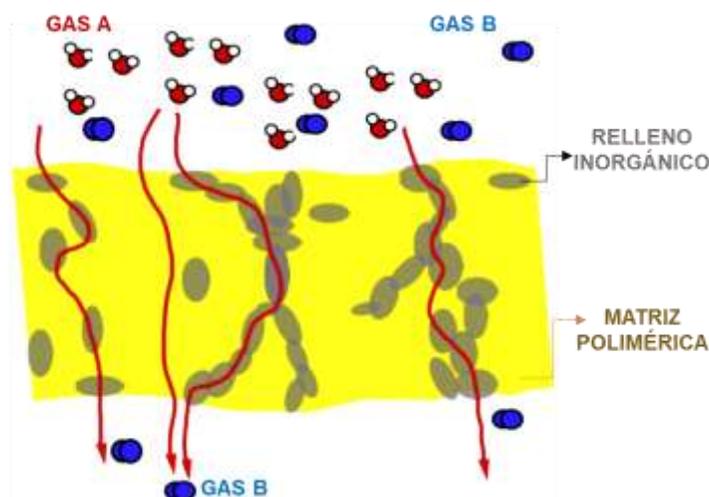


Figura 8. Representación de la separación de gases en MMM [6]

Las membranas de matriz mixta consisten en rellenos inorgánicos dispersos dentro de una matriz polimérica y han atraído un interés considerable debido al aumento de las propiedades selectivas y de permeabilidad [46, 47]. Este tipo de membrana exhibe una mayor separación de gases a través de la combinación sinérgica de dos materiales. Se ha encontrado que los rellenos inorgánicos mejoran tanto la permeabilidad como la selectividad de las membranas sobre el polímero base y también restringen de manera efectiva la movilidad de los cambios del polímero a altas presiones de alimentación de CO_2 , lo que suprime la plastificación inducida por CO_2 [6]. En la Figura 8 se muestra el mecanismo de separación típico de un par de gases en una membrana de matriz mixta. El mecanismo dominante en las MMM es la combinación de solución-difusión y la difusión de Knudsen [6].

En la literatura se encuentran identificados tres tipos principales de membranas de matriz mixta: sólido/polímero, líquido/polímero y sólido/líquido-polímero. Las

membranas de matriz mixta de tipo sólido/polímero consisten en rellenos sólidos embebidos en la matriz polimérica, que pueden ser rellenos convencionales tales como zeolitas, tamices moleculares de carbono, sílices, óxidos metálicos o rellenos más novedosos como nanotubos de carbono, estructuras metal-orgánicas, grafeno. En el tipo de MMM líquido/polímero, los rellenos en estado líquido como el PEG o las aminas se combinan con la matriz polimérica. Debido a la poca estabilidad del líquido en la fase polimérica surgió la MMM de tipo sólido/líquido-polímero, donde las cargas sólidas se impregnan con un polímero líquido, antes de ser embebidas en matrices de polímeros [79].

En estudios realizados por Azizi y col. [80] prepararon MMM a partir de la mezcla de PEBAX 1074, PEG 200 y óxido de magnesio. Los resultados mostraron que la adición de 40% en peso de PEG 200 y 8% en peso de nanopartículas de MgO a la matriz polimérica aumentó significativamente la permeabilidad al CO₂ y la selectividad CO₂/CH₄ de la membrana de Pebax.

Las membranas de matriz mixta ofrecen una ruta viable para la preparación de membranas con alta selectividad y permeabilidad en los procesos de separación de gases. Estas membranas combinan la facilidad de procesamiento y el bajo costo de los materiales poliméricos con la alta estabilidad, permeabilidad y selectividad de los rellenos inorgánicos [6, 25, 52].

1.6.1. Obtención de las membranas de matriz mixta

La preparación de las membranas de matriz mixtas se puede llevar a cabo mediante dos enfoques basados en el estado de las partículas antes de la formación de dicha membrana. El primer método involucra la adición directa de partículas a la solución polimérica. En este método, la mezcla de las fases es llevada a cabo por agitación mecánica o ultrasonificación para reducir la aglomeración de las partículas. El segundo método consiste en la preparación in situ de las MMM utilizando precursores de las partículas, los cuales son añadidos a la solución de polímero y las partículas son formadas durante el proceso de formación de la membrana [81].

En la membrana de matriz mixta las cadenas poliméricas se adhieren a la superficie de los rellenos. Aun así, los poros de los rellenos no deben ser bloqueados y no debe ocurrir una rigidificación de la cadena polimérica alrededor de las partículas. Por ende, para asegurar un buen desempeño de la MMM es determinante asegurar que las partículas inorgánicas estén bien dispersas y adheridas a la matriz polimérica, evitando así los vacíos interfaciales que pueden resultar en una pérdida de selectividad [82].

En la mejora continua del proceso de separación por membranas se han reportado varios estudios de membranas de matriz mixta con configuración TFC basadas en Pebax [83, 84, 85]. La cantidad de polímero requerida para preparar 1 m² de estas membranas se ha reportado alrededor de 50 g. Esta cantidad de material limita la posibilidad de utilizar polímeros costosos a escala industrial [86]. Las membranas TFC se pueden preparar con una capa selectiva más delgada en comparación con las membranas compuestas convencionales; por lo tanto, comparativamente estas membranas pueden proporcionar flujos más elevados sin una reducción considerable de la selectividad. Blume y col. [87] desarrollaron membranas compuestas de Pebax sobre la superficie de una capa preformada mediante el método de casting. A partir de los resultados prometedores que obtuvo, muchos investigadores utilizaron este método para preparar membranas compuestas y evaluar su desempeño en la separación de gases. En este sentido, las membranas de matriz mixta con configuración TFC basadas en Pebax se han vuelto atractivas a nivel de investigación y como alternativa comercial.

1.7. Materiales porosos

Los materiales porosos se miden por la cantidad de espacio vacío dentro de su estructura, el cual les permite absorber gases o líquidos en su interior [88]. De acuerdo al diámetro del poro se pueden clasificar en microporosos (menor a 2 nm), mesoporosos (entre 2 a 50 nm) y macroporosos (mayor a 50 nm). Los materiales microporosos abarcan la sílice amorfa y los geles inorgánicos de base cristalina como zeolitas, aluminofosfatos, galiofosfatos y demás relacionados. Entre los

materiales mesoporosos se encuentran los aluminosilicatos y sílices. Los materiales macroporosos abarcan los óxidos metálicos amorfos con una distribución de poro muy amplia. El gran interés en estos materiales se debe a la amplia gama de aplicaciones en áreas industriales tales como la refinación de petróleo, petroquímica y síntesis de químicos, gracias a su gran capacidad catalítica y como adsorbente [89].

Los materiales silíceos son de gran interés en este trabajo, ya que pueden presentar una estructura mesoporosa altamente ordenada que da lugar a un tamaño de poro definido y gran volumen de poro. Los grupos hidroxilos presentes en su superficie son relevantes en muchos fenómenos superficiales, tales como adsorción de gases, modificación superficial y mojabilidad [33].

1.7.1. Sílices mesoporosas

Los materiales silíceos son aquellos que están conformados principalmente por óxido de silicio. Son los sistemas más estudiados debido a diversas razones como su gran variedad de estructuras, control preciso de las reacciones de hidrólisis-condensación, mejor estabilidad térmica que la obtenida con otras redes amorfas y excelentes cualidades para introducir funcionalidades orgánicas, además de que se caracterizan por presentar altas áreas superficiales y tamaño de poro modulable, resultado de las condiciones de síntesis donde se emplea un surfactante como director estructural.

La alta concentración del grupo silanol (Si-OH) en la superficie de las sílices permite la inserción de grupos funcionales en las paredes del poro, lo cual es de gran ayuda para la separación de gases. La idea de injertar grupos funcionales en las paredes del poro de la sílice mesoporosa es una estrategia conocida para el diseño de nuevos materiales adsorbentes, de lo cual se discutirá más adelante [33]. Desde su primera aparición a inicios de la década de los 90's, se han dado a conocer varias familias de sílices mesoporosas ordenadas siguiendo particulares metodologías de síntesis en cuanto a pH, solvente, temperatura y surfactante que resulta en un

ordenamiento poroso característico. A continuación, se describen algunas de las principales familias de sílices mesoporosas ordenadas.

1.7.1.2. Familia de sílice M41S

La familia M41S (MS, molecular sieves) de Exxon Mobil pertenece a los materiales porosos silíceos obtenidos a partir de aniones silicato. Estos materiales se caracterizan por tener distribuciones estrechas de tamaño de poro, entre 2 y 10 nm, grandes superficies específicas ($\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) y presentan paredes amorfas. Los principales grupos de esta familia son la sílice MCM-41 (Mobile Composition of Matter-41) con estructura porosa hexagonal bidimensional, la sílice MCM-48 con estructura porosa cúbica tridimensional y la sílice MCM-50 con estructura laminar inestable, los cuales se pueden apreciar en la Figura 9 [90].

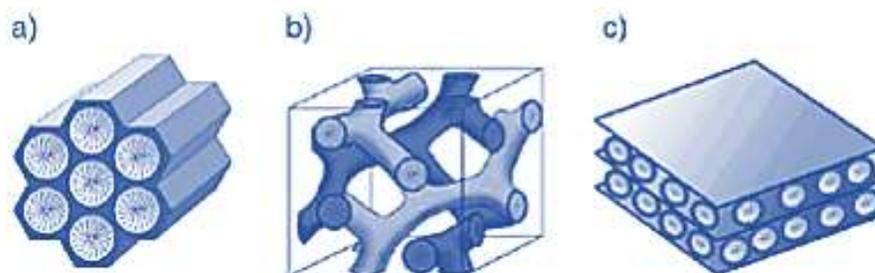


Figura 9. Estructuras de los materiales mesoporosos de la familia M41S: a) MCM-41, b) MCM-48 y c) MCM-50 [90]

Las paredes de estos materiales presentan defectos estructurales procedentes de la hidrólisis de la fuente de sílice y su posterior condensación. Esta condensación no es completa, de manera que quedan átomos de silicio unidos a grupos Si-OH en las paredes. La síntesis de estos sólidos mesoporosos ordenados se lleva a cabo mediante la interacción en medio acuoso entre una fase inorgánica (precursor silíceo) y otra orgánica de naturaleza micelar (agente director de la estructura) [90]. Estos materiales se diferencian de las zeolitas fundamentalmente en el hecho de

que las paredes de sus poros no son cristalinas, sino que están constituidas por sílice que no tiene orden a nivel atómico, por lo que el orden de estos materiales se encuentra relacionado con la disposición de los poros (ordenamiento mesoscópico).

1.7.1.3. Sílice SBA-15

El material mesoestructurado SBA-15 (Santa Barbara Amorphouses-15) altamente ordenado fue obtenido a partir de surfactantes no iónicos como directores de estructura, concretamente un copolímero tribloque poli (óxido de etileno)-*b*-poli (óxido de propileno)-*b*-poli (óxido de etileno) denominado Pluronic P-123, en condiciones de reacción fuertemente ácidas [30]. En la Figura 10 se presenta la estructura hexagonal del material SBA-15 en la orientación (100), donde d_p es el diámetro de poro y e es el espesor de pared.

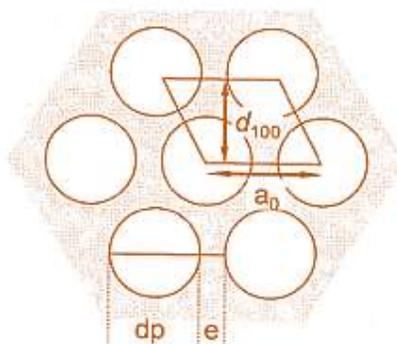


Figura 10. Estructura hexagonal del material SBA-15 [90]

La estructura del material SBA-15 es equivalente en simetría a la MCM-41. Sin embargo, SBA-15 presenta espesores de pared mayores derivados del empleo de agentes directores de la estructura no iónicos, por lo que ofrece mayor estabilidad térmica e hidrotérmica, característica muy interesante para el uso de este material en adsorción. Además, la eliminación del surfactante para crear la estructura porosa es más fácil en el caso de la SBA-15 comparado con los materiales tipo M41S, debido a que estos últimos se sintetizan a partir de surfactantes iónicos, por lo que

las interacciones entre las moléculas de surfactante y las del precursor inorgánico son mucho más fuertes, lo que hace más difícil la eliminación de dicho surfactante. Por otro lado, la estructura del material SBA-15 presenta microporos que interconectan los mesoporos. La formación de estos microporos se debe al carácter hidrofílico de las cadenas de los grupos óxido de etileno, que quedan atrapadas entre las paredes silíceas en el proceso de condensación de las especies de sílice. En la posterior eliminación del surfactante generan una microporosidad adicional en las paredes del material [91].

La sílice SBA-15 se obtiene típicamente bajo condiciones fuertemente ácidas en la presencia de Pluronic P-123, mientras que la sílice MCM-41 es sintetizada bajo condiciones básicas con moléculas de alquilamonio cuaternario. Para la síntesis de ambos materiales se hace uso del tetraetil ortosilicato (TEOS) como fuente de sílice. Con el objetivo de mejorar las condiciones de síntesis y utilizar precursores más económicos surgió el material COK-12.

1.7.1.4. Sílice COK-12

La sílice COK-12 (Centre for Research Chemistry and Catalysis-12) es una sílice mesoporosa de arreglo hexagonal bidimensional altamente ordenado con un área superficial entre 400 – 860 m²/g y un tamaño de poro de hasta 1.23 m³/g, lo que la hace una buena candidata para la adsorción de gases, sin embargo, ha sido pobremente estudiada en esta área [17, 31, 92].

La simplicidad de la síntesis de COK-12 y las condiciones suaves de reacción la ha colocado ventajosamente sobre otros sistemas de ordenamiento hexagonal que requieren medios hidrotermales a pH ácido o básico para su preparación, siendo el caso de las sílices SBA-15 y MCM-41, lo cual se traduce en ahorros técnicos y energéticos [32]. En comparación con las sílices SBA-15 y MCM-41, en la síntesis de COK-12 se utiliza el silicato de sodio en lugar de alcóxido de silicio, un precursor más económico. Adicionalmente, de forma similar a otros sistemas silíceos, la

funcionalización de la COK-12 con compuestos orgánicos es factible, lo que incrementa su potencial de aplicación.

En la síntesis típica de COK-12 con Pluronic P-123 se utiliza una solución buffer de ácido cítrico/citrato de sodio que tiene un pH entre 4 – 6, la cual regula el pH de la reacción al ser añadida la solución fuertemente básica (pH=12) de silicato de sodio que es usada como precursor de la sílice [31]. Es así como la generación de esta clase de sílice mesoporosa se obtiene a partir de un precursor más económico, además de que requiere de condiciones de reacción simples y mucho menos agresivas. La sílice mesoporosa COK-12 obtenida a partir de este procedimiento presenta una estructura bidimensional altamente ordenada con una simetría hexagonal con tamaño de poro definido y elevado volumen de poro. La uniformidad de los mesoporos y de sus paredes es atractivo para una variedad de aplicaciones incluyendo catálisis, formulaciones farmacéuticas, microelectrónica y en adsorción y separación de gases. Este material se genera mediante un proceso de montaje supramolecular de las moléculas de silicato con el surfactante de forma similar a lo reportado para las sílices comunes [93]. En la Figura 11 se presentan las etapas que conllevan a la síntesis de la COK-12 reportadas en la literatura donde se puede observar la formación de micelas de Pluronic P-123 y su eliminación por medio de la calcinación.

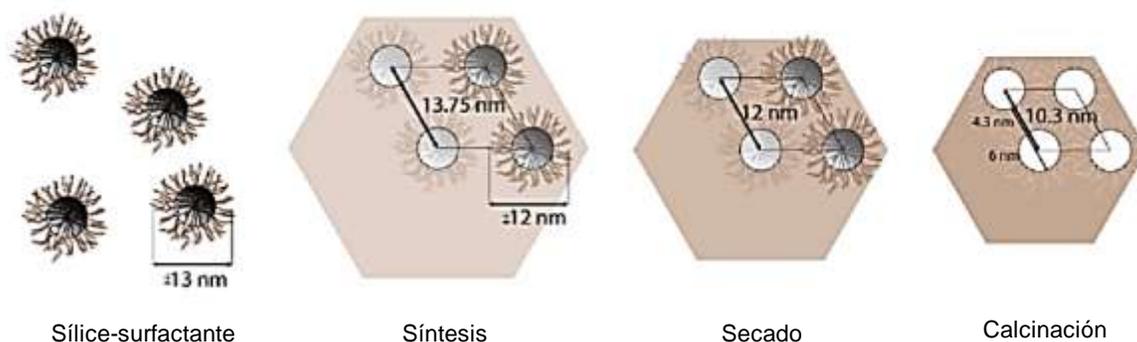


Figura 11. Síntesis de COK-12 con Pluronic P-123 [93]

El mecanismo de síntesis de la COK-12 propuesto por Kerkhofs y col. [93] sugiere que en el medio fuertemente básico de la solución de silicato de sodio existen especies disociadas de ácido ortosilícico $\text{SiO}_2(\text{OH})_2$. Con la adición de la solución buffer, los aniones silicato son protonados y neutralizados a moléculas de ácido ortosilícico el cual reacciona rápidamente formando oligómeros de silicato. La interacción entre los oligómeros de silicato y el POE del surfactante Pluronic P-123 resulta en la polimerización y formación de la cubierta de sílice alrededor de las micelas de surfactante que se ordenan en forma hexagonal. Finalmente, la eliminación del surfactante por medio de la calcinación deja los poros vacíos [94].

Al respecto, son muy pocos los estudios reportados que abordan el uso de este tipo de sílice en el área de separación de gases. Khan y col. [17] estudiaron por primera vez la sílice COK-12 como relleno en membranas de poliimida. Los resultados obtenidos mediante SEM y DSC mostraron una buena adhesión entre el polímero y el relleno y una dispersión homogénea en toda la matriz polimérica. Los valores de permeabilidad alcanzados fueron mayores comparados con la membrana puramente polimérica.

Ghadimi y col. [95] prepararon membranas de matriz mixta mediante la incorporación de SiO_2 en la matriz Pebax-1657. Los resultados mostraron que la permeabilidad al CO_2 se favoreció a medida que aumentó la concentración de partículas en la matriz polimérica.

Se han publicado otros artículos sobre el transporte de gases a través de membranas de matriz mixta a base de otros materiales silíceos, donde se reporta una mejora sustancial en la permeabilidad; sin embargo, no existen mejoras significativas en la selectividad de las membranas. Una alternativa ha sido incrementar la interacción entre el relleno y el gas penetrante mediante la funcionalización de los materiales mesoporosos, mejorando de manera simultánea la permeabilidad y la selectividad de la membrana [34, 90, 96].

1.7.2. Funcionalización de sílices mesoporosas

Los materiales mesoestructurados presentan diversas características como elevada porosidad, ordenamiento mesoscópico y gran estabilidad térmica, hidrotérmica y mecánica. Sin embargo, no proporcionan sitios de fuerte adsorción para interactuar fuertemente con el CO₂ debido al hecho de que los grupos hidroxilo residuales en las superficies de sílice no inducen fuertes interacciones con el CO₂. La modificación de la sílice mesoporosa con grupos funcionales es un área interesante para cambiar las propiedades y, por lo tanto, para aumentar las interacciones gas-adsorbente [97]. Existen numerosos estudios sobre sílice modificada con aminosilanos debido a sus aplicaciones en varias áreas de investigación [98, 99, 100]. Debido al impedimento estérico de la sílice microporosa, es difícil modificar la pared de microporos con aminosilano. Por lo tanto, los materiales silíceos mesoporosos ordenados son muy adecuados para la modificación de la superficie debido a sus poros grandes y uniformes [101]. Además, la alta densidad del grupo silanol en las paredes de poros de la sílice mesoporosa es beneficiosa para la introducción de grupos funcionales como los grupos amino [102]. Los componentes inorgánicos proporcionan estabilidad mecánica, térmica y estructural, mientras que los orgánicos dan flexibilidad a la red y pueden además modificar el comportamiento del material. La funcionalización con aminosilanos emerge como una estrategia efectiva para mejorar la capacidad de adsorción de CO₂ de las sílices mesoporosas, así como la compatibilidad interfacial de las fases orgánicas e inorgánicas, lo que lleva a su mejor dispersión en la matriz polimérica [89]. Este enfoque ofrece nuevas oportunidades para el desarrollo de materiales adsorbentes avanzados con aplicaciones potenciales en la captura y almacenamiento de CO₂.

Existen muchos estudios sobre la funcionalización de las sílices mesoporosas ordenadas que utilizan grupos amina con el propósito de mejorar la adsorción y separación de CO₂. Se ha demostrado que la funcionalización mejora la capacidad de adsorción de CO₂ de las sílices mesoporosas [34, 103]. Las investigaciones realizadas por Sakamoto y col. [104] evidenciaron que las membranas de sílice mesoporosas modificadas con aminosilanos mejoraron significativamente la

permeabilidad y selectividad al CO₂. En la misma línea de investigación, Xu y col. [35] informaron que la capacidad de adsorción de CO₂ de la MCM-41 modificada con amina era mucho más alta que la MCM-41 pura.

Hasta el momento, se han utilizado diversos agentes aminosilanos para modificar diferentes nanopartículas para la fabricación de MMM aptas para la separación de CO₂. Algunos estudios han investigado la modificación de las partículas con aminas, incorporándolas en diferentes matrices de Pebax. Los estudios realizados por Isanejad y col. [105] mostraron que la adición de 15% en peso de nanopartículas de sílice funcionalizada con amina mejoró la permeabilidad del CO₂ y la selectividad de CO₂/CH₄.

1.7.2.2. Métodos de funcionalización

Existen diferentes métodos para la incorporación de los grupos funcionales orgánicos en la superficie de estos materiales, entre los que destacan el injerto, la co-condensación y la impregnación.

El injerto se basa en modificar las paredes del material con moléculas precursoras de grupos funcionales orgánicos, mediante enlaces covalentes entre éstos y el grupo silanol de las paredes de los poros. El método de injerto más común es mediante sililación [106]. En la Figura 12 se presenta el proceso de injerto de organosilanos en un soporte mesoporoso.

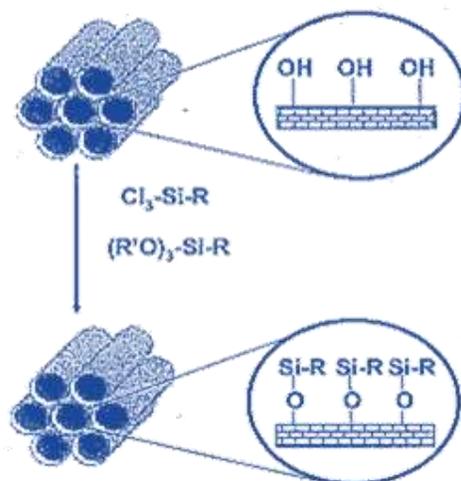


Figura 12. Anclaje de compuesto organosilano sobre un material silíceo mesoporoso [106]

La co-condensación se basa en la condensación conjunta de las especies precursoras orgánicas y los precursores silíceos. La principal ventaja de este método es que no se necesitan tratamientos posteriores y que la distribución de los grupos orgánicos incorporados es más homogénea a lo largo de la superficie de los poros [106]. En la Figura 13 se esquematiza el procedimiento de funcionalización mediante co-condensación.

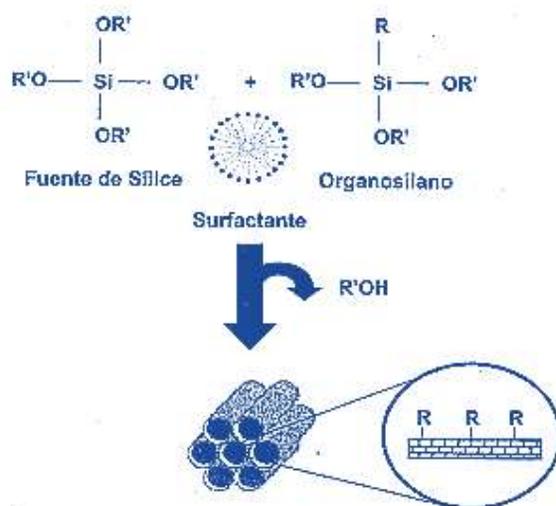


Figura 13. Funcionalización mediante co-condensación [106]

En la impregnación, las especies orgánicas se depositan en las paredes de los poros, mediante interacciones físicas y no mediante enlaces químicos como en los métodos anteriores. Este método se puede realizar de dos maneras diferentes: impregnación a humedad incipiente, donde se introduce un volumen de especies orgánicas igual al volumen de los poros, e impregnación con exceso de disolución, donde el volumen de la disolución de la especie orgánica es mayor al volumen de los poros [106].

En este trabajo se estudiaron membranas compuestas poliméricas y MMM, a partir de la síntesis de copolímeros de PEBA, modulando la longitud de los bloques de poliéter, e introduciendo sílice COK-12 funcionalizada con aminosilano, las cuales hasta nuestro conocimiento no se encuentran reportadas en la literatura. Por tanto, se pretende aportar información relevante al progreso de materiales para separación de CO₂ presente en flujos de gases de interés industrial tales como el gas natural, y que incluso pueda extender su aplicación al estudio de sistemas para captura del CO₂ de postcombustión emitido por fuentes estacionarias como las termoeléctricas.

HIPÓTESIS

Mediante la modulación de la longitud del segmento es posible sintetizar copolímeros en bloque de poliéter y poliamida en composición definida, que al mezclarse con una poliéteramida comercial permitirán la formación de membranas planas con propiedades de permeación y separación selectiva de los gases CO₂/CH₄. La incorporación de materiales mesoporosos de tipo sílice COK-12 funcionalizada con grupos amino beneficiará las propiedades de permeación de CO₂ de las membranas basadas en las mezclas de copolímeros de PEBA y se propiciará un mejor desempeño gracias a la presencia de funcionalidades afines al CO₂ en el sistema polimérico-inorgánico, con lo que se logrará un aumento en la separación selectiva de dicho gas en presencia de CH₄.

OBJETIVOS

Objetivo general:

Desarrollar sistemas de mezclas de copolímeros de poliéteramida en bloque y con la adición de sílice mesoporosa COK-12 funcionalizada para estudiar su capacidad de desempeño como membranas para separar CO₂ en mezcla de gases CO₂/CH₄.

Objetivos específicos:

1. Sintetizar y caracterizar copolímeros en bloque de poliéteramida con segmentos de POE de diferente peso molecular (8,000 y 4000 g/mol) y Ny6 en dos composiciones (POE:Ny6, 60:40 y 80:20 % en peso).
2. Estudiar la preparación de membranas a partir de mezclas de los copolímeros de poliéteramida sintetizados con poliéteramida comercial.
3. Sintetizar y caracterizar la sílice mesoporosa COK-12 funcionalizada con un aminosilano.
4. Estudiar la preparación de membranas de matriz mixta a partir de la mezcla de copolímeros de poliéteramida seleccionada y la adición de la sílice COK-12 funcionalizada.
5. Evaluar las propiedades de transporte de mezcla de gases CO₂/CH₄ de las membranas poliméricas y de la membrana de matriz mixta seleccionada.

CAPÍTULO II

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.5. Materiales

Los reactivos utilizados en la síntesis de copolímeros de Ny6-POE fueron Nylon 6 (Ny6), ácido adípico (AA), polióxido de etileno (POE) de diferente peso molecular ($M_w = 8000$ y 4000 g/mol), el antioxidante Irganox 1010 y el catalizador tetrabutóxido de titanio (97%), todos adquiridos en *Sigma-Aldrich*. El gas nitrógeno fue adquirido en *INFRA*. Los disolventes utilizados en esta etapa fueron etanol y ácido fórmico ($\geq 88\%$) suministrado por *Fermont*.

En las pruebas de solubilidad de los copolímeros de Ny6-POE se utilizaron como disolventes etanol (96%) adquirido en *CTR*, n-butanol ($\geq 99.4\%$) y n-propanol (99.7%) de *Sigma-Aldrich* y ácido fórmico ($\geq 88\%$) de *Fermont*.

Para el soporte polimérico se utilizó polisulfona (PSU) Udel® P-1700 adquirida en *Solvay* y como disolventes 1-metil-2-pirrolidona (NMP) y N,N-dimetilformamida (DMF), suministrados por *Sigma-Aldrich* y agua desionizada obtenida de un sistema de cuatro columnas de intercambio iónico *Cole-Parmer Instruments*.

Para la obtención de la sílice COK-12 funcionalizada se utilizaron como reactivos silicato de sodio, Pluronic P-123 (poli(etilenglicol)-poli(propilenglicol)-poli(etilenglicol) ($M_n=5800$ g/mol), ácido cítrico monohidratado, citrato de sodio tribásico di-hidratado y el organosilano 3-(aminopropil) trimetoxisilano (APTMS), todos adquiridos en *Sigma-Aldrich*. Los disolventes utilizados fueron agua desionizada, tolueno (*Quantika*) e isopropanol (*Sigma-Aldrich*).

En la preparación de las mezclas se utilizó la poliéteramida comercial Pebax 2533 de *Arkema*, compuesta por Nylon 12 (20% en peso) y polióxido de tetrametileno (80% en peso). Los pesos moleculares de los bloques de Nylon 12 y POTM que se encuentran reportados son alrededor de 530 g/mol y 2000 g/mol, respectivamente [54].

Los reactivos utilizados en la preparación de las muestras para las diferentes técnicas analíticas fueron trifluoroacético anhídrido ($\geq 99\%$), tetrahidrofurano grado HPLC ($\geq 99.5\%$) y tolueno deuterado, todos de *Sigma-Aldrich* y ácido fórmico de *Fermont*.

En los ensayos de permeación se utilizó una mezcla de gases de CO_2/CH_4 con una concentración de CO_2 de 5% molar y Helio (99.999%) como gas de arrastre, ambos suministrado por *INFRA*.

2.6. Metodología experimental

La metodología experimental se encuentra dividida en seis etapas como se muestra en el esquema de la Figura 14. En la primera etapa se llevó a cabo la funcionalización del Ny6 con el ácido adípico con el objetivo de obtener un Ny6 dicarboxílico, así como la caracterización de las propiedades físico-química y térmicas. En la etapa 2 se realizó la síntesis de los copolímeros de Ny6 dicarboxílico con POE de diferente peso molecular y también se caracterizaron de acuerdo a sus propiedades físico-química y térmicas. La etapa 3 consiste en la obtención y caracterización de mezclas de copolímeros de Ny6-POE con Pebax para la preparación de las membranas compuestas. En la etapa 4 se prepararon los soportes de PSU y se elaboraron las membranas compuestas de película delgada de PEBA y se realizaron los ensayos de permeabilidad en una mezcla de gases de CO_2/CH_4 . En la etapa 5 se procedió a la obtención y caracterización físico-química y térmica de la sílice COK-12 funcionalizada con APTMS. Por último, en la etapa 6 se elaboraron y caracterizaron las membranas de matriz mixta de película delgada a partir de PEBA y sílice COK-12 funcionalizada y se evaluó el desempeño mediante los ensayos de permeabilidad en una mezcla de gases de CO_2/CH_4 .

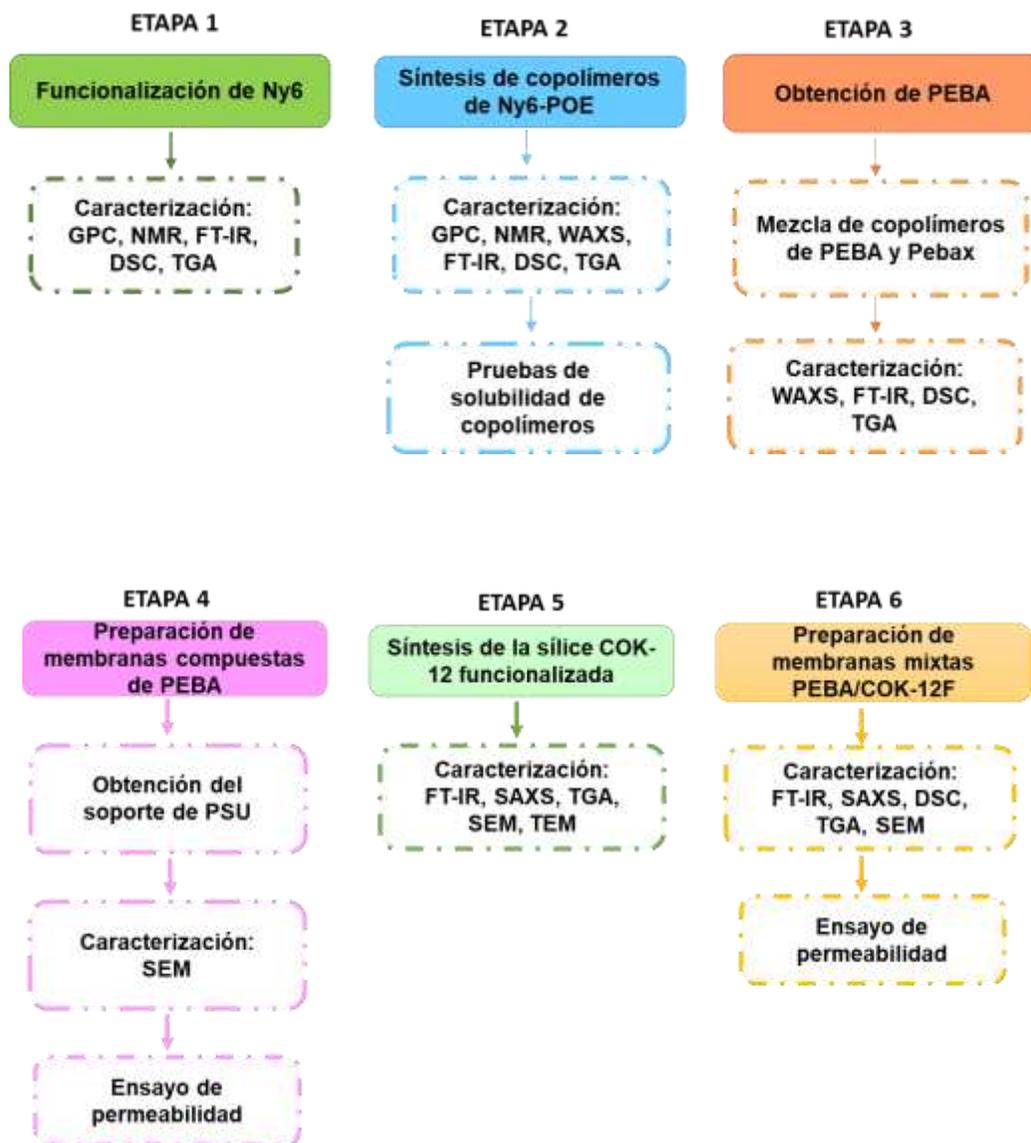


Figura 14. Etapas generales de la metodología experimental

2.6.1. Síntesis de copolímeros de Ny6-POE

Los copolímeros de Ny6-POE se sintetizaron mediante condensación en masa, siguiendo una metodología similar a la de Peyravi y col. [107], la cual incluye primeramente la funcionalización del Ny6 mediante una reacción con el ácido adípico (Ny6AA) para obtener grupos ácidos carboxílicos terminales y posteriormente la copolimerización con el POE.

2.6.1.2. Funcionalización del Ny6

En un matraz bola de 3 bocas de 250 mL equipado con un agitador mecánico y atmósfera inerte de nitrógeno, se agregaron el ácido adípico en polvo y los pellets de Ny6 previamente secados a 80 °C durante 24 h. La reacción de condensación se llevó a cabo en un baño de aceite a 245 ± 5 °C, 200 rpm durante 2 h (Figura 15). El contenido de ácido adípico varió entre 0.5, 5, 15 y 40% en peso con respecto al Ny6 para así obtener la poliamida funcionalizada con el peso molecular deseado para llevar a cabo la copolimerización posterior con el POE en relación estequiométrica. El producto obtenido se disolvió en ácido fórmico durante 24 h y se recristalizó en etanol para remover el ácido adípico que no reaccionó. Posteriormente se filtró y se realizaron tres lavados con etanol. Finalmente, el secado se llevó a cabo en una estufa al vacío a 60 °C durante 24 h.

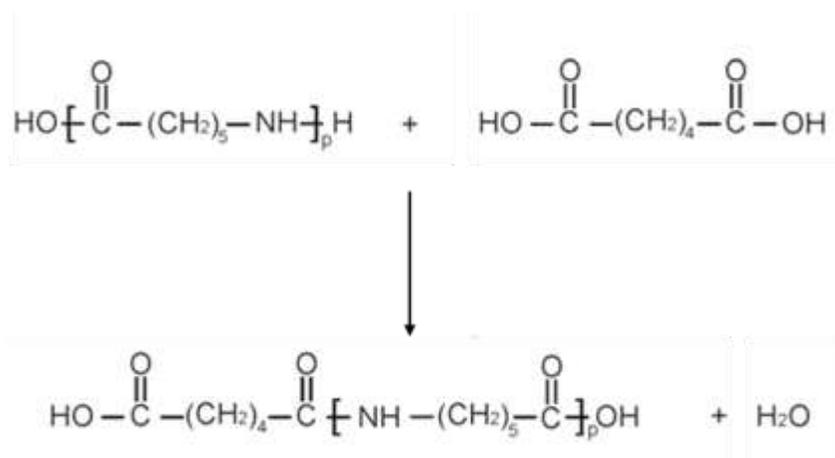


Figura 15. Esquema general de la reacción de funcionalización del Ny6

2.6.1.3. Copolimerización de Ny6AA-POE

Los copolímeros de Ny6AA-POE fueron sintetizados a partir del Ny6 funcionalizado (Ny6AA) y POE de diferente peso molecular (8000 y 4000 g/mol), en relaciones teóricas de poliamida/poliéter de 40/60 y 20/80 % en peso. En un matraz bola de 3 bocas de 250 mL equipado con un agitador mecánico y atmósfera inerte de nitrógeno, se agregó el Ny6AA y el POE, ambos en forma de polvo, el catalizador tetrabutóxido de titanio (3 mmol/kg) y el antioxidante Irganox 1010 (0.1% basado en

la cantidad total de los reactantes). La reacción de condensación se llevó a cabo en un baño de aceite a 245 ± 5 °C a 200 rpm durante 2 h. Posteriormente, se aplicó vacío durante 3 h para remover el agua producida durante la reacción. La masa obtenida se disolvió en ácido fórmico para luego ser precipitada en etanol para su purificación. Posteriormente, se filtró y se realizaron 3 lavados con etanol. Finalmente, se secó en una estufa de vacío a 60 °C durante la noche, obteniendo el copolímero de Ny6AA-POE, cuya reacción se representa en la Figura 16.

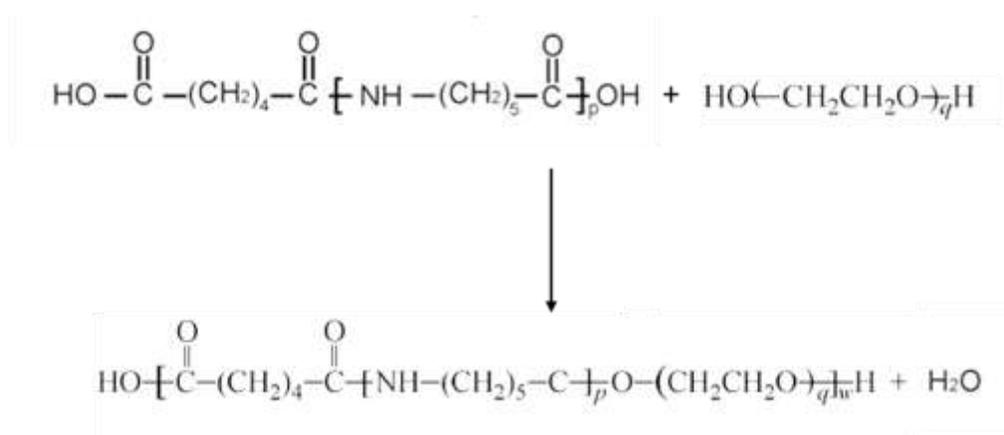


Figura 16. Esquema general de la síntesis de los copolímeros de Ny6AA-POE

En la Tabla 3 se resumen las relaciones de composición y la respectiva nomenclatura de los copolímeros de Ny6AA-POE sintetizados.

Tabla 3. Composición teórica de los copolímeros de Ny6AA-POE

Copolímero	Ny6AA (% en peso)	POE (% en peso)
40Ny6AA1-60POE8000	40	60
40Ny6AA2-60POE4000	40	60
20Ny6AA3-80POE8000	20	80
20Ny6AA4-80POE4000	20	80

2.6.1.4. Pruebas de solubilidad

Para las pruebas de solubilidad se prepararon soluciones al 10% (p/v) en etanol, y en mezclas de n-propanol/n-butanol (3:1 v/v) y ácido fórmico/n-propanol (3:2 v/v) bajo agitación magnética a temperatura ambiente (20 – 25 °C) y a reflujo durante 12 h. Estos disolventes fueron seleccionados de acuerdo a lo reportado en la literatura [20, 108, 109].

2.6.2. Preparación de las mezclas de Ny6AA-POE y Pebax

Se prepararon mezclas del copolímero de Ny6AA-POE con Pebax 2533 con una relación en peso de 80:20%, respectivamente. Las soluciones se prepararon en el solvente adecuado previamente filtrado con filtro de jeringa de tamaño de poro de 0.2 μm . Las mezclas se mantuvieron en agitación magnética a temperatura ambiente (20 – 25 °C) durante 24 h. En la Tabla 4 se resumen las relaciones de composición y la nomenclatura asignada para dichas mezclas.

Tabla 4. Composición de las mezclas de PEBA

Membrana	Copolímero:Pebax	Relación (% en peso)
PEBA 1	40Ny6AA1-60POE8000:Pebax	80:20
PEBA 2	40Ny6AA2-60POE4000:Pebax	80:20
PEBA 3	20Ny6AA3-80POE8000:Pebax	80:20
PEBA 4	20Ny6AA4-80POE4000:Pebax	80:20

2.6.3. Preparación de las membranas compuestas de PEBA

2.6.3.2. Preparación del soporte poroso de polisulfona

El soporte poroso de PSU se obtuvo mediante la técnica de inversión de fase (Figura 17). Se preparó una solución al 18% (p/v) del polímero en el disolvente previamente filtrado con filtro de jeringa de tamaño de poro de 0.2 μm . Se utilizaron dos disolventes: 1-metil-2-pirrolidona y N,N-dimetilformamida. La solución se mantuvo en agitación magnética a temperatura ambiente (20 – 25 °C) durante 12 h. La eliminación de las burbujas de aire atrapadas en la solución polimérica se llevó a cabo mediante ultrasonido durante 1 h. Un volumen de 3 mL de la solución polimérica se vertió sobre una placa de vidrio y mediante la técnica *Doctor Blade* se realizó el depósito de la película de forma manual con un aplicador de película BYK-Gardner cuyo ancho de cuchilla es de 10 cm. Los tornillos micrométricos del aplicador se ajustaron al espesor deseado de la película (50 – 100 μm). Inmediatamente después del depósito de la película, la placa se sumergió en un baño de coagulación de agua desionizada a 25°C durante 10 min, donde se produjo la inversión de fase. Luego, los soportes se transfirieron a otro baño de agua desionizada donde permanecieron durante la noche. Los soportes se secaron a 80°C durante 24 h.

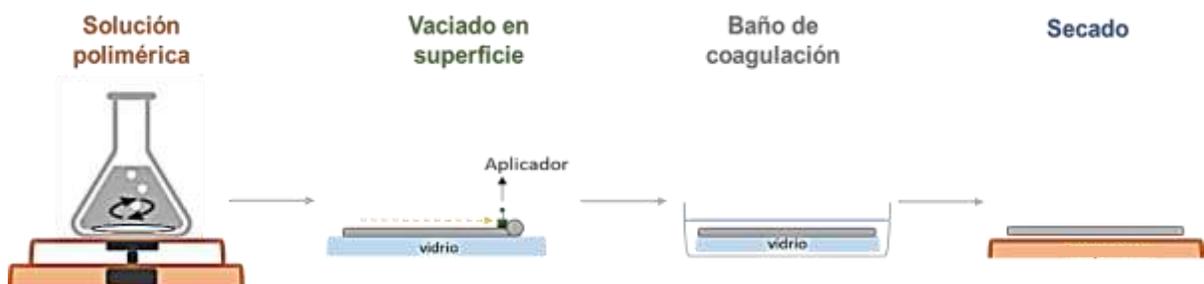


Figura 17. Preparación del soporte de PSU mediante inversión de fases

2.6.3.3. Preparación de las membranas compuestas

Las membranas compuestas de PEBA se obtuvieron mediante la técnica de vaciado en placa como se muestra en la Figura 18. Las soluciones poliméricas se prepararon a una concentración de 7% (p/v) en etanol previamente filtrado con filtro de jeringa de tamaño de poro de 0.2 μm . Las soluciones se mantuvieron en agitación magnética a temperatura ambiente (20 – 25 °C) durante 24 h y la eliminación de las burbujas de aire se llevó a cabo mediante ultrasonido durante 1 h. Un volumen de 3 mL se vació sobre el soporte de PSU de 5 cm de diámetro. Para la evaporación controlada del disolvente se cubrió la membrana con una tapa de vidrio y se colocó sobre una parrilla de calentamiento a 35 °C durante 12 h. Posteriormente, se secó en una estufa a 60 °C durante 24 h para eliminar remanentes del disolvente. Bajo las mismas condiciones de preparación se obtuvieron membranas compuestas con espesor homogéneo de aproximadamente 40 μm , las cuales fueron empleadas en los estudios de permeación de la mezcla de gases.



Figura 18. Preparación de la membrana compuesta de PEBA mediante vaciado en placa

2.6.4. Obtención de la sílice COK-12 funcionalizada

2.6.4.2. Síntesis de la sílice COK-12

La síntesis de la sílice mesoporosa COK-12 se realizó acorde a la metodología reportada por Jammaer y col. [31]. Se disolvió 1 g del surfactante Pluronic P-123 en 23 g de agua desionizada. A esta solución, se adicionó 0.921 g de ácido cítrico y

0.635 g de citrato de sodio. La mezcla se mantuvo en agitación hasta la completa disolución. Al mismo tiempo, se preparó una solución con 2.6 g de silicato de sodio en 7.5 g de agua desionizada, la cual se adicionó a la solución de Pluronic P-123/citrato de sodio/ácido cítrico. La mezcla se agitó por 5 minutos en un agitador magnético y se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 h. El material formado se filtró a vacío y se lavó con abundante agua desionizada. La muestra se secó a temperatura ambiente toda la noche para luego secarla en una estufa durante 24 h a una temperatura de 80 °C y vacío para eliminar por completo los remanentes de agua. Para eliminar el surfactante, la sílice se calcinó en una mufla a 540 °C durante 9 h a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min.

2.6.4.3. Funcionalización de la sílice COK-12

Las partículas de sílice COK-12 se funcionalizaron mediante injerto con 3-(aminopropil) trimetoxisilano, tal como se representa en la Figura 19. En un matraz bola se colocó el organosilano disuelto en 10 mL de tolueno seco a una concentración de 0.1 M. Posteriormente, se adicionó 0.5 g de la sílice COK-12 calcinada y previamente secada a 80 °C por 24 h. La mezcla se colocó a reflujo por 3 h. Al término, la sílice se lavó con tolueno e isopropanol para eliminar el exceso de organosilano sin reaccionar. Finalmente, la sílice COK-12F se secó a vacío a 80 °C durante 24 h.

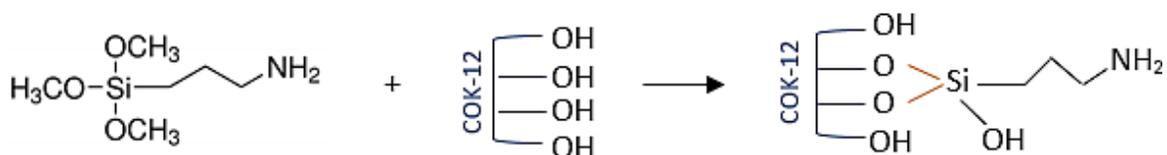


Figura 19. Esquema de la funcionalización de la sílice COK-12

2.6.5. Preparación de las membranas mixtas de PEBA/COK-12F

Las membranas compuestas de matriz mixta se obtuvieron mediante la técnica de vaciado en placa como se muestra en la Figura 20. A la solución polimérica se añadió 5% en peso (con respecto al peso total del polímero) de sílice COK-12 funcionalizada (COK-12F). La mezcla se dispersó mediante ciclos de agitación magnética (1 h), baño de ultrasonido (1 h) y procesador ultrasónico (15 min) para luego vaciarse sobre el soporte de PSU. Para la evaporación controlada del disolvente se cubrió la membrana con una tapa de vidrio y se colocó sobre una parrilla de calentamiento a 35 °C durante 12 h. Posteriormente, se secó a 60 °C durante 24 h para eliminar remanentes del disolvente. La nomenclatura PEBA/COK-12F fue utilizada para identificarla.



Figura 20. Preparación de la membrana de PEBA/COK-12F mediante vaciado en placa

2.6.6. Ensayos de permeación de gases

El ensayo de permeación de gases se realizó en un dispositivo de pruebas de permeabilidad para membranas. El equipo está conformado por una celda que cuenta con una zona de alta presión y una de baja presión. La zona de alta presión está conectada a una línea de alimentación de gas y la zona de baja presión cuenta con una línea de entrada de gas de arrastre (He) y una de salida del gas permeado. La membrana de película delgada se colocó entre ambas zonas con la cara del soporte hacia la zona de baja presión. Esta celda también cuenta con controladores de flujo y medidores de presión (Figura 21). La permeancia de cada uno de los

gases y la selectividad de la separación se calcularon a partir de los datos de concentración obtenidos por el cromatógrafo de gases micro GC 490 al analizar la corriente de gas permeado. Las evaluaciones se realizaron con una mezcla de gases de CO₂/CH₄ con un 5% de concentración de CO₂, a una temperatura de 25 °C y 50 psi. La permeancia (Q) y la selectividad (α) fueron calculadas a partir de los datos de concentración obtenidos de los análisis por cromatografía de gases, utilizando las ecuaciones 4 y 5, respectivamente (sección 1.4.3).



Figura 21. Fotografía del dispositivo para ensayos de permeación de gases

2.7. Técnicas de caracterización

2.7.1. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

La estructura química de los copolímeros de Ny6AA-POE y sus precursores fueron analizadas por RMN de protón en un espectrómetro JEOL a temperatura ambiente y a una frecuencia de 400 MHz. Para las muestras que contenían Ny6 se utilizó como disolvente ácido fórmico y un capilar externo de tolueno deuterado. Para el POE se utilizó como disolvente agua deuterada. A partir de la integración de las señales correspondientes a los protones metilénicos (CH₂O) de la unidad repetitiva

de POE y los protones metilénicos (CH₂CO) en posición α al carbonilo del grupo amida de la unidad repetitiva de Ny6 se determinó la composición de la fracción de POE mediante la ecuación 6 [110].

$$POE (\% \text{ en peso}) = \frac{44 \left(\frac{I_{CH_2O}}{4} \right)}{44 \left(\frac{I_{CH_2O}}{4} \right) + 113 \left(\frac{I_{CH_2CO}}{2} \right)} \quad (\text{ecuación 6})$$

Donde 44 y 113 corresponde al peso molecular de la unidad repetitiva de POE y el Ny6, respectivamente.

2.7.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La identificación de los grupos funcionales de los copolímeros de Ny6AA-POE y sus precursores, las mezclas de copolímeros, la sílice COK-12 y la membrana de matriz mixta se llevó a cabo mediante FT-IR en un espectrofotómetro Magna Nicolet 550 (Middleton, WI) con accesorio de ATR (reflexión total atenuada) en un intervalo de frecuencia de 4000 a 500 cm⁻¹.

2.7.3. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

El peso molecular promedio de los copolímeros de Ny6AA-POE y sus precursores fue determinado mediante la técnica de GPC en un equipo marca Agilent modelo PL-GPC50 con sistema integrado, con estándares de poliestireno y detector de índice de refracción. Las muestras se prepararon a una concentración de 1 mg/mL en tetrahidrofurano y anhídrido trifluoroacético (200 μL) y se filtraron a través de un filtro para jeringa de tamaño de poro de 0.2 μm.

2.7.4. Difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD)

La difracción de rayos X de ángulo amplio se utilizó para la identificación de las fases presentes en las muestras poliméricas, así como para la determinación del

grado de cristalinidad. El equipo utilizado fue el difractómetro Rigaku Ultima IV, con un rango de barrido de 5 a 50° en la escala de 2θ , con una velocidad de barrido de 0.02°/s, con una radiación de $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda de 1.54 Å, las condiciones de operación fueron de 44 mA y 40 kV. A partir de los difractogramas obtenidos se estimó el grado de cristalinidad (X_c), haciendo uso del software *WinPLOT*. Se delimitó el inicio y el final de cada uno de los picos cristalinos capturando solo el área cristalina. El software ajusta una línea base para los picos, lo cual ayuda a excluir la contribución de la señal amorfa en los cálculos de las áreas cristalinas. Una vez seleccionadas las áreas de los picos cristalinos y del área amorfa, se utiliza la función de integración para calcular la superficie bajo estas zonas. El software determina el área total de los picos cristalinos (suma de los picos individuales) y el área de la señal amorfa y a partir de la ecuación 7 estima el grado de cristalinidad de la muestra.

$$X_c(\%) = \left(1 - \frac{a}{s}\right) \cdot 100 \quad (\text{ecuación 7})$$

Donde a es el área integrada de la fase amorfa y s corresponde al área total integrada del difractograma.

La distancia interplanar se determinó a partir de la ley de Bragg mediante la ecuación 8:

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (\text{ecuación 8})$$

Donde d es la distancia entre los planos de la red cristalina, n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

2.7.5. Difracción de rayos X de ángulo bajo (SAXS)

La difracción de rayos X de ángulo bajo se utilizó para la identificación de las fases cristalinas en las muestras de sílice COK-12. El equipo utilizado fue el difractómetro Anton Paar MC2 operado a 50 mA y 40 kV, con un rango de barrido de 0.2 a 5° de 2θ y una radiación de $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda de 1.54 Å. La distancia interplanar (d) se determinó a partir de la ley de Bragg mediante la ecuación 8 descrita anteriormente.

2.7.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las mediciones de las transiciones térmicas de los copolímeros de Ny6AA-POE y sus precursores, las mezclas de copolímeros, la sílice COK-12 y la membrana de matriz mixta se realizaron en el calorímetro DSC 2920 de TA Instruments. A cada muestra (~5 mg) se le realizó un primer calentamiento con la finalidad de eliminar el historial térmico, seguido de un enfriamiento y un segundo calentamiento, a una velocidad de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno.

2.7.7. Análisis termogravimétrico (TGA)

La técnica de TGA se utilizó para determinar el comportamiento térmico de los copolímeros de Ny6AA-POE y sus precursores, las mezclas de copolímeros, la sílice COK-12 y la membrana de matriz mixta. Las muestras (15 – 20 mg) se analizaron en un analizador termogravimétrico TA Instruments Q500 bajo flujo de nitrógeno de 60 mL/min a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un intervalo de temperatura de 50 a 600 °C.

2.7.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido fue empleada en la caracterización morfológica de los soportes de polisulfona, las membranas compuestas poliméricas y de matriz mixta. Las micrografías fueron obtenidas en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo TOPCON SM-510. Para el caso de las membranas

se recortó un trozo y se colocó en nitrógeno líquido para fracturarla, y posteriormente observar al microscopio la sección transversal, así como la superficie. La sílice COK-12 se analizó en polvo recubierta con oro-paladio.

2.7.9. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las partículas de sílice COK-12 sin funcionalizar y COK-12F funcionalizada fueron analizadas en un microscopio de emisión de campo FEI modelo TITAN 80-300. La preparación de las muestras consistió en la dispersión mediante ultrasonido de la sílice en etanol para después colocar una gota en una rejilla de cobre con una película de carbono. El disolvente se dejó evaporar a temperatura ambiente.

2.7.10. Adsorción-desorción de nitrógeno

La adsorción-desorción de gases es una técnica que permite determinar diferentes propiedades texturales de la sílice COK-12 como son el área superficial y el volumen y la distribución de tamaño de poros. Para determinar estos parámetros se realizan medidas de adsorción de un gas como el N₂, las cuales consisten en conocer los moles de gases adsorbidos en una cantidad determinada de sílice. Para ello, se hace pasar una corriente de gas a través de la muestra sólida, previamente desgasificada, haciendo un barrido de presiones a una temperatura constante, obteniendo de esta forma la isoterma de adsorción, es decir, la cantidad de gas adsorbida a cada presión relativa. Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se obtuvieron con un analizador automático de adsorción de gas Quantachrome ASiQwin. Las muestras se secaron a vacío a 120 °C previo al análisis. La distribución del tamaño de poro se calculó por el método DFT (Density Functional Theory).

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ETAPA 1: FUNCIONALIZACIÓN DE Ny6

El Ny6 es una poliamida que presenta como grupos terminales un grupo ácido carboxílico en un extremo de la cadena y un grupo amina primaria en el otro extremo. Con el objetivo de garantizar la formación del copolímero en bloque de poliéteramida es necesario que el Ny6 presente en ambos extremos de sus cadenas el grupo ácido carboxílico para que estén disponibles en la reacción de condensación (esterificación) con los grupos terminales hidroxilos del poliéter. De esta manera, la reacción de condensación entre el Nylon 6 y un diácido carboxílico como el ácido adípico, que actúa como un terminador de cadena, permite la obtención de una poliamida dicarboxilada en ambos extremos de cadena. En esta etapa se presentan los resultados obtenidos de la funcionalización del Ny6 con ácido adípico mediante diferentes técnicas analíticas para caracterizar las propiedades fisicoquímicas y determinar las propiedades térmicas.

3.1. Síntesis y caracterización del Ny6 funcionalizado

3.1.1. Análisis por cromatografía de permeación en gel

El Ny6 con grupos terminales ácido carboxílico (Ny6AA) se obtuvo a partir de la reacción de condensación (amidación) del grupo terminal amina primaria del Ny6 y el ácido adípico (AA). Durante la reacción de funcionalización, los grupos terminales amino ubicados en uno de los extremos de las cadenas de Ny6 se ven modificados, formando un enlace amida adicional. El peso molecular del Ny6 se ve afectado por reacciones de escisión de cadenas como ha sido reportado por diferentes autores, donde mencionan que las rupturas ocurren en los enlaces peptídicos (HN-C=O) intermedios en las cadenas de poliamida, o más probablemente en los enlaces alquílicos adyacentes al NH de la amida (HN-CH_2), los cuales son enlaces más

débiles [111]. Recientemente, Stiegelmaier y col. [112] reportaron más detalles del mecanismo de hidrólisis ácida en los enlaces peptídicos intermedios del Ny6, donde el agua presente en el medio de reacción, también compite con la reacción de funcionalización de los grupos terminales. Por otro lado, existe muy poca información reportada sobre el efecto de la cantidad de ácido adípico utilizado en la reacción de funcionalización del Ny 6, con respecto al peso molecular del Ny6AA obtenido [113]. De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo, fue posible encontrar la correlación entre la concentración de ácido adípico y el peso molecular del Ny6 funcionalizado, con la finalidad de obtener el Ny6AA adecuado para llevar a cabo las reacciones de copolimerización con el POE. En la Figura 22 se muestra la variación del peso molecular del Ny6, determinado por GPC con respecto a la concentración de ácido adípico. Al incrementar la concentración de ácido adípico desde 0.5 hasta 40% el peso molecular del Ny6 disminuyó de forma exponencial. El decremento del peso molecular en procesos de obtención de poliamidas con grupos terminales ácido carboxílico a partir de ácido adípico se encuentra reportado en la literatura [114]. Durante la reacción del Ny6 con el ácido adípico no solo ocurrió la funcionalización de los extremos de las cadenas de la poliamida sino también la degradación o escisión de cadenas reportada en trabajos previos [111, 112]. Se sugiere que debido a las condiciones experimentales de alta temperatura y la presencia de un medio ácido propiciado por el diácido carboxílico, la hidrólisis y rompimiento de enlaces C-N fue inducido, provocando la depolimerización y la reducción del peso molecular apreciado por GPC. Este resultado se favorece conforme se incrementa la cantidad de ácido adípico presente en el sistema. A partir del ajuste matemático de la tendencia observada se funcionalizó el Ny6 para obtener los Ny6AA con pesos moleculares acorde a la relación PA:PE adecuada para la síntesis de los copolímeros de Ny6AA-POE.

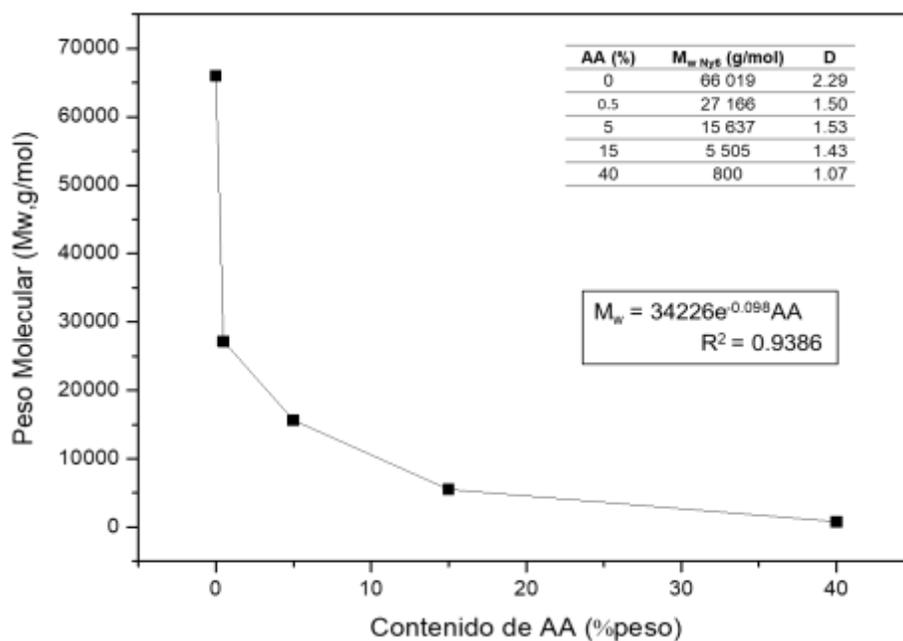


Figura 22. Dependencia del peso molecular del Ny6 y la concentración de ácido adípico

Los pesos moleculares de los Ny6AA funcionalizados con diferente concentración de ácido adípico se determinaron mediante GPC y se compararon con el Ny6. Los valores de peso molecular promedio en peso (M_w), peso molecular promedio en número (M_n) y su dispersidad (\bar{D}) se muestran en la Tabla 5. Se conoce que el ácido adípico es un regulador del peso molecular del Ny6 [115, 116] y conforme aumenta su concentración disminuye el peso molecular del Ny6 funcionalizado. La dispersidad del Ny6 después de la funcionalización sugiere una mayor homogeneidad en el tamaño de las cadenas poliméricas.

Tabla 5. Pesos moleculares promedio y dispersidad de Ny6AA obtenidos por GPC

	AA (% en peso)	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	Đ
Ny6	0	66019	28794	2.29
Ny6AA 1	21	4117	3100	1.33
Ny6AA 2	25	3139	2432	1.29
Ny6AA 3	31	1643	940	1.75
Ny6AA 4	35	1100	800	1.38

3.1.2. Análisis por resonancia magnética nuclear

En la Figura 23 se muestran los espectros obtenidos por RMN de protón de los Ny6AA y se comparan con el Ny6. Los cinco grupos metilenos de la unidad repetitiva del Ny6 se encuentran en los desplazamientos característicos de esta poliamida de acuerdo a lo reportado [110]. La señal ubicada a mayor frecuencia (*a*) corresponde a los protones del grupo metileno adyacente al grupo N – H de la amida. Los desplazamientos en 3.07 ppm (*d*) y 2.30 ppm (*e*) fueron asignados a los protones de los grupos metilenos en posición alfa y beta con respecto al grupo carbonilo de la amida. Los espectros de los Ny6AA son similares al del Ny6, lo cual es de esperar ya que los átomos de hidrógeno de los grupos metilenos de la cadena del ácido carboxílico terminal incorporado en la etapa de funcionalización (*d'* y *e'*) resuenan a una frecuencia similar a los átomos de hidrógeno de la posición *d* y *e* del Ny6. La única diferencia visible es que las señales de los metilenos se observan más finas en los espectros de los Ny6AA funcionalizados, probablemente debido al menor peso molecular de las especies, lo que induce a tiempos de relajación más cortos y homogéneos en los núcleos presentes, produciendo señales más finas.

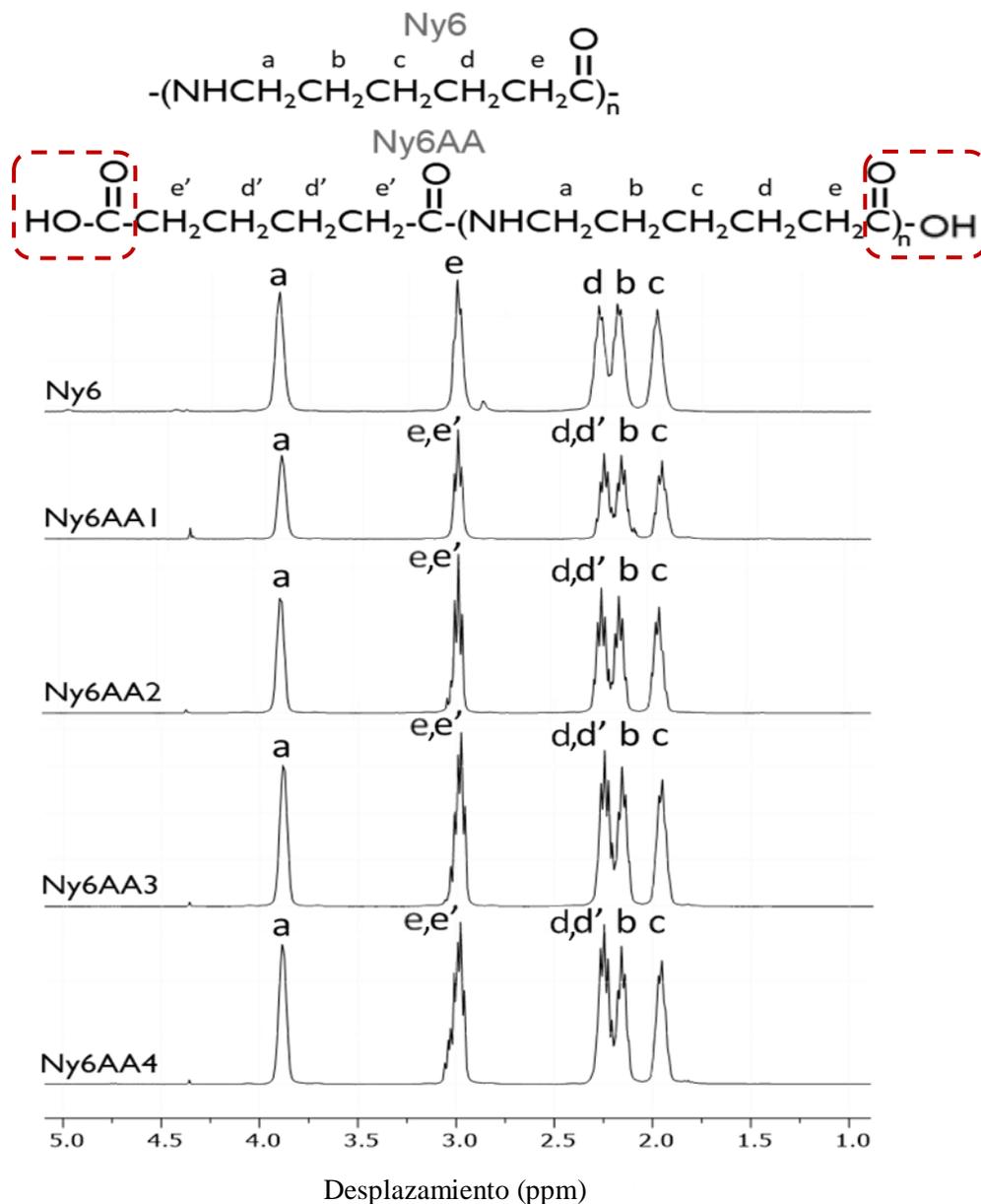


Figura 23. Espectros RMN- ^1H de Ny6 y de Ny6AA en ácido fórmico y capilar de tolueno-d

3.1.3. Análisis por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La presencia de grupos funcionales en la estructura de los Ny6AA se determinó mediante FT-IR. En la Figura 24 se comparan los espectros de FT-IR del Ny6 y de los Ny6AA. La banda de absorción a 3295 cm^{-1} es atribuida a la vibración de estiramiento del enlace N-H de la amida. Las dos bandas a 2934 y 2863 cm^{-1}

corresponden a la tensión simétrica y asimétrica, respectivamente del enlace C–H de la secuencia de metileno de la cadena. La banda a 3080 cm^{-1} corresponde al enlace intramolecular entre los grupos amida y carbonilo ($-\text{CONH}_2$). A 1634 cm^{-1} se observa la banda de absorción de la vibración de estiramiento del C=O de la amida. Las señales de absorción a 1259 cm^{-1} y 1537 cm^{-1} corresponden al acoplamiento de la vibración de estiramiento del enlace C–N y la vibración de flexión del enlace N–H de la amida, respectivamente. La banda de absorción a 688 cm^{-1} se atribuye a la vibración oscilante del enlace N–H. Estos resultados son consistentes con los reportados en la literatura para el Ny6 [117]. La intensidad de la banda de absorción a 1724 cm^{-1} corresponde a la absorción del enlace C=O, la cual incrementó después de la funcionalización, y es una evidencia de la presencia de este grupo funcional, acentuada por el incremento de grupos ácidos carboxílicos en los extremos de las cadenas poliméricas funcionalizadas con ácido adípico. En el Anexo 1 se presenta el espectro FT-IR del ácido adípico en comparativa con Ny6AA donde se demuestra que no hay remanentes del ácido en la muestra.

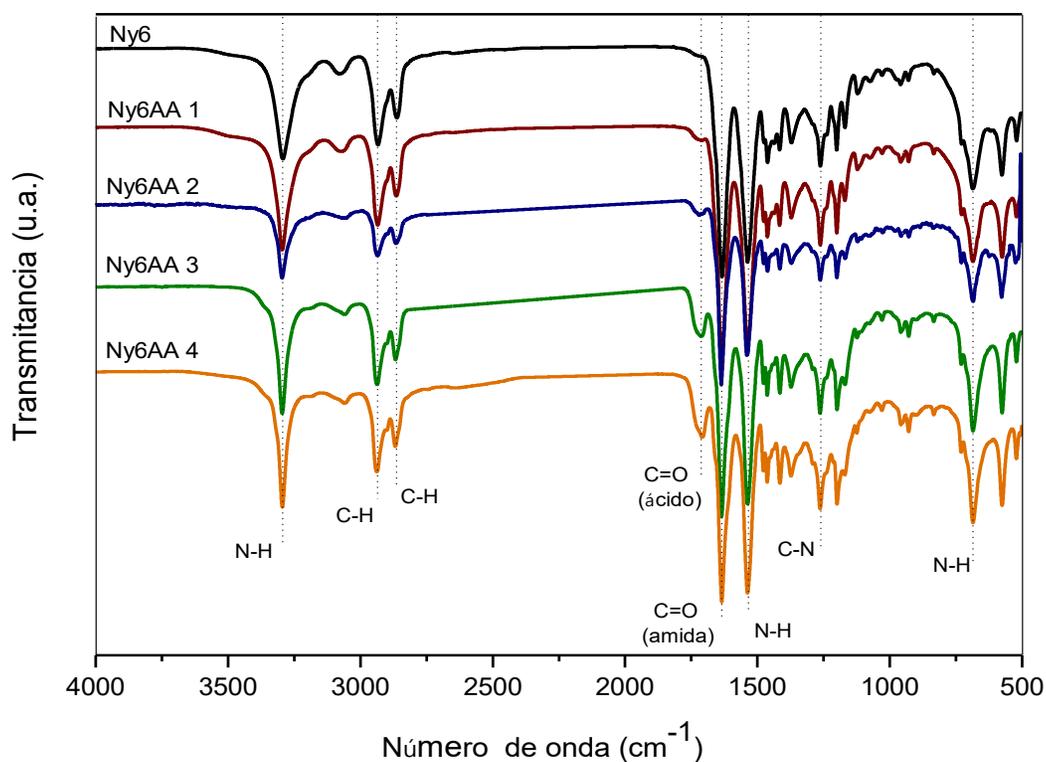


Figura 24. Espectros FT-IR del Ny6 y Ny6AA

3.1.4. Análisis por difracción de rayos X

El Nylon 6 es un polímero semicristalino, en donde el ordenamiento de las cadenas poliméricas está influenciado por los puentes de hidrógeno intra e intermoleculares que se generan entre los grupos amida presentes a lo largo de la estructura polimérica, desarrollando formas cristalinas estables conocidas como fase α y fase γ . La estructura cristalina del Ny6 se representa a través del patrón de difracción de WAXS de la Figura 25. Se muestra un pico de fuerte intensidad a 24° de 2θ correspondiente al plano cristalino (020) y una señal incipiente a 20° de 2θ correspondiente a otra fase cristalina. Lo observado en el difractograma indica que la fase γ es la mayoritaria [118]. Las cadenas de Ny6 pueden adoptar una configuración plegada (fase γ) o totalmente extendida (fase α) para maximizar la formación de puentes de hidrógeno. En este caso, la fase γ corresponde a un arreglo menos empaquetado en donde los puentes de hidrógeno favorecen un arreglo paralelo entre las cadenas.

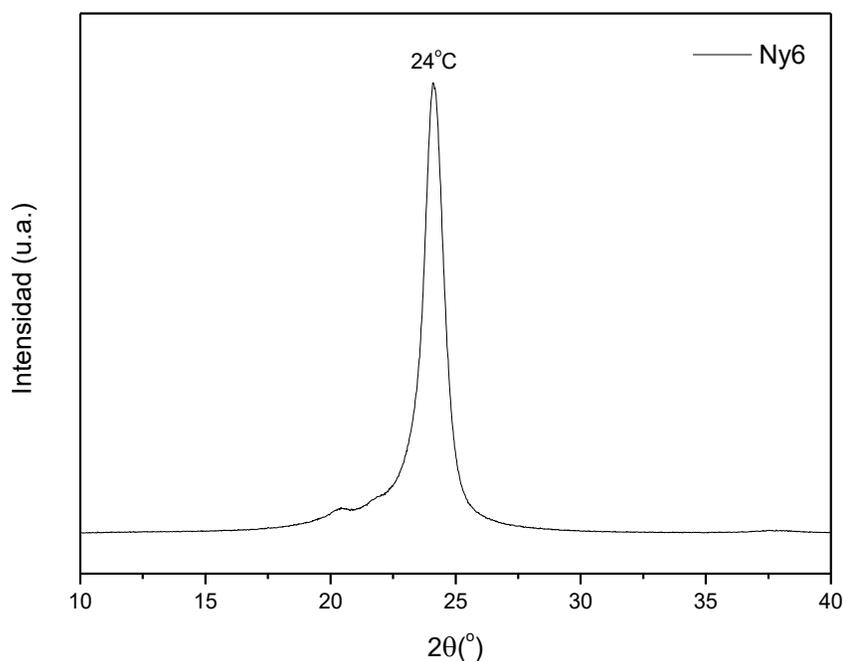


Figura 25. Patrón de difracción de WAXS de Ny6

La funcionalización del Ny6AA modificó la estructura cristalina del Ny6 como se muestra en los patrones de difracción de la Figura 26. Se muestran dos picos a 20 y 24° de 2θ correspondientes a los planos cristalinos (200) y (002), respectivamente [119]. Estos picos se asocian con la estructura cristalina de la fase α , donde las cadenas extendidas de la poliamida adoptan arreglos laminares empaquetados debido a que los puentes de hidrógeno favorecen una disposición antiparalela. En los Ny6AA analizados predomina la fase α , la cual constituye la fase termodinámicamente más estable [120].

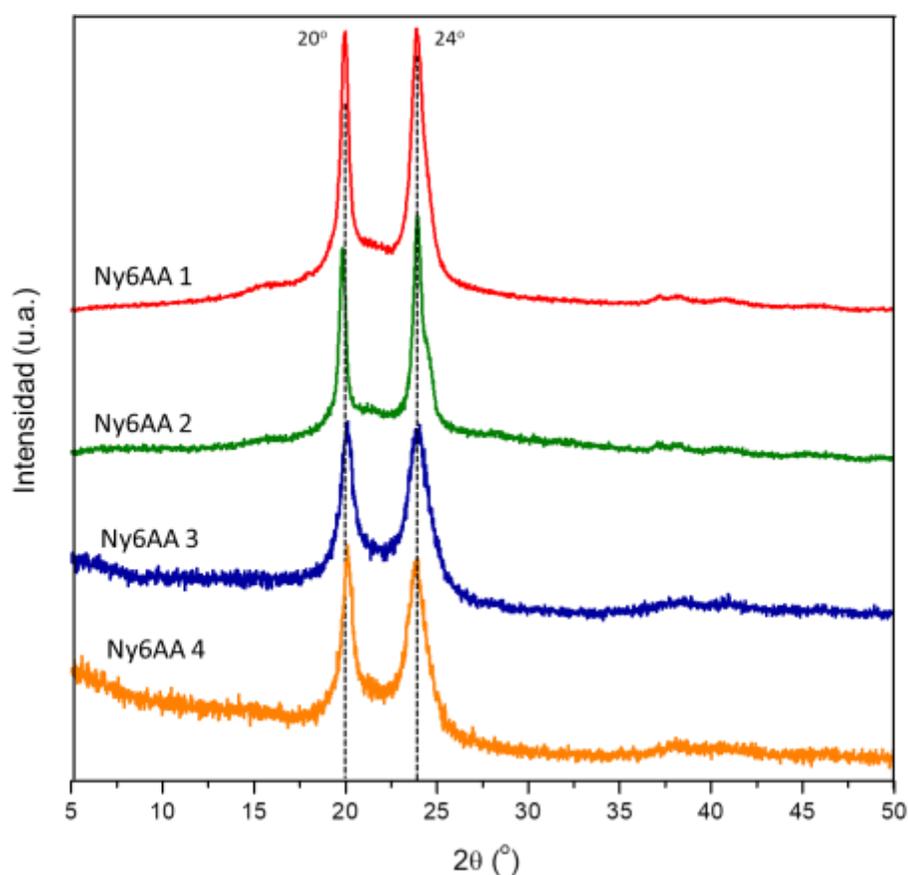


Figura 26. Patrones de difracción de WAXS de Ny6AA

De manera general, las poliamidas se caracterizan por presentar un alto grado de cristalinidad derivado de las interacciones intra e intermoleculares tipo puente de hidrógeno que se generan entre los grupos polares que están dispuestos de manera

regular a lo largo de la cadena polimérica y que favorecen la formación de una estructura empaquetada. Al aumentar el contenido de ácido adípico en la reacción de funcionalización, el peso molecular se redujo acorde a la tendencia encontrada anteriormente. La reducción de la intensidad de los picos de difracción de los diferentes Ny6AA que se muestra en la Figura 26 sugiere una reducción de la cristalinidad como consecuencia de la disminución del peso molecular. Esto se puede atribuir a que las interacciones intercadena que favorecen el alineamiento uniforme y el empaquetamiento cristalino se ven limitados por cadenas poliméricas de bajo peso molecular que impide la formación de regiones cristalinas extensas [121].

El grado de cristalinidad (X_c) de los Ny6AA se presenta en la Figura 27, el cual se estimó mediante el software *WinPLOTR* a partir la relación entre el área integrada de la fase amorfa y el área total del difractograma. El grado de cristalinidad calculado para los Ny6AA se observó entre 36 – 46%.

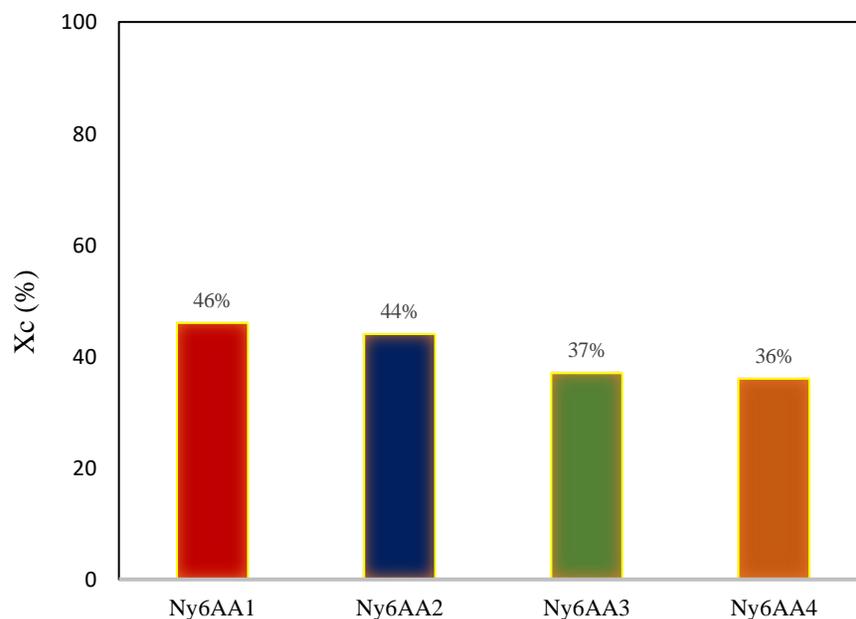


Figura 27. Patrones de difracción de WAXS de Ny6AA

Los resultados evidencian que la reducción del peso molecular, observada anteriormente mediante GPC, pudo influir de cierta manera en el ordenamiento cristalino de los Ny6AA. Cuando el peso molecular disminuye, las cadenas de polímero son más cortas, y a su vez tienen menos oportunidades para empaquetarse de manera ordenada en una estructura cristalina, lo que resulta en una menor cristalinidad.

3.1.5. Análisis por calorimetría diferencial de barrido

En la Figura 28 se presentan los termogramas de DSC del Ny6 y de los Ny6AA correspondientes al segundo ciclo de calentamiento donde se puede observar la endoterma asociada a la fusión de los cristales. En el Ny6 la fusión se presenta a 222 °C y luego en los diferentes Ny6AA va disminuyendo gradualmente hasta 180 °C. Este comportamiento es de esperar de acuerdo a los resultados obtenidos mediante GPC y WAXS. Al reducir el peso molecular, puede disminuir también la capacidad de las cadenas para organizarse en patrones cristalinos repetitivos, dando lugar a una menor proporción de regiones cristalinas. Por tanto, un menor grado de cristalinidad en el material requiere una menor cantidad de energía para la fusión de los cristales. La presencia de un hombro en las endotermas de fusión del Ny6AA puede atribuirse a un proceso de cristalización secundaria en la matriz polimérica que ocurre después de la formación de los cristales primarios que son más termodinámicamente estables, la cual predomina al incrementar el grado de funcionalización con ácido adípico, formando una fase menos cristalina [120].

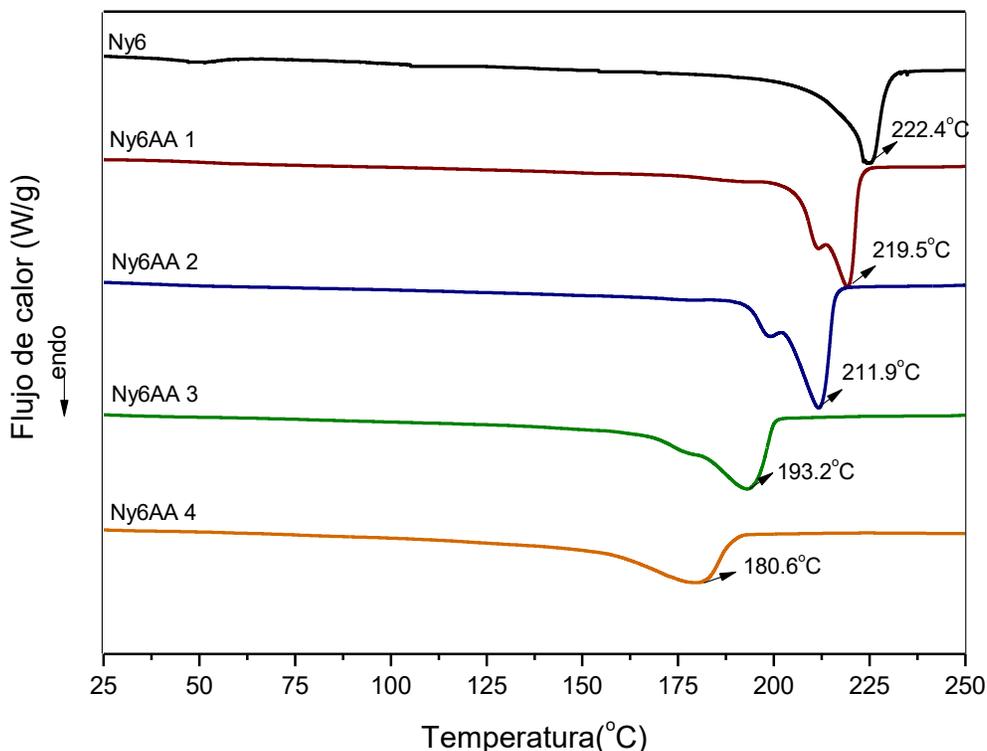


Figura 28. Termogramas de DSC del Ny6 y Ny6AA

En la Tabla 6 se presenta la temperatura de fusión (T_f) y entalpía (ΔH_f) de cada muestra. La temperatura de fusión del Ny6AA disminuyó conforme el peso molecular de cada muestra de Ny6AA. La entalpía de fusión mostró la misma tendencia lo cual puede atribuirse a la reducción de la longitud de las cadenas de la poliamida dando lugar a la formación de cristales de menor espesor lamelar, los cuales requieren de menor cantidad de energía para romper las fuerzas intermoleculares que mantienen la estructura cristalina. La temperatura de transición vítrea (T_g) del Ny6 se presentó alrededor de 51 °C, lo cual es característico de esta poliamida [122]. La T_g de los Ny6AA no fue posible detectarla a las condiciones analizadas, lo cual sugiere que se encuentra por debajo de 25 °C.

Tabla 6. Temperaturas de fusión y entalpía del Ny6 y Ny6AA

Material	T_f, (°C)	ΔH_f, (J/g)
Ny6	222.4	85.3
Ny6AA 1	219.5	82.2
Ny6AA 2	211.9	80.1
Ny6AA 3	193.2	69.8
Ny6AA 4	180.6	65.0

3.1.6. Análisis termogravimétrico

La estabilidad térmica de los Ny6AA se analizó mediante TGA y se comparó con la correspondiente del Ny6. En la Figura 29 se presentan las curvas termogravimétricas y sus correspondientes curvas derivadas (DTG). El Ny6 durante la degradación presentó una única pérdida en peso con una temperatura máxima de descomposición (T_{max}) a 441.7 °C correspondiente a la descomposición de la cadena polimérica del Ny6, lo cual coincide con lo reportado en la literatura [123, 124]. Luego de la funcionalización y conforme se utilizó una mayor concentración de ácido adípico en la reacción, la temperatura de descomposición inicial ($T_{inicial}$) se redujo en todos los casos, desde valores de 301 °C para Ny6AA1 y hasta 281 °C para Ny6AA4 (menor peso molecular). Además, los Ny6AA presentaron dos picos de DTG, T_{max1} y T_{max2} , en comparación del Ny6. Esto es una indicación de que el mecanismo de degradación de los Ny6AA se está llevando a cabo en dos pasos. El primer paso (T_{max1}) puede atribuirse a la degradación de cadenas de Ny6AA de menor peso molecular, por tanto, menos estables térmicamente que las representadas en el segundo paso (T_{max2} , que ocurre a mayor temperatura) [125].

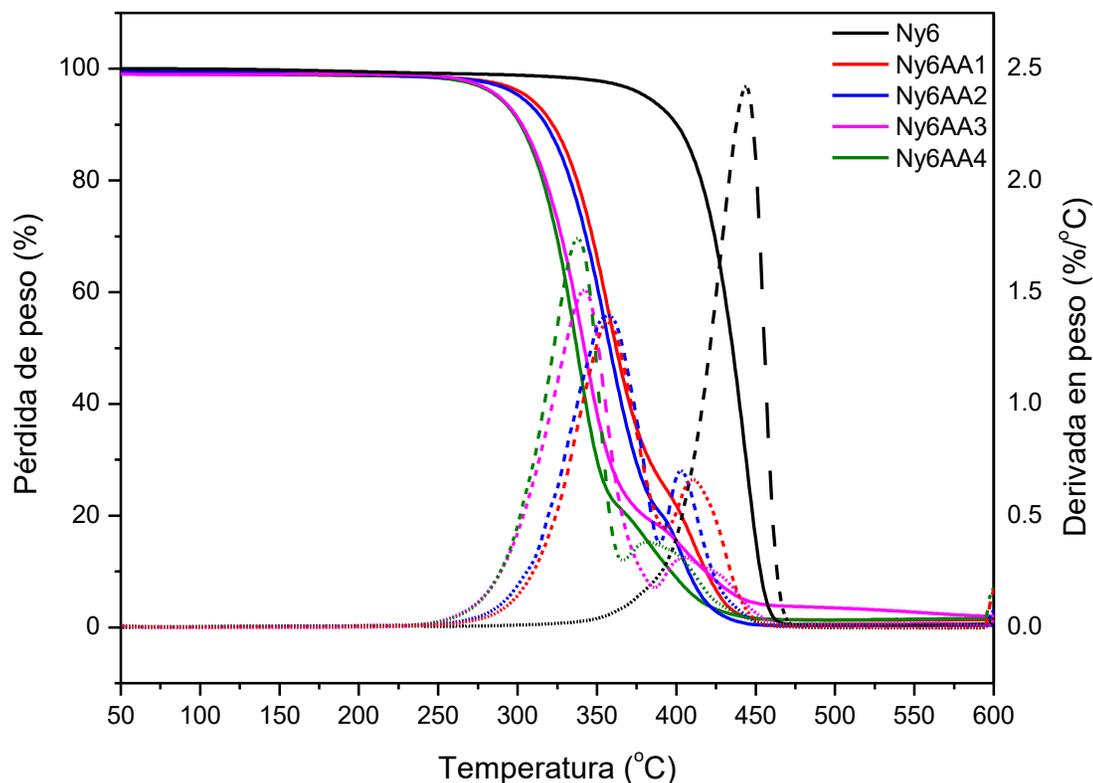


Figura 29. Termogramas de TGA y DTG del Ny6 y Ny6AA

En la Tabla 7 se muestran los valores de temperatura de descomposición inicial y temperatura de degradación máxima para cada muestra. Tanto los valores de $T_{\max 1}$ como de $T_{\max 2}$ de los Ny6AA disminuyeron conforme se utilizó una mayor concentración de ácido adípico. Este comportamiento se relacionó con la disminución del grado de cristalinidad después de la funcionalización. En los Ny6AA con menor grado de cristalinidad la descomposición térmica ocurrió a temperaturas más bajas, lo cual se asocia con una estructura menos ordenada, con menor cantidad interacciones inter e intramoleculares que estabilizan a la estructura. Como resultado, presenta menor resistencia térmica y requieren menor energía para la degradación del material. A partir de los resultados de TGA, los Ny6AA analizados se consideraron estables térmicamente para la posterior etapa de copolimerización a 245 ± 5 °C.

Tabla 7. Temperatura de descomposición inicial y temperatura de degradación máxima de Ny6 y Ny6AA

	$T_{\text{inicial}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{max}} (^{\circ}\text{C})$	
		T_{max1}	T_{max2}
Ny6	381	441.7	
Ny6AA 1	301	356.9	409.6
Ny6AA 2	288	356.2	403.7
Ny6AA 3	285	341.2	404.1
Ny6AA 4	281	338.4	380.9

ETAPA 2: SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE Ny6AA-POE

Una vez obtenidos los diferentes Ny6 funcionalizados se llevó a cabo la reacción de condensación con el POE para la obtención de los copolímeros en bloques de poliéteramida. Los copolímeros fueron sintetizados a partir de Ny6AA y POE de diferente peso molecular (8000 y 4000 g/mol). En este estudio se llevaron a cabo reacciones a relaciones de PA:PE de 40:60% y 20:80% en peso, tomando como referencia lo reportado en la literatura [126]. A continuación, se analizan los resultados obtenidos por diferentes técnicas analíticas para caracterizar las propiedades fisicoquímicas, solubilidad y propiedades térmicas de los copolímeros de Ny6AA-POE.

3.2. Síntesis y caracterización de los copolímeros de Ny6AA-POE

3.2.1. Análisis por resonancia magnética nuclear

En la Figura 30 se muestran los espectros obtenidos por RMN de protón de los copolímeros de Ny6AA-POE sintetizados. Como se mencionó anteriormente en la sección 3.1.2, en el espectro de Ny6AA se observaron las señales correspondientes a los cinco grupos metilenos característicos de su unidad repetitiva (*a – e*), además de las señales de los grupos metilenos (*d'* y *e'*) incorporados en la funcionalización con ácido adípico. En el caso de POE, el espectro muestra una señal a 4.45 ppm (*f*) correspondiente a los hidrógenos de los metilenos simétricos de la unidad repetitiva (Anexo 2). En los espectros de los copolímeros de Ny6AA-POE sintetizados se pueden observar las señales correspondientes a los metilenos del Ny6AA (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*) en el intervalo de 2 a 4 ppm y a mayor frecuencia se observa la señal característica de los metilenos del segmento de POE (*f*). Como es evidente, las señales características de los dos bloques se encuentran presentes en la estructura de los copolímeros sintetizados, mostrando señales ensanchadas, como es comúnmente observado con el aumento del peso molecular debido a los cambios en los tiempos de relajación de los núcleos analizados (^1H).

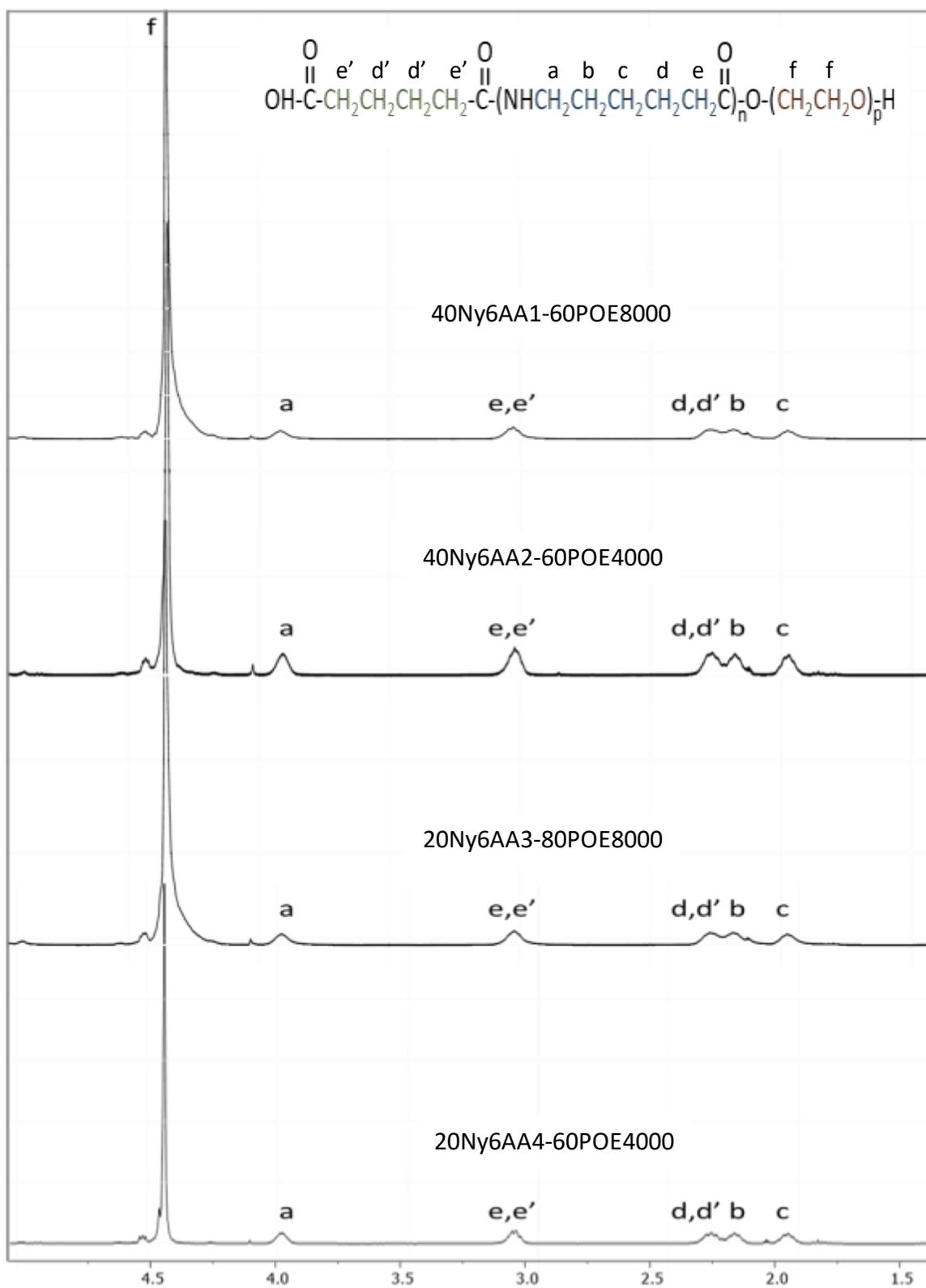


Figura 30. Espectros de RMN-¹H de copolímeros de Ny6AA-POE en ácido fórmico con capilar de tolueno-d

La composición real de los copolímeros fue determinada a partir de la ecuación 6 (sección 2.7.1) y los valores se muestran en la Tabla 8. La fracción en peso real de Ny6AA y POE en los copolímeros se determinó a partir de la integración de las señales de los protones CH₂CO (3.06 ppm) y CH₂O (4.45 ppm) de Ny6AA y POE, respectivamente. La composición experimental determinada por RMN fue similar a la composición teórica inicial, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura [107].

Tabla 8. Composición de los copolímeros por RMN-¹H y calculados teóricamente

Copolímero	Composición RMN- ¹ H		Composición teórica	
	% en peso		% en peso	
	Ny6AA	POE	Ny6AA	POE
40Ny6AA1-60POE8000	41.8	58.2	40	60
40Ny6AA2-60POE4000	41.9	58.1	40	60
20Ny6AA3-80POE8000	20.4	79.6	20	80
20Ny6AA4-80POE4000	23.6	76.4	20	80

3.2.2. Análisis por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La identificación de grupos funcionales de los copolímeros de Ny6AA-POE sintetizados se llevó a cabo mediante FT-IR y los espectros se muestran en la Figura 31. A modo de comparación, se muestra el espectro de POE 8000 g/mol, en el cual se observó la banda de absorción característica a 1099 cm⁻¹ asociada a la vibración de estiramiento del enlace C–O del éter. También se aprecian las bandas de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C–H de las unidades metilénicas entre 3000 – 2800 cm⁻¹. Esta señal también se presentó en los espectros de los copolímeros de Ny6AA-POE, así como las bandas de absorción típicas del Ny6 mencionadas anteriormente en la sección 3.1.3. En los espectros de los cuatro copolímeros sintetizados se presentó la banda de absorción del grupo C=O del éster a 1720 cm⁻¹, evidenciando la formación del copolímero proveniente de la reacción

de condensación entre el grupo hidroxilo del POE y el grupo ácido carboxílico terminal de la poliamida [107]. La variación en la intensidad de las señales entre los copolímeros está sujeta a la composición de cada uno de los segmentos que lo conforman. Las bandas de vibración características del segmento de Ny6AA (N–H 3295 cm^{-1} , 3080 cm^{-1} , 1537 cm^{-1} , C=O amida 1634 cm^{-1}) son más intensas en aquellos copolímeros con 40% en peso de dicho segmento.

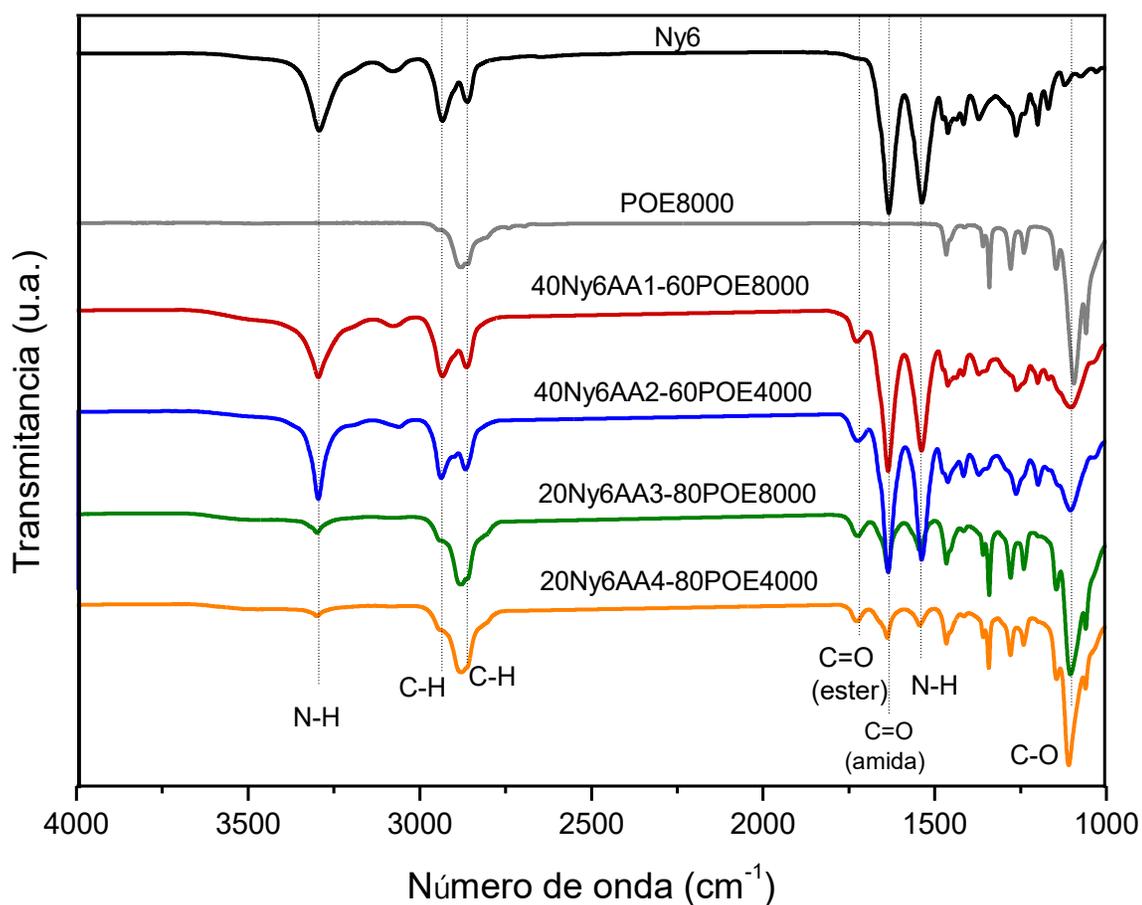


Figura 31. Espectros de FT-IR de Ny6, POE 8000 g/mol y copolímeros de Ny6AA-POE

3.2.3. Análisis por cromatografía de permeación en gel

En la Tabla 9 se presentan los pesos moleculares determinados por GPC de los copolímeros de Ny6AA-POE sintetizados a partir de POE de diferente peso molecular y en composiciones en peso de PA:PE de 40:60% y 20:80%. El peso molecular en número (M_n) y en peso (M_w) muestran valores alrededor de 10000 g/mol y 20000 g/mol, respectivamente. Estos resultados coinciden con los reportados por Peyravi y col. [115] para copolímeros de Ny6AA-POE obtenidos por un método de síntesis similar. Por su parte, la dispersidad cercana a 2.0 señaló la uniformidad entre la longitud de las cadenas poliméricas de los diferentes copolímeros. A una mayor longitud del segmento de POE (8000 g/mol), independientemente de la composición, se obtuvieron copolímeros con pesos moleculares en peso ligeramente mayores.

Tabla 9. Pesos moleculares promedio y dispersidad de copolímeros de Ny6AA-POE obtenidos por GPC relativos a estándares de poliestireno.

Copolímero	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	\bar{D}
40Ny6AA1-60POE8000	23310	11574	2.0
40Ny6AA2-60POE4000	19960	12561	1.5
20Ny6AA3-80POE8000	20609	10880	1.9
20Ny6AA4-80POE4000	14176	8670	1.6

3.2.4. Análisis por difracción de rayos X

Los patrones de difracción de los copolímeros de Ny6AA-POE se muestran en la Figura 32. Como se mencionó anteriormente en la sección 3.1.4, los Ny6AA presentaron patrones de difracción de WAXS conformados por picos definidos en 20° y 24° de 2θ que corresponden a la difracción de los planos cristalinos (200) y (002) de la poliamida, respectivamente. Por otro lado, el difractograma del POE

presentó picos de difracción en 19° y 23° de 2θ que corresponden a los planos (120) y (032), respectivamente (Anexo 3). En todos los casos, los copolímeros Ny6AA-POE en sus diferentes composiciones presentan una estructura parcialmente cristalina. Los picos en 20° y 24° de 2θ corresponden a los segmentos cristalinos de la poliamida, mientras que los picos de mayor intensidad en 19° y 23° de 2θ corresponde a los segmentos cristalinos del poliéter [127]. La variación en la intensidad de las señales entre los copolímeros está relacionada con la cristalinidad y la composición de cada uno de los segmentos que lo conforman.

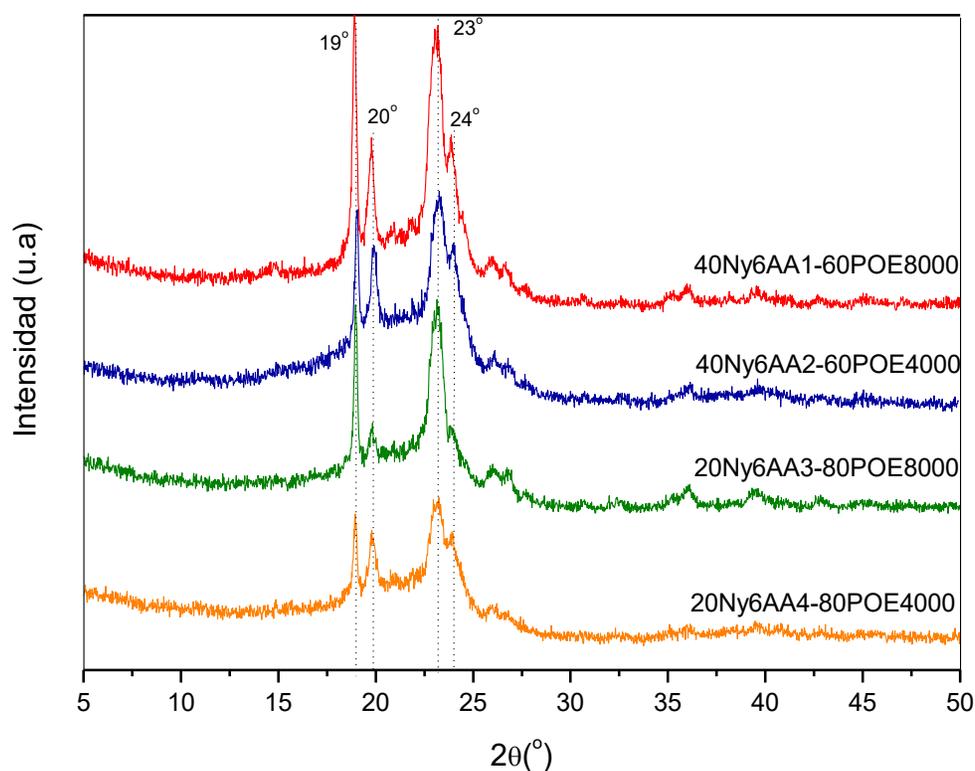


Figura 32. Patrones de difracción de WAXS de copolímeros Ny6AA-POE

El grado de cristalinidad (X_c) de los copolímeros de Ny6AA-POE se estimó mediante el software *WinPLOTR*, a partir de la relación entre el área de la fase amorfa y el área total. Como se mencionó anteriormente en la Figura 26, la cristalinidad de los Ny6AA estuvo entre 36 – 46 %. Para los precursores POE 8000 y 4000 g/mol se

obtuvo un valor de cristalinidad de 80% y 71%, respectivamente. En la Figura 33 se observa que el grado de cristalinidad de los copolímeros de Ny6AA-POE se encuentra entre 24 – 31%, valores menores con respecto a los precursores de Ny6AA. Los copolímeros de Ny6AA-POE con una proporción mayor del bloque de POE (80% en peso) mostraron un grado de cristalinidad ligeramente mayor que los dos copolímeros con 60% en peso de POE. Las características del bloque de POE parecen tener una mayor relevancia en la cristalinidad de los copolímeros de Ny6AA-POE, lo cual puede ser significativo en su comportamiento térmico y propiedades de permeación de gases.

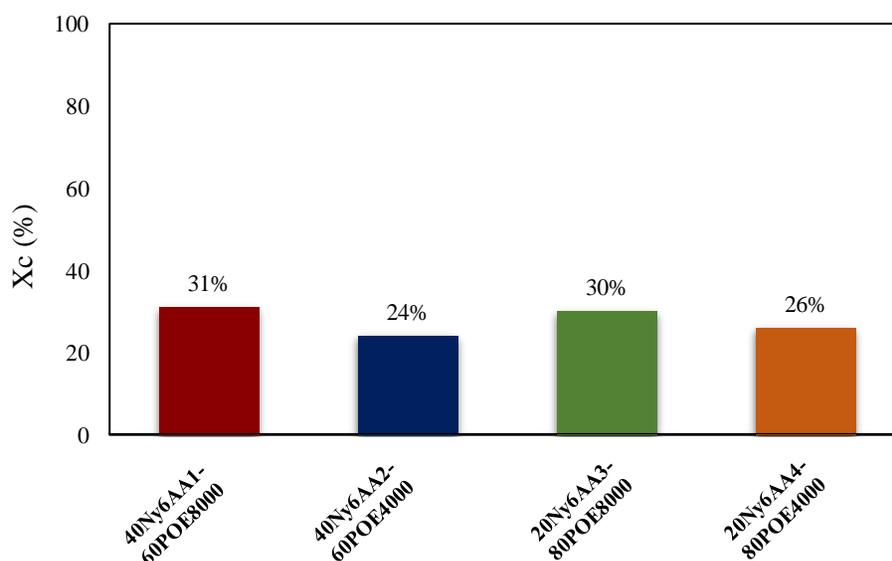


Figura 33. Grado de cristalinidad (X_c) de los copolímeros Ny6AA-POE calculado por WAXS

3.2.5. Análisis por calorimetría diferencial de barrido

El comportamiento térmico de los copolímeros de Ny6AA-POE fue analizado mediante DSC. Como se mencionó anteriormente en la sección 3.1.5, la temperatura de fusión de los diferentes Ny6AA se encuentra entre 180 – 220 °C. Para el POE 8000 y 4000 g/mol se encontró que la temperatura de fusión es de 61 y 55 °C, respectivamente (Anexo 4). En la Figura 34 se presentan los termogramas de los copolímeros de Ny6AA-POE, en los cuales se observaron dos transiciones

endotérmicas de primer orden, consistente con una estructura separada por microfases [107, 128]. La transición de fusión entre 45 – 50 °C de la fase cristalina del POE y a mayor temperatura entre 175 – 178 °C la fusión de los cristales del Ny6. Los copolímeros de Ny6AA-POE muestran una reducción de la temperatura de fusión y entalpía de las fases cristalinas en relación con ambos precursores, lo cual se puede atribuir a una reducción del tamaño de los cristalitos o un menor grado de perfección de los mismos debido a las restricciones impuestas por los bloques circundantes de cada una de las fases. Este efecto, observado por otros autores, está relacionado con la interrupción de los enlaces de puente de hidrógeno entre las cadenas de la poliamida en el copolímero [74, 127, 129].

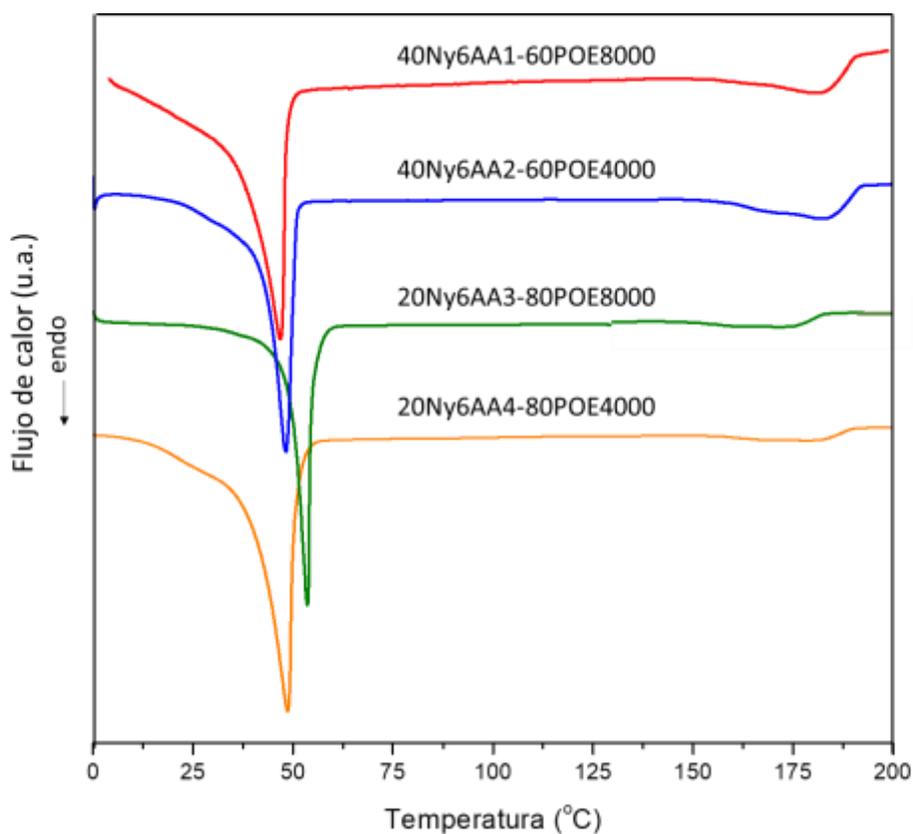


Figura 34. Termogramas de DSC de copolímeros de Ny6AA-POE

En la Tabla 10 se muestra la temperatura de fusión y entalpía de fusión de los segmentos de poliamida y poliéter de los copolímeros de Ny6AA-POE. La fusión del bloque de poliéter se presenta a una temperatura ligeramente más alta cuando el segmento es más largo y de mayor composición (20Ny6AA3-80POE8000). La temperatura de transición vítrea de los copolímeros de Ny6AA-POE sintetizados no fue posible detectarla bajo las condiciones de ensayo. Estudios reportados en la literatura con este tipo de copolímeros han encontrado dos temperaturas de transición vítrea correspondientes al segmento de POE y del Ny6, demostrando la separación de fases entre los bloques. Por lo general, las Tg correspondientes a los bloques del poliéter y del Ny6 varían de -58 a -50 °C y entre $13 - 25$ °C, respectivamente [130]. Los cambios en las temperaturas de fusión de ambos boques (POE y Ny6) en los copolímeros sintetizados, con respecto a los correspondientes homopolímeros, era de esperarse de acuerdo a lo reportado para otros copolímeros y confirman su estructura en bloques químicamente enlazados para la formación de microfases.

Tabla 10. Temperaturas de fusión y entalpía de los copolímeros de Ny6AA-POE

Material	T_{f, Ny6AA} (°C)	T_{f, POE} (°C)	ΔH_{f, Ny6AA} (J/g)	ΔH_{f, POE} (J/g)
40Ny6AA1-60POE8000	180.5	47.4	13.7	65.7
40Ny6AA2-60POE4000	182.9	48.2	13.3	47.9
20Ny6AA3-80POE8000	179.0	53.7	3.1	130.7
20Ny6AA4-80POE4000	180.0	48.1	6.9	104.2

3.2.6. Análisis termogravimétrico

La estabilidad térmica de los copolímeros de Ny6AA-POE se analizó mediante termogravimetría. Como se mencionó anteriormente en la sección 3.1.6, la temperatura de inicio de degradación de los Ny6AA se presentó entre 282 – 306 °C y la T_{max} entre 340 – 440 °C. Para el POE 8000 y 4000 g/mol se encontró que la temperatura inicial de degradación es de 368 y 305 °C, y T_{max} de 394 y 390 °C, respectivamente (Anexo 5). En la Figura 35 se presentan los termogramas de la descomposición térmica en una sola etapa de los copolímeros de Ny6AA-POE.

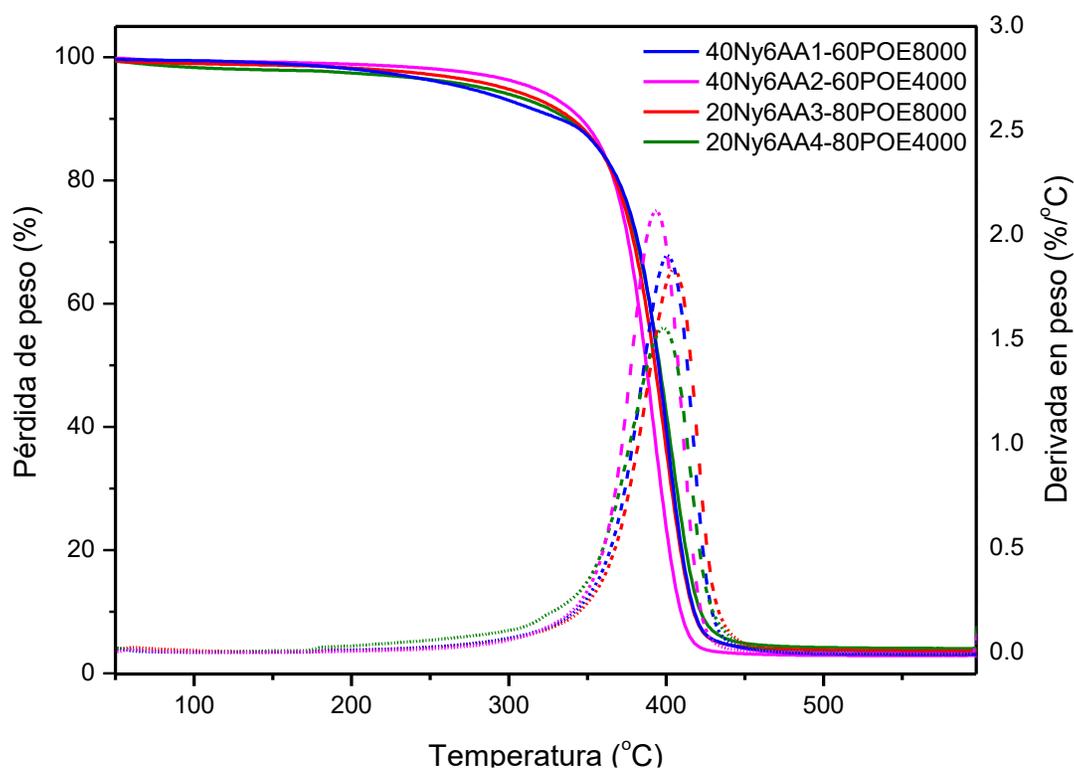


Figura 35. Termogramas de TGA y DTG de copolímeros de Ny6AA-POE

La temperatura de degradación inicial de los copolímeros se encontró entre 275 – 317 °C, así como una temperatura de degradación máxima entre 394 – 405°C, tal como se muestran en la Tabla 11. La degradación inicial de los copolímeros con segmentos de POE de mayor longitud (8000 g/mol) inicia a una temperatura mayor que el resto. Por tanto, se puede indicar que la fase de POE es la de mayor influencia en la estabilidad térmica de los copolímeros de Ny6AA-POE. Este

comportamiento es debido a que el POE 8000 g/mol presenta mayor estabilidad térmica que el POE 4000 g/mol, debido a que las cadenas más largas requieren más energía para romperse, lo cual retrasa la degradación térmica inicial de los bloques en el copolímero [131]. Así mismo, en el caso de la temperatura de degradación máxima, esta fue ligeramente mayor para los copolímeros con segmentos de POE de mayor longitud (8000 g/mol). Por otro lado, la composición del segmento de poliamida en el comportamiento de los copolímeros con igual longitud del segmento de POE no fue relevante.

Tabla 11. Temperaturas de degradación inicial y temperaturas máxima de Ny6AA-POE

Material	T _{inicial} (°C)	T _{max} (°C)
40Ny6AA1-60POE8000	299	400
40Ny6AA2-60POE4000	275	394
20Ny6AA3-80POE8000	317	405
20Ny6AA4-80POE4000	285	398

Los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas estudiadas indican que la longitud del segmento de POE regula el contenido de la fase cristalina de los copolímeros de Ny6AA-POE y por tanto tiene una influencia marcada en las propiedades fisicoquímicas y térmicas analizadas. Sin embargo, los cuatro copolímeros muestran ser materiales térmicamente estables arriba de los 275 °C, y todos fueron probados en la preparación de membranas mediante el método de casting.

3.2.7. Solubilidad de los copolímeros de Ny6AA-POE

La selección del disolvente es un aspecto crítico en el proceso de disolución de los copolímeros de Ny6AA-POE, ya que involucra múltiples factores para garantizar que sea adecuado para la preparación de las membranas. Los resultados de los experimentos de solubilidad de los copolímeros de Ny6AA-POE se muestran en la Tabla 12. Los copolímeros fueron solubles en todos los disolventes y mezclas de disolventes ensayados, sin embargo, para aquellos con mayor proporción de poliamida (40% en peso) la solubilidad completa se obtuvo bajo calentamiento a reflujo y agitación vigorosa. En la mezcla de ácido fórmico/n-propanol, todos los copolímeros fueron solubles a temperatura ambiente y en un tiempo menor en comparación con los otros disolventes utilizados. Estos resultados concuerdan con Blume y col. [87] cuando investigaron la solubilidad del Pebax. Sin embargo, para la selección del disolvente es importante tener en cuenta factores como el costo y la seguridad en cuanto a riesgos para la salud y el medio ambiente. En este caso, el ácido fórmico por su carácter corrosivo y tóxico es menos recomendable para su uso como disolvente y requiere de mayores precauciones para su manipulación, a diferencia de los alcoholes que son más amigables con el medio ambiente. Además, el etanol presenta bajo punto de ebullición, lo que garantiza su fácil eliminación durante la preparación de las membranas, en comparación con propanol o butanol. De acuerdo a lo anterior, se seleccionó como disolvente el etanol para la preparación de las membranas. Estudios reportados en la literatura han encontrado que el uso de etanol como disolvente en Pebax comercial puede inducir a la obtención de películas con mayor estabilidad térmica debido a efectos en la microestructura derivada del proceso de evaporación. Así mismo, con una tasa alta de evaporación se favorece el desarrollo de estructuras con mayor proporción de regiones amorfas que confieren un efecto positivo en la permeación de los gases [105, 132].

Tabla 12. Solubilidad de los copolímeros de Ny6AA-POE

Copolímero	Disolventes				
	Etanol		n-butanol/ n-propanol		ácido fórmico/ n-propanol
	T_{amb}	Reflujo	T_{amb}	Reflujo	T_{amb}
40Ny6AA1-60POE8000	+	++	+	++	++
40Ny6AA2-60POE4000	+	++	+	++	++
20Ny6AA3-80POE8000	++	++	++	++	++
20Ny6AA4-80POE4000	++	++	++	++	++

Solubilidad: ++, soluble; +, parcialmente soluble

ETAPA 3: OBTENCIÓN DE PEBA

En esta sección se presenta la caracterización de los copolímeros sintetizados en sus diferentes composiciones que fueron mezclados con Pebax 2533, el cual está compuesto por bloques de Nylon 12 y POTM en una relación 20:80% en peso, respectivamente. La mezcla de los copolímeros Ny6AA-POE con el Pebax comercial se llevó a cabo para impartir resistencia y mejor procesabilidad en película a los materiales sintetizados, donde además el Pebax 2533 aporta una alta permeabilidad al CO₂ debido a su mayor contenido de bloques flexibles de polietér, que facilitan el paso de este gas. Las mezclas fueron preparadas a partir de los copolímeros de Ny6AA-POE con Pebax en una relación en peso de 80:20. A continuación, se discuten los resultados obtenidos por diferentes técnicas de caracterización para determinar la influencia de la adición de Pebax en las propiedades fisicoquímicas y térmicas de los copolímeros de Ny6AA-POE. Las mezclas obtenidas a partir de los diferentes copolímeros de Ny6AA-POE y Pebax fueron asignadas como PEBA.

3.3. Caracterización de PEBA

3.3.1. Análisis por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Las mezclas de PEBA se analizaron mediante FT-IR y los espectros resultantes se muestran en la Figura 36. El espectro de Pebax también se muestra a modo de comparación, el cual presenta a 3300 cm⁻¹ la banda de estiramiento N–H del segmento de poliamida. Además, las bandas de vibración de estiramiento simétrico y asimétrico C–H de metilenos se presentan en 2928, 2846 y 2798 cm⁻¹. Las bandas representativas de los grupos carbonilo HN–C=O y O–C=O se presentan a 1638 y 1734 cm⁻¹, respectivamente. Otras bandas pertenecientes a la vibración de flexión de los enlaces N–H, C–H y C–N se aprecian en 1549, 1462 y 1360 cm⁻¹, respectivamente. La banda de gran intensidad a 1109 cm⁻¹ corresponde a la vibración de estiramiento del enlace C–O del bloque de poliéter [107]. Por otro lado, en los espectros de los diferentes PEBA se aprecian las mismas bandas asociadas

a Pebax así como de los grupos funcionales de los copolímeros de Ny6AA-POE analizados anteriormente en la Figura 31. La banda de absorción en 3295 cm^{-1} atribuida a la vibración de estiramiento del enlace N–H de la amida. Las dos bandas a 2926 y 2853 cm^{-1} que corresponden a la tensión del enlace C–H de la secuencia de metilenos. A 1645 cm^{-1} se observa la banda de absorción de la vibración de estiramiento del enlace C=O de la amida y la banda de absorción del grupo C=O del éster a 1731 cm^{-1} . La absorción a 1546 cm^{-1} es atribuida a la vibración de flexión del enlace N–H de la amida y a 1096 cm^{-1} está la vibración de estiramiento del enlace C–O del éter. Los espectros de las mezclas y su comparación con el Pebax presentaron los grupos funcionales sin cambios significativos, como era de esperarse, mostrando ser en apariencia mezclas miscibles y estables.

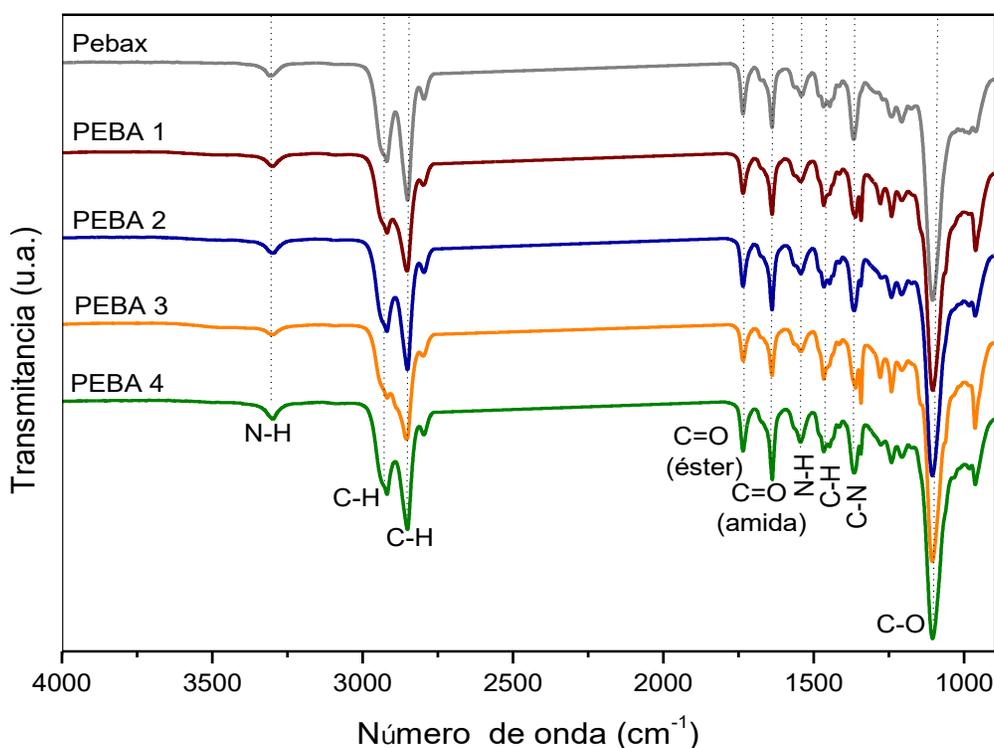


Figura 36. Espectros de FT-IR de las mezclas de PEBA y Pebax

3.3.2. Análisis por difracción de rayos X

Los posibles cambios en la estructura cristalina de los diferentes copolímeros de Ny6AA-POE al mezclarse con Pebax fueron analizados por difracción de rayos X. En la Figura 37 se muestra el patrón de difracción de Pebax. El Pebax se caracteriza por presentar picos de baja intensidad en 14° y 17° de 2θ que corresponden a las reflexiones (110) y (020) del segmento de poliéter, respectivamente y también presentó un halo difuso con un máximo a 20° en 2θ correspondiente a la reflexión (001) de la poliamida mostrando su naturaleza amorfa [15].

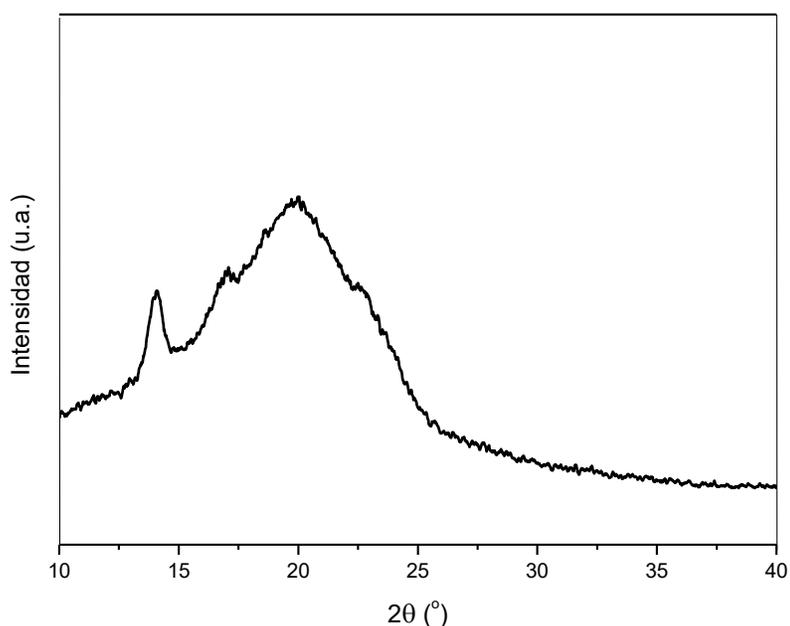


Figura 37. Patrón de difracción de rayos X de Pebax

En la Figura 38 se presentan los difractogramas de rayos X de las mezclas de PEBA en los cuales se muestra un desplazamiento a ángulos menores de las señales correspondientes a los segmentos de poliéter y poliamida de los copolímeros Ny6AA-POE. Las señales ubicadas en 19° y 23° en 2θ que correspondían a las reflexiones de los planos (120) y (032) del segmento de poliéter se desplazaron hacia 14° y 17° , respectivamente. La señal en 24° en 2θ asociada al segmento de poliamida se desplazó hacia 18.5° , además presentó una baja intensidad que puede

atribuirse a un menor ordenamiento cristalino como consecuencia de la mezcla con Pebax. El desplazamiento a ángulos menores puede estar relacionado con la interacción entre los componentes de la mezcla, que afecta la estructura y el ordenamiento de las cadenas poliméricas en el material. En la mezcla de copolímeros existen componentes con miscibilidad parcial entre ellos. Esto puede dar lugar a una distribución más amplia de tamaños de dominios cristalinos o amorfos dentro del material, lo cual se refleja en cambios en los patrones de difracción de rayos X. La adición de Pebax incrementó alrededor de 1.3 veces la distancia interplanar (d), de acuerdo a la Ley de Bragg. El aumento en la distancia interplanar podría permitir una mayor difusión de gases a través del material y presentar un mejor desempeño como membrana de separación de gases [74, 75].

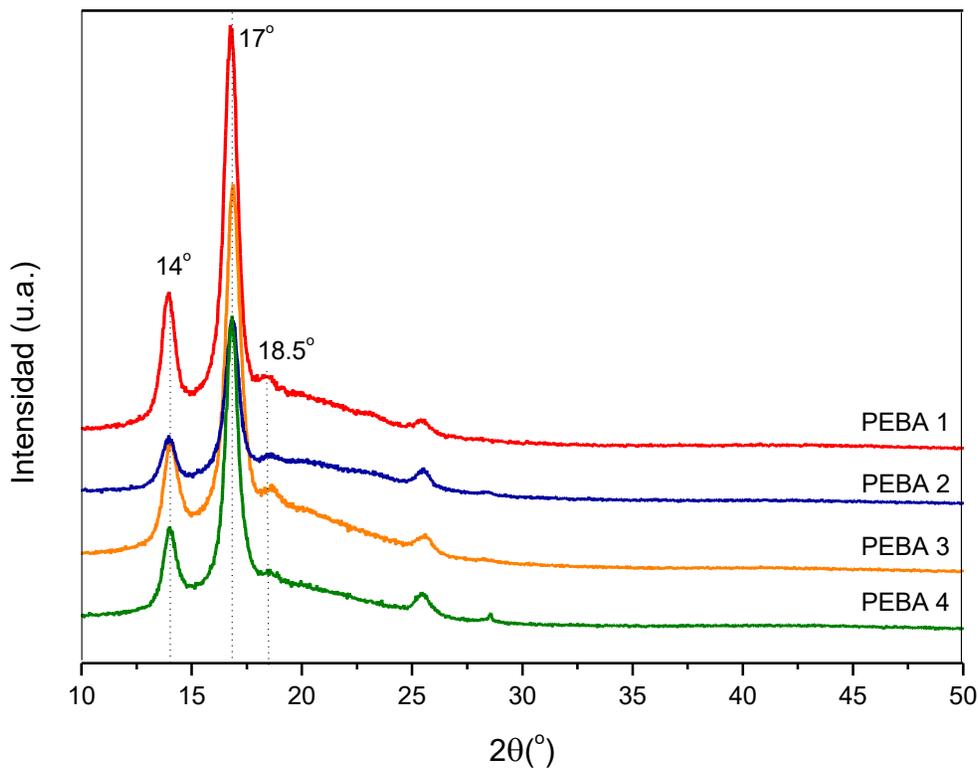


Figura 37. Patrones de difracción de WAXS de PEBAs

El grado de cristalinidad (X_c) de las mezclas de PEBA se estimó mediante el software *WinPLOT*, los resultados se muestran en la Figura 38. De la misma manera, se determinó que el grado de cristalinidad de Pebax fue de 35%. Los resultados de las mezclas de PEBA indicaron valores de X_c entre 58 y 64%, por encima de los obtenidos para Pebax y copolímeros de Ny6AA-POE, analizados en la Figura 33. La adición de Pebax incrementó el doble el grado de cristalinidad de las mezclas de copolímeros, lo cual puede indicar que ambos copolímeros (Pebax y Ny6AA-POE) contienen bloques con tendencia a cristalizar que son compatibles entre sí y pueden formar estructuras cristalinas más ordenadas [133]. Las mezclas con segmentos de poliéter de mayor longitud (8000 g/mol) presentaron un grado de cristalinidad ligeramente mayor con respecto a las de menor longitud de segmento (PEBA 2 y 4).

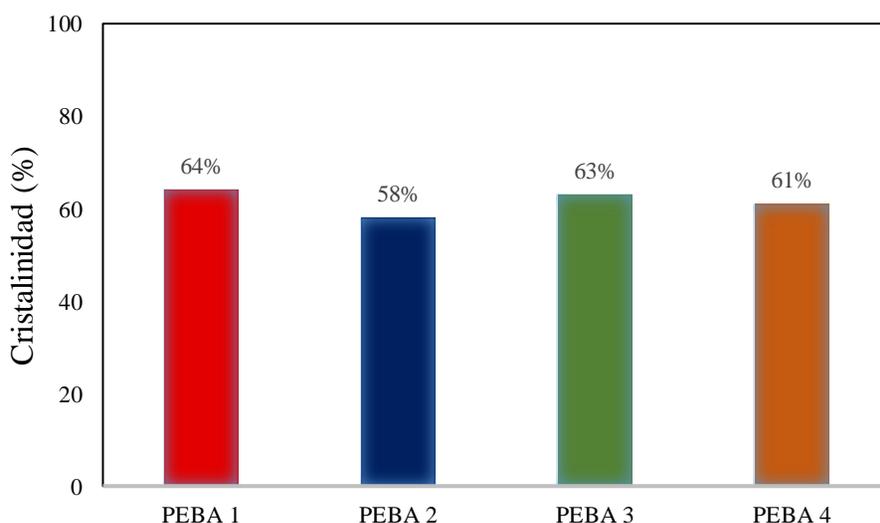


Figura 38. Grado de cristalinidad X_c de las mezclas de PEBA

3.3.3. Análisis por calorimetría diferencial de barrido

Las transiciones térmicas de las mezclas de los copolímeros de Ny6AA-POE y Pebax se analizaron mediante DSC. En la Figura 39 se muestra el termograma de DSC del Pebax, el cual presentó dos transiciones endotérmicas de primer orden, consistente con una estructura separada por microfases. La transición de fusión a menor temperatura (43 °C) está relacionada con la fase cristalina del poliéter, y la de mayor temperatura (133 °C) a la de la poliamida. De acuerdo con estas características, el comportamiento térmico del Pebax 2533 corresponde al de un elastómero termoplástico altamente flexible [134].

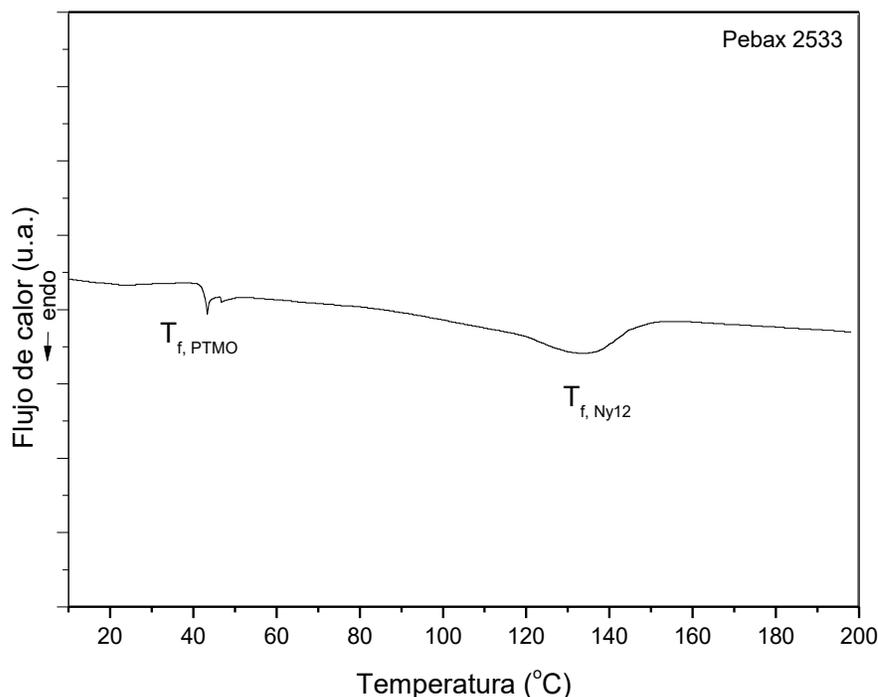


Figura 39. Termogramas de DSC de Pebax

Todas las mezclas de PEBA presentaron termogramas típicos de este tipo de copolímeros como se muestra en la Figura 40. La incorporación de Pebax influyó en la transición de fusión de la fase cristalina de la poliamida ya que redujo la entalpía y la temperatura de fusión 11 ± 6 °C con respecto a los copolímeros de

Ny6AA, analizados en la sección 3.2.5. Este comportamiento es consistente con el cambio en la cristalinidad del segmento de poliamida observado en rayos X y está relacionado con la interrupción de los enlaces de hidrógeno entre cadenas de la poliamida [74, 127]. Por otro lado, solo se presentó un ligero desplazamiento de 1 °C a mayor temperatura en la transición de fusión de la fase cristalina del poliéter, sin embargo, hubo una reducción apreciable de la entalpía de fusión. En las mezclas, los cristales de los copolímeros tienden a ser más pequeños y menos perfectos debido a la interferencia del otro copolímero. Este hecho, observado por otros autores, resulta en una menor energía de cohesión y por consecuencia una menor temperatura de fusión [133, 135].

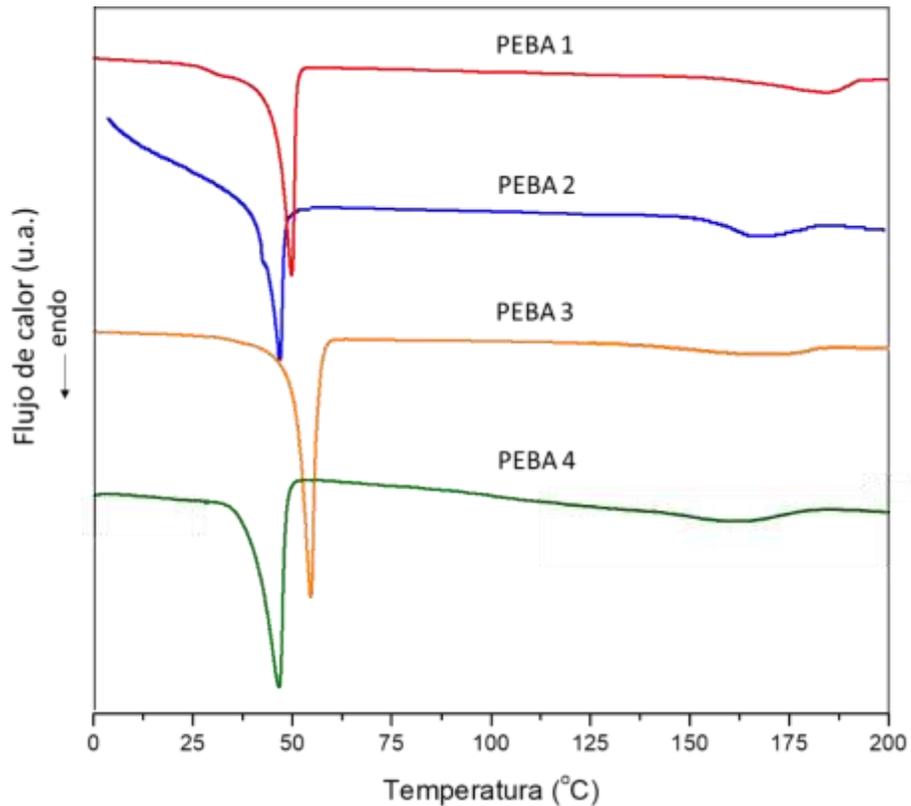


Figura 40. Termogramas de DSC de las mezclas de PEBA

En la Tabla 14 se muestran los valores de temperatura de fusión y entalpía de las mezclas de PEBA y Pebax. Como era de esperar, las mezclas a base de PEBA 1 y 3 presentaron mayores temperaturas de fusión de la fase POE (8000 g/mol) en comparación con las mezclas con menor longitud del segmento de poliéter.

Tabla 14. Temperatura de fusión y entalpía de Pebax y las mezclas de PEBA

Muestra	$T_{f, PA}$ (°C)	$T_{f, PE}$ (°C)	$\Delta H_{f, PA}$ (J/g)	$\Delta H_{f, PE}$ (J/g)
Pebax	133.0	42.7	9.4	4.3
PEBA 1	179.8	48.9	9.2	4.3
PEBA 2	168.8	47.0	7.2	2.9
PEBA 3	173.8	49.9	4.2	17.3
PEBA 4	162.5	48.2	4.5	15.9

3.3.4. Análisis termogravimétrico

En la Figura 41 se presentan los termogramas de TGA de las mezclas de Ny6-POE y Pebax. En la sección 3.2.6 se presentaron los resultados de los copolímeros sintetizados, los cuales presentaron una buena estabilidad térmica con una $T_{inicial}$ entre 275 – 317 °C y una T_{max} entre 394 – 405 °C. Por otro lado, en el análisis de Pebax se obtuvieron resultados de 364.6 °C y 403.8 °C de $T_{inicial}$ y T_{max} , respectivamente. Las mezclas obtenidas a partir de los copolímeros presentaron un comportamiento similar con una descomposición térmica en un solo paso.

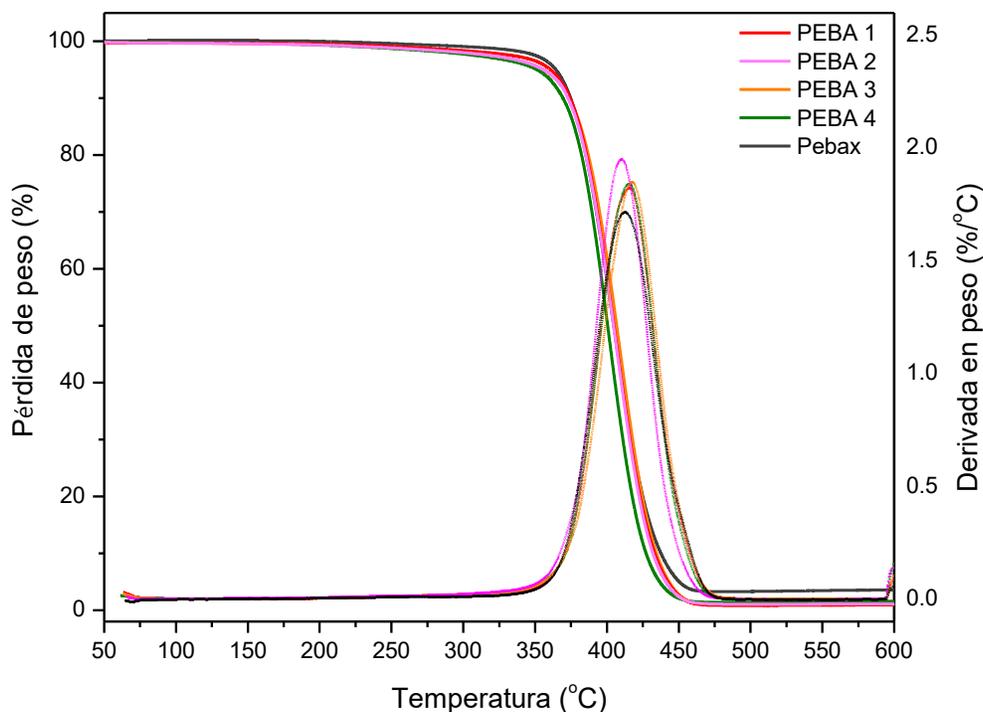


Figura 41. Termogramas de TGA de las mezclas de PEBA y Pebax

En la Tabla 15 se presentan los valores de temperatura de degradación inicial y de temperatura de degradación máxima de las mezclas de PEBA. La temperatura de degradación inicial de las mezclas de PEBA se encontró entre 350 – 360 °C y la temperatura de degradación máxima entre 400 – 408 °C. Estos valores son superiores (>60 °C) a los obtenidos en los copolímeros de Ny6AA-POE, por lo cual hubo un incremento de la estabilidad térmica del material al incorporar el Pebax. Al mezclar los dos copolímeros es posible que se formara una estructura más cristalina o con un ordenamiento estructural mejorado. Las regiones cristalinas tienden a ser más estables térmicamente debido a su alta densidad y organización molecular. Además, un aumento en la cristalinidad puede reducir la movilidad de las cadenas poliméricas y mejorar la resistencia del material a altas temperaturas.

Tabla 15. Temperatura de degradación inicial y temperatura de degradación máxima de las membranas de PEBA y Pebax

Membrana	T _{inicial} (°C)	T _{max} (°C)
PEBA 1	360.9	407.4
PEBA 2	351.6	401.9
PEBA 3	356.1	408.3
PEBA 4	354.9	406.5
Pebax	364.6	403.8

Los resultados sobre la caracterización de las membranas de PEBA demuestran que los materiales mezclados con el Pebax comercial presentaron en general las características esperadas de mezclas miscibles y compatibles, con algunas propiedades como la estabilidad térmica mejorada, en comparación con los copolímeros sintetizados, cuyas mezclas fueron viables para la preparación de membranas compuestas para separación de gases.

ETAPA 4: OBTENCIÓN DE MEMBRANAS COMPUESTAS DE PEBA

En esta etapa se obtuvieron las membranas compuestas con estructura bicapa: una capa activa de PEBA conformada por la mezcla de los copolímeros Ny6AA-POE con el Pebax 2533 comercial (80:20 en peso) y un soporte poroso de PSU. Esta configuración pretende aprovechar al máximo las propiedades y ventajas de cada uno de los materiales. Para ello, fue necesario determinar previamente las condiciones más adecuadas para la preparación del soporte de PSU. El soporte poroso tiene como objetivo aportar resistencia mecánica a la membrana de PEBA durante el proceso de separación de gases debido a las altas presiones a la que es sometida. La configuración de membrana compuesta permite reducir considerablemente el espesor de la capa selectiva, favoreciendo el transporte de los gases y la separación, posibilita el uso de materiales poliméricos de difícil manipulación y minimiza la cantidad de material de membrana necesario que se traduce en reducción de costos. Además, esta configuración es una de las más utilizadas a escala industrial. A continuación, se presentan los resultados obtenidos por diferentes técnicas de caracterización para determinar la morfología y propiedades de permeación de las membranas compuestas de PEBA.

3.4. Caracterización de membranas compuestas de PEBA

3.4.1. Soporte poroso de polisulfona

Para la preparación del soporte a partir de soluciones de polisulfona se utilizaron dos tipos de disolventes con el fin de estudiar la microestructura y seleccionar con cual se obtiene una estructura con menor resistencia al transporte de gases. Los soportes se analizaron mediante SEM y se determinó la permeancia en presencia de la mezcla de gases de ensayo CO₂/CH₄.

3.4.1.1. Efecto del disolvente en la morfología del soporte

En la Figura 42 se presentan las micrografías del corte transversal obtenidas por microscopía electrónica de barrido que muestran la morfología de los soportes

porosos de polisulfona preparados con NMP y DMF a partir del método de inversión de fase. El espesor de los soportes obtenidos a partir de DMF y NMP fue aproximadamente 80 y 100 μm , respectivamente. En las micrografías se observan dos tipos de morfología de acuerdo al tipo de disolvente utilizado. En la Figura 42a se muestra una estructura tipo esponja cuando se utilizó DMF en la preparación del soporte. Por otra parte, en el caso donde se utilizó NMP como disolvente se observa una morfología conformada por macroporos alargados tipo dedo (Figura 42b). En ambos casos, una delgada capa densa superficial (conocida como skin layer) se logra apreciar en ambos extremos del soporte. En la literatura se reporta que los sistemas con una velocidad baja de difusión del solvente y no solvente tienden a formar poros con estructuras tipo esponja, mientras que los sistemas con una velocidad alta de difusión dan como resultado una morfología tipo dedo [56].

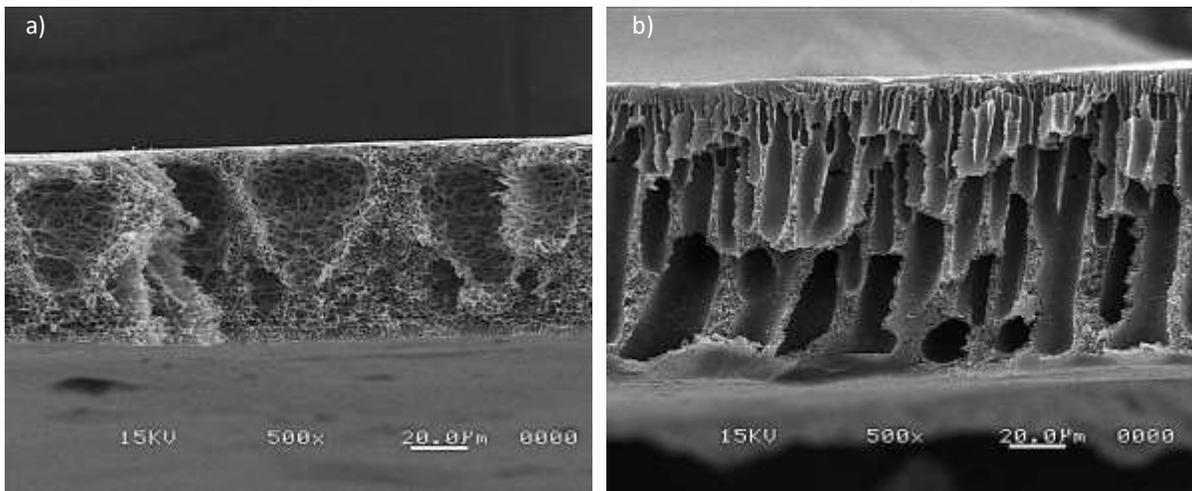


Figura 42. Micrografías de SEM de la sección transversal de PSU con a) DMF y b) NMP

Samimi y col. [136] reportaron que las membranas de PSU preparadas con NMP mostraron mejores resultados en el transporte de moléculas de gas en comparación con las preparadas con DMF. Esto es debido a que las cavidades tipo dedo en la membrana actuaron como tubos capilares ofreciendo un camino más rápido al

transporte de moléculas. Por el contrario, la estructura tipo esponja causó una mayor presión en el sistema y ofreció cierta resistencia al transporte de moléculas.

3.4.1.2. Efecto de la morfología en las propiedades de permeación de gases del soporte

Como se mencionó anteriormente, el soporte tiene como primera función el mantener la integridad estructural de la membrana selectiva y debido a su porosidad, se espera que ofrezca una baja resistencia a la difusión de los gases y un alto flujo. Para analizar el efecto del tipo de morfología en el transporte de gases de los soportes de PSU se estudiaron las propiedades de permeación de la mezcla de CO₂/CH₄ a una presión de 50 y 100 psi a temperatura ambiente (20 – 25 °C). En la Tabla 16 se muestran los valores de permeancia y selectividad calculados para cada gas.

Tabla 16. Permeancia y selectividad de los soportes de PSU

Soporte	Morfología	Presión (psi)	Permeancia (GPU)		Selectividad
			CH ₄	CO ₂	CO ₂ /CH ₄
PSU (DMF)	Tipo esponja	50	7.06	13.64	1.93
		100	8.62	13.50	1.57
PSU (NMP)	Tipo dedo	50	57.45	59.84	1.04
		100	49.23	51.02	1.03

El soporte de PSU (DMF) mostró una mayor resistencia al transporte de la mezcla de gases ensayada al exhibir bajos valores de permeancia para ambos gases. El soporte de PSU con cavidades tipo dedo presentó una alta permeancia para ambos gases a las dos presiones de ensayo. Los valores de selectividad más cercanos a la unidad indican que la estructura tipo dedo no contribuye en la separación selectiva

de los gases ensayados. Es importante señalar que el entendimiento de la contribución del soporte al desempeño de la membrana compuesta es complejo, desde el punto de vista de las variaciones en la uniformidad de la porosidad y el tamaño de poro, así como el espesor de la capa densa superficial. De acuerdo a los resultados obtenidos y teniendo en cuenta que el soporte debe tener una alta permeancia para minimizar la resistencia al transporte, se seleccionó como disolvente el NMP para su preparación. Los soportes de PSU (NMP) obtenidos contribuyeron a la obtención de membranas con características favorables para la preparación de membranas compuestas poliméricas y de matriz mixta, con la finalidad de mejorar los resultados a la permeancia de la mezcla de gases ensayada.

3.4.2. Análisis por microscopía electrónica de barrido de las membranas compuestas de PEBA

En la Figura 44 se presentan las micrográficas de SEM de la superficie de la membrana de Pebax 2533 y las membranas compuestas de PEBA preparadas a partir de la mezcla de los cuatro copolímeros sintetizados y el Pebax 2533 comercial en una relación en peso de 80:20. Todas las membranas presentaron una superficie libre de defectos tales como huecos. En la morfología superficial de las membranas con segmentos de POE de mayor peso molecular (PEBA 1 y 3) fue más evidente el tipo de estructura bifásica reportada para las poliéteramidas [46, 107]. En estas membranas se observan dominios cristalinos, en este caso, provenientes de los segmentos de POE 8000 g/mol. Por tal motivo, para las membranas con menor concentración de segmento de poliéter (PEBA 1 y 2) es menos evidente la formación de los dominios cristalinos.

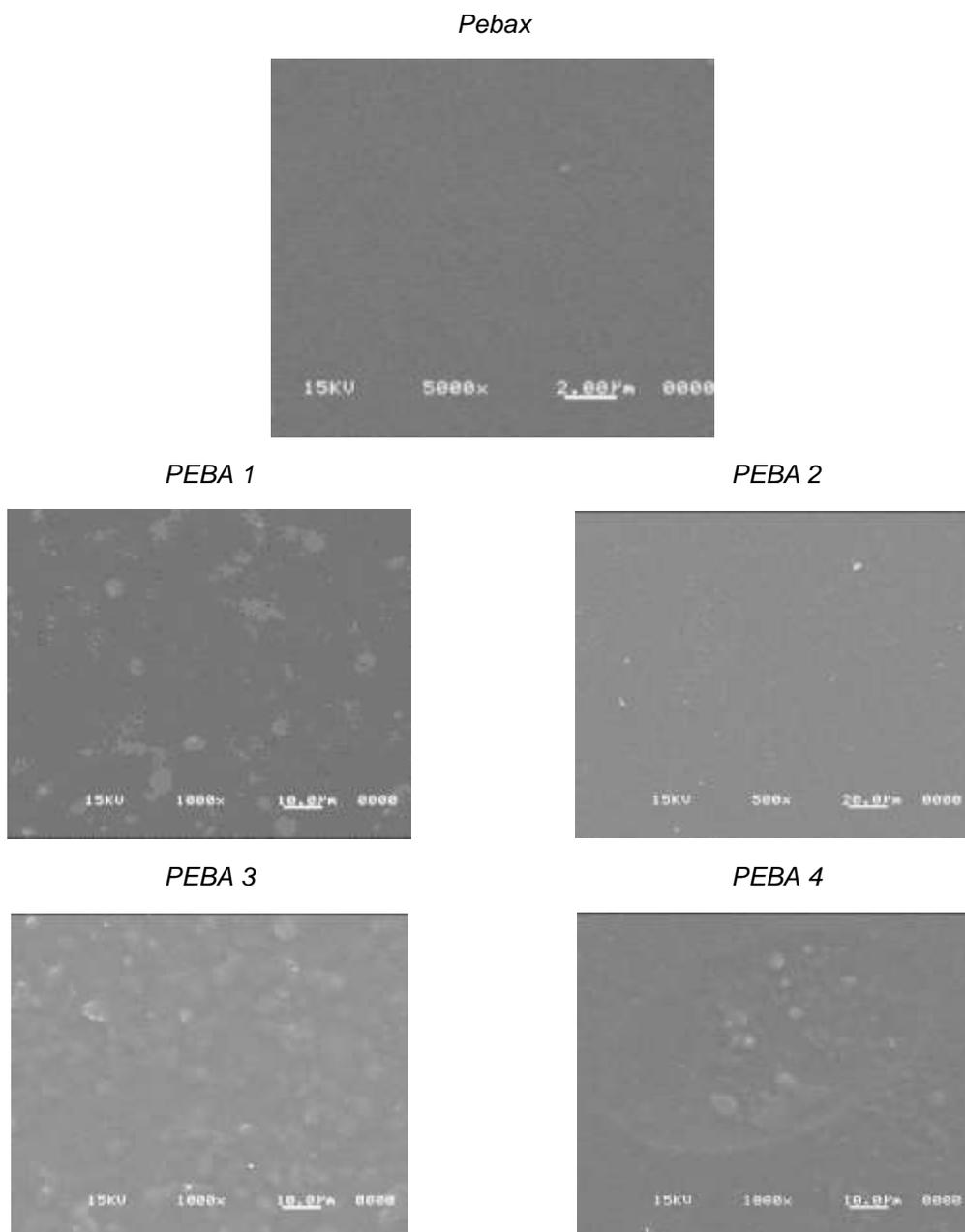


Figura 44. Micrografías de SEM de la superficie de Pebax y las membranas compuestas de PEBA

A continuación, se muestran en la Figura 45 las micrografías de SEM de la sección transversal de las membranas de PEBA soportadas en PSU. En las micrografías se observan dos capas con morfologías diferentes y una buena adhesión entre ambas. La capa porosa con estructura tipo dedo que corresponde al soporte de PSU y la

capa activa densa que corresponde a la membrana de PEBA. El espesor de la capa activa de las membranas con PEBA 1 (40Ny6AA1-60POE8000:Pebax) y PEBA 2 (40Ny6AA2-60POE4000:Pebax) fue de aproximadamente 50 μm . Para las membranas con PEBA 3 (20Ny6AA3-80POE8000:Pebax) y PEBA 4 (20Ny6AA4-80POE4000:Pebax) se observaron espesores de 100 μm . Cabe señalar que para las membranas compuestas que fueron evaluadas en los estudios de permeación de gases se obtuvo un espesor similar de alrededor de 40 μm en todos los casos.

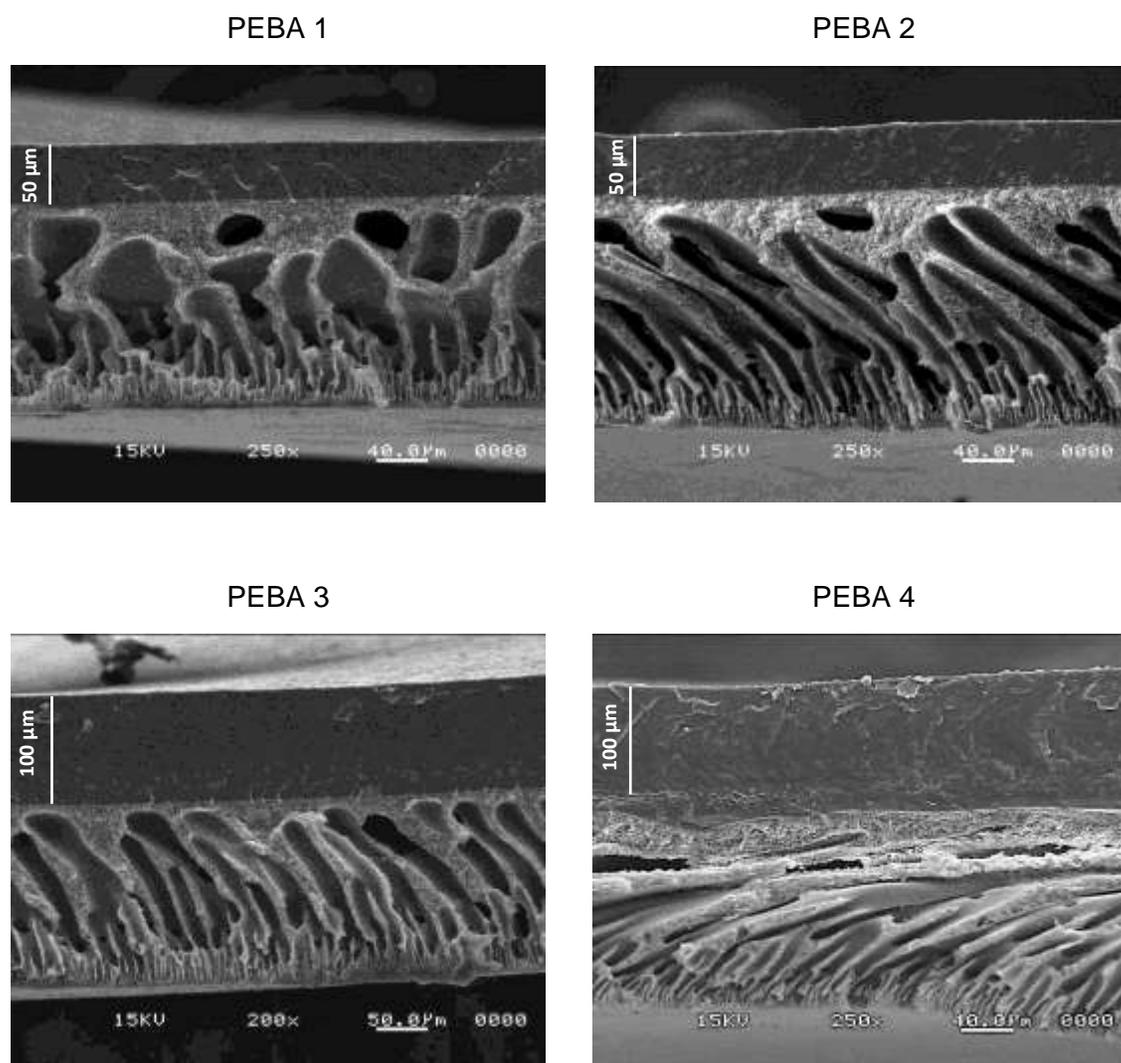


Figura 45. Micrografías de SEM de la sección transversal de las membranas de PEBA soportadas en PSU

3.4.3. Propiedades de permeación de gases de las membranas compuestas de PEBA

Se investigaron las propiedades de permeación de las membranas compuestas de PEBA para una mezcla de CO₂/CH₄, a una presión de 50 psi a temperatura ambiente (20 – 25 °C). También se ensayaron membranas compuestas de Pebax a las mismas condiciones de presión y temperatura. En la Tabla 17 se muestran los valores promedio de permeancia y selectividad de las membranas de PEBA. La permeancia de todas las membranas analizadas disminuyó en el siguiente orden $P_{CO_2} > P_{CH_4}$, un comportamiento característico de las membranas de copolímeros de poliéteramida que ha sido reportado y está relacionado con el diámetro cinético de las moléculas de los gases evaluados, de manera que la molécula de gas metano con mayor diámetro cinético que el dióxido de carbono permea más lento [11, 23]. El mecanismo de separación de estas membranas se basa en el modelo de solución-difusión, el cual consta de tres etapas principales: la solubilización del gas en el material de la membrana, la difusión del gas a través de la membrana y finalmente el gas se desorbe por la cara opuesta de la membrana. La combinación de segmentos rígidos de poliamida con segmentos flexibles de poliéter hacen que los copolímeros de poliéteramida presenten propiedades de permeabilidad de gases selectiva. Esto debido a que el poliéter presenta una alta afinidad por gases polares debido a interacciones dipolo-cuadrupolo entre los grupos oxígeno del éter con el CO₂, lo que facilita su solubilización en la membrana. Por otra parte, el CH₄ no presenta este tipo de interacciones con los grupos funcionales del copolímero, lo que genera una permeabilidad preferencial y selectiva del CO₂ con respecto a otros gases como el CH₄. El proceso de difusión tiene lugar a través de los segmentos flexibles y el volumen libre generado en la membrana, facilitando una mayor movilidad del CO₂ y a la vez, una mayor permeabilidad [137].

Tabla 17. Permeancia y selectividad de las membranas compuestas de PEBA y Pebax

Membrana	Permeancia (GPU)		Selectividad
	CH ₄	CO ₂	CO ₂ /CH ₄
PEBA 1 (40Ny6AA1-60POE8000:Pebax)	1.25	2.63	3.30
PEBA 2 (40Ny6AA2-60POE4000:Pebax)	1.72	4.32	2.52
PEBA 3 (20Ny6AA3-80POE8000:Pebax)	1.35	3.14	4.26
PEBA 4 (20Ny6AA4-80POE4000:Pebax)	2.64	4.64	1.76
Pebax	0.16	1.11	6.94

En todas las membranas compuestas de PEBA se obtuvieron valores de permeancia al CO₂ por encima de la referencia de Pebax, no siendo así con la selectividad. Este hecho, ha sido observado por otros autores, donde describen que existe una relación inversa entre permeabilidad y selectividad de las membranas para la separación de gases. La selectividad se refiere a la capacidad de la membrana para discriminar entre moléculas de CO₂ y CH₄. Generalmente, las membranas más permeables resultan ser menos selectivas.

Los resultados de permeabilidad de las membranas compuestas de PEBA con respecto a Pebax sugieren mayores interacciones dipolo-cuadrupolo entre el CO₂ y los enlaces polares en el componente de poliéter de este copolímero, que es la fase a través de la cual ocurre la mayor parte del transporte de gas [23]. La permeancia al CO₂ se favoreció en aquellas membranas que contenían segmentos de poliéter de menor longitud (4000 g/mol), siendo PEBA 2 y 4, este efecto fue independiente de la proporción de este segmento. Si bien varios autores han precisado que las propiedades de permeancia de las membranas de poliéteramida dependen en gran medida de la cantidad del componente de poliéter los resultados obtenidos difieren

un poco. Se espera que a medida que aumenta la composición de poliéter, aumenta la permeancia al CO₂ debido a una mayor presencia de unidades éter, que aumentan la solubilidad del CO₂ y favorecen su transporte a través de la membrana [14 – 21].

A partir de los resultados analizados anteriormente por XDR, DSC y TGA se concluyó que en las membranas de PEBA la longitud del segmento de poliéter, independientemente de la proporción, regula el contenido de la fase cristalina y no los segmentos de poliamida. Por tanto, las membranas con menor longitud de segmento de poliéter (PEBA 2 y 4) presentaron un menor grado de cristalinidad. Por tanto, presentan una mayor proporción de regiones amorfas que facilitó la permeación de CO₂ y redujo la selectividad con respecto al CH₄.

Las membranas con mayor longitud de segmento de poliéter (PEBA 1 y 3) presentaron un balance entre permeabilidad y selectividad. De acuerdo al análisis anterior, la membrana de PEBA 3 que contiene la mayor proporción y mayor longitud de segmento de poliéter (8000 g/mol) mostró una selectividad cercana a la referencia de Pebax y permeancia de 3.14 GPU, alrededor de 3 veces su valor. Esta membrana fue seleccionada para conformar la membrana de matriz mixta.

ETAPA 5: SÍNTESIS DE LA SÍLICE COK-12 FUNCIONALIZADA

En esta etapa se discuten los resultados obtenidos de la síntesis de la sílice COK-12 funcionalizada utilizada como relleno inorgánico para la obtención de membranas de matriz mixta con características mejoradas para la separación de gases. La incorporación de COK-12 funcionalizada (COK-12F) en las membranas compuestas basadas en PEBA puede mejorar la selectividad y permeabilidad de las membranas debido a su estructura porosa y alta área superficial. La sílice mesoporosa COK-12 se obtuvo mediante una ruta de síntesis bajo condiciones relativamente suaves de temperatura y pH con respecto a otras sílices mesoporosas. Aunado a esto, el alto ordenamiento de la estructura mesoporosa favorece la difusión del gas y otorgan espacio disponible para la funcionalización con especies orgánica. La funcionalización posterior de la sílice COK-12 mediante injerto con 3-(aminopropil) trimetoxisilano (APTMS) puede favorecer la interacción con el CO₂ [138]. A continuación, se presentan los resultados obtenidos por diferentes técnicas de caracterización para analizar la estructura fisicoquímica, la morfología y las propiedades térmicas de la sílice COK-12.

3.5. Síntesis y caracterización de la sílice COK-12 funcionalizada

3.5.1. Análisis por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

El APTMS es un agente de acoplamiento organosilano que contiene un grupo amino reactivo. Cuando se injerta en la superficie de la sílice COK-12, el APTMS se une covalentemente a través de sus grupos trimetoxisilano, formando enlaces Si–O–Si con los grupos hidroxilo de la superficie de la sílice. Este proceso de injerto da lugar a la introducción de grupos amino (–NH₂) en la superficie de la sílice, los cuales favorecen la afinidad por el CO₂. Las partículas de sílice COK-12 funcionalizadas se analizaron mediante análisis FT-IR y se compararon con la sílice sin funcionalizar (Figura 46). En el espectro FT-IR se aprecia para la sílice COK-12 una banda ancha de la vibración O–H a 3436 cm⁻¹. Esta banda no se aprecia luego de la funcionalización, lo que sugiere que los grupos silanol reaccionaron con el APTMS

para formar enlaces siloxano. La banda a 1630 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de flexión O–H de moléculas de agua adsorbidas en la superficie. Las bandas a 1051 y 800 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de Si–O–Si, respectivamente. Después de la funcionalización de las partículas de sílice con APTMS, se presentó una banda de muy baja intensidad en 2928 cm^{-1} atribuida a la vibración de estiramiento de los enlaces C–H de la cadena hidrocarbonada del aminopropil injertado, tal como se ha observado en sistemas similares [139, 140].

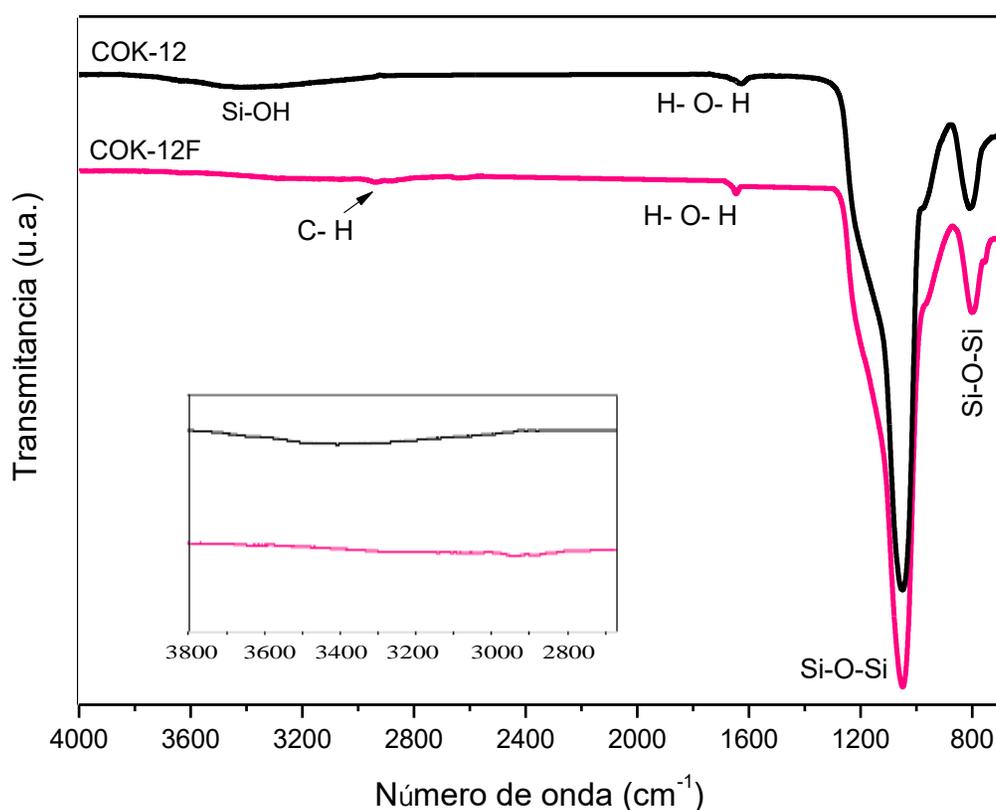


Figura 46. Espectros de FT-IR de la sílice COK-12 y COK-12F

3.5.2. Análisis por difracción de rayos X

En la Figura 47 se muestra el difractograma de ángulo bajo de la sílice COK-12 funcionalizada y sin funcionalizar. La sílice COK-12 presenta un patrón de difracción típico de una simetría $P6m$ hexagonal con las tres reflexiones características, una señal principal a 0.94° en 2θ que corresponde a la reflexión (10) y otras de menor intensidad a 1.58° y 1.80° en 2θ que corresponden a las reflexiones (11) y (20), respectivamente [31]. La distancia interplanar de la sílice COK-12 sintetizada fue de 9.4 nm y concuerda con valores obtenidos en sistemas similares [32]. Luego de la funcionalización, hubo un decrecimiento de la reflexión principal y ausencia de las demás reflexiones, que ha sido atribuido a la presencia del compuesto orgánico que altera la interacción de los rayos X y el contraste de la dispersión [141]. También se observó un ligero desplazamiento a ángulos mayores de la reflexión principal de 0.94° a 0.95° . Este cambio es un indicativo de la reducción de la distancia interplanar promedio (de 9.4 a 9.3 nm), lo cual podría deberse a un bloqueo parcial de los poros por los grupos amino injertados. Este fenómeno podría reducir de manera parcial la permeabilidad del gas y aumentar la selectividad.

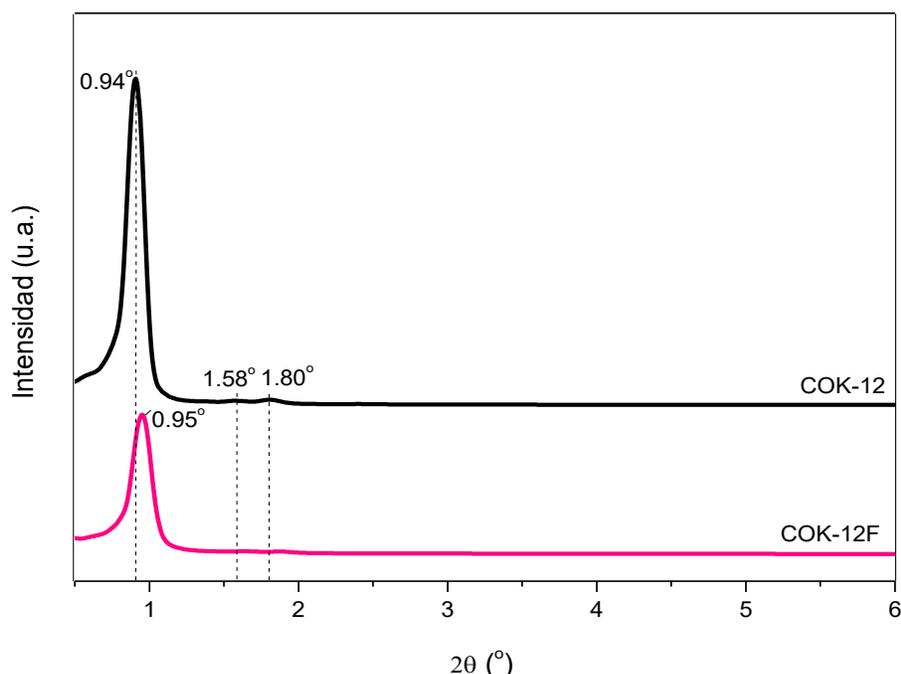


Figura 47. Difractogramas de SAXS de las sílices COK-12 y COK-12F

3.5.3. Análisis termogravimétrico

En la Figura 48 se muestran los termogramas de TGA de la sílice COK-12 funcionalizada y sin funcionalizar. Alrededor de 100 °C ocurre una pérdida de peso producida por la liberación de humedad superficial y ocluida en los mesoporos presente en la muestra, además de la descomposición de los hidroxilos del grupo silanol presentes en la muestra [142]. En la sílice COK-12F, se aprecia una pérdida de peso progresiva que inicia alrededor de los 250 °C, aproximadamente un 12% en peso asociada a la descomposición del compuesto orgánico injertado.

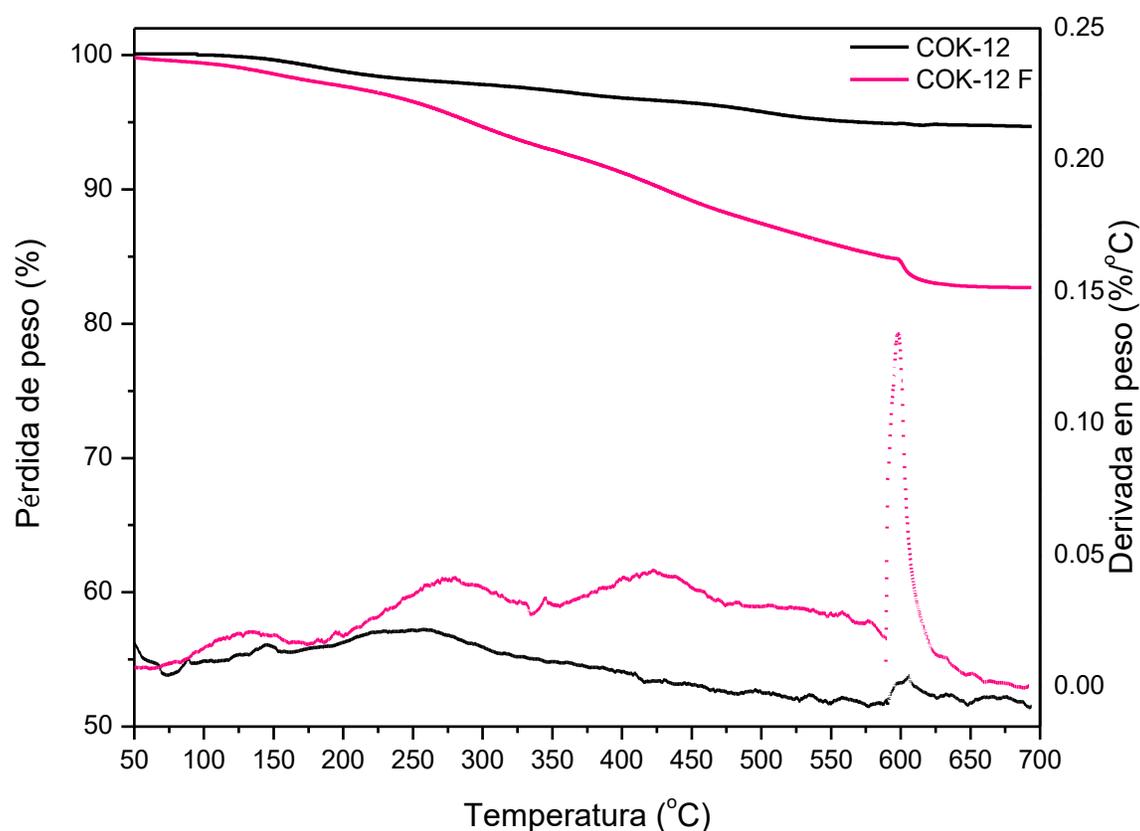


Figura 48. Termogramas de TGA de la sílice COK-12 y COK-12F

3.5.4. Análisis por microscopía electrónica de barrido

En la Figura 49 se muestra la micrografía de SEM de la sílice COK-12 funcionalizada, en la cual se puede apreciar su forma irregular tipo plaqueta hexagonal con un diámetro 500 nm aproximadamente. La morfología obtenida concuerda con la reportada por Jammaer y col. [31], pioneros en la síntesis de la sílice COK-12.

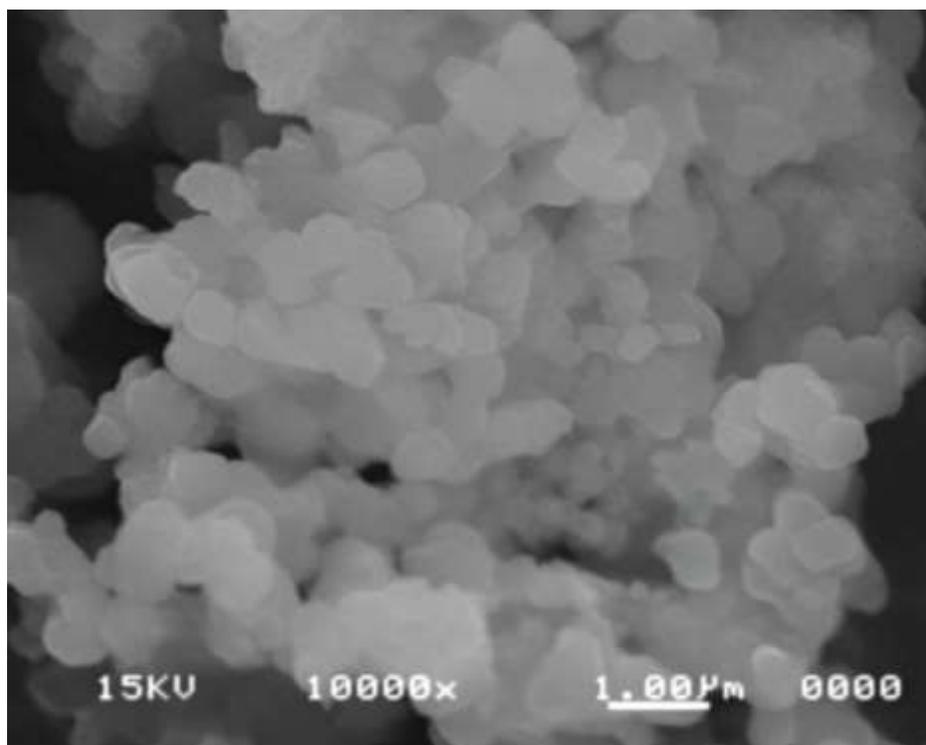


Figura 49. Micrografía de SEM de la sílice COK-12F

3.5.5. Análisis por microscopía electrónica de transmisión

La estructura porosa de la sílice COK-12 se confirmó mediante las micrografías de TEM que se presentan en la Figura 50a y se compara con la sílice COK-12 funcionalizada en la Figura 50b. En las micrografías se muestran las plaquetas de sílice mesoporosa con arreglo hexagonal altamente ordenado.

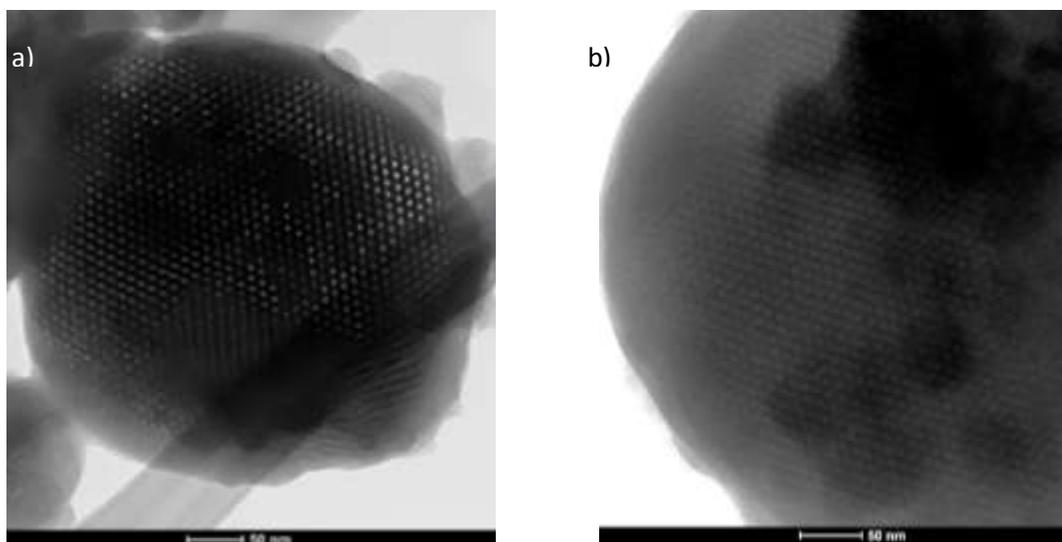


Figura 50. Micrografías de TEM de la sílice a) COK-12 y b) COK-12F

3.5.6. Adsorción-desorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de las sílices COK-12 y COK-12F se estudiaron mediante adsorción-desorción de nitrógeno. Las isothermas de adsorción y la distribución de tamaños de poro se presentan en las Figuras 51 y 52, respectivamente. Ambas muestras presentan isothermas tipo IV, según la clasificación de la IUPAC y es característica de materiales mesoporosos, donde la adsorción de gas dentro de los poros se da en multicapas. Esto indica que, durante el proceso de adsorción, el gas comienza a llenar los poros formando una capa inicial. Conforme se incrementa la presión, más moléculas de gas se van adsorbiendo formando capas sucesivas hasta que los poros se llenan completamente. Se aprecia el ciclo de histéresis tipo H1 donde la curva de adsorción y desorción difieren y se encuentran dispuestas de manera paralela, lo que se atribuye a la condensación capilar en poros de forma irregular con distribución de tamaños estrecha. El área superficial calculada para la sílice COK-12 fue de 432.1 m²/g, con volumen de poro de 0.479 cm³/g, valores similares a los reportados en la literatura bajo las condiciones de síntesis utilizadas [31]. En el caso de la sílice COK-12 funcionalizada, se obtuvieron valores de área superficial de 189.8 m²/g y con volumen de poro de 0.365 cm³/g. La reducción en los valores es ocasionada por la

presencia del injerto del compuesto orgánico. Las curvas de distribución de tamaño de poro muestran el tamaño de poro promedio centrado en 4.5 – 4.8 nm.

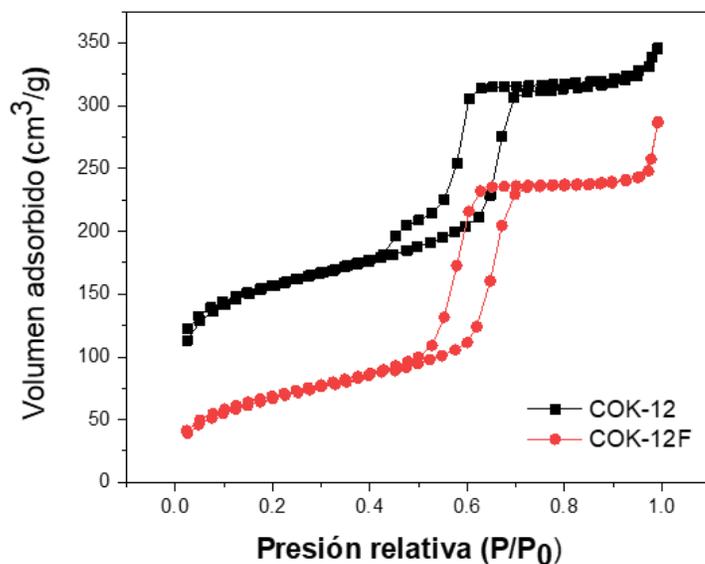


Figura 51. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 para las sílices COK-12 y COK-12F

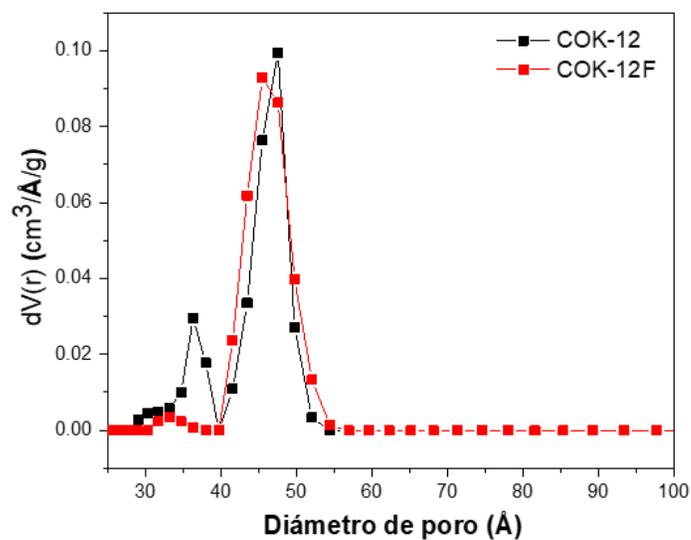


Figura 52. Distribución de tamaño de poro para las sílices COK-12 y COK-12F

ETAPA 6: OBTENCION DE MEMBRANAS MIXTAS COMPUESTAS DE PEBA/COK-12F

En esta etapa se evaluaron las membranas de matriz mixta compuestas de PEBA y sílice COK-12 funcionalizada con el fin de mejorar el desempeño en la separación de CO₂. La incorporación de partículas de sílice COK-12F a la membrana compuesta de PEBA puede proporcionar rutas adicionales y mejoradas para el transporte de moléculas de CO₂, así como favorecer la selectividad. Para la preparación de la membrana de matriz mixta compuesta con un 5% en peso de sílice COK-12F se tomó en cuenta PEBA 3, compuesto por el copolímero sintetizado 20Ny6AA3-80POE8000 y Pebax 2533 en relación 80:20 en peso, ya que presentó el mejor desempeño en los ensayos de permeabilidad de gases con respecto a las otras membranas evaluadas. A continuación, se presentan los resultados obtenidos por diferentes técnicas de caracterización para analizar las propiedades fisicoquímicas, morfología, propiedades térmicas y propiedades de permeación de la membrana de matriz mixta compuesta PEBA 3/COK-12F.

3.6. Obtención y caracterización de las membranas mixtas PEBA/COK-12F

3.6.1. Análisis por espectroscopia infrarroja

En la Figura 53 se muestra el espectro de FT-IR de la membrana de PEBA 3/COK-12F y se compara con PEBA 3. En el espectro de la membrana de matriz mixta se observan las señales características de PEBA 3, descritas anteriormente. La banda de absorción en 3295 cm⁻¹ atribuida a la vibración de estiramiento del enlace N–H de la amida. Las dos bandas a 2926 y 2853 cm⁻¹ que corresponden a la tensión del enlace C–H de la secuencia de metileno. A 1645 cm⁻¹ se observa la banda de absorción de la vibración de estiramiento del enlace C=O de la amida y la banda de absorción del grupo C=O del éster a 1731 cm⁻¹. La absorción a 1546 cm⁻¹ es atribuida a la vibración de flexión del enlace N–H de la amida y a 1096 cm⁻¹ está la vibración de estiramiento del enlace C–O del éter. Se infiere que la señal de vibración Si–O–Si de la sílice que aparece en esta misma región está siendo

traslapada. La señal en 800 cm^{-1} corresponde al enlace Si-OH de la sílice COK-12F [143].

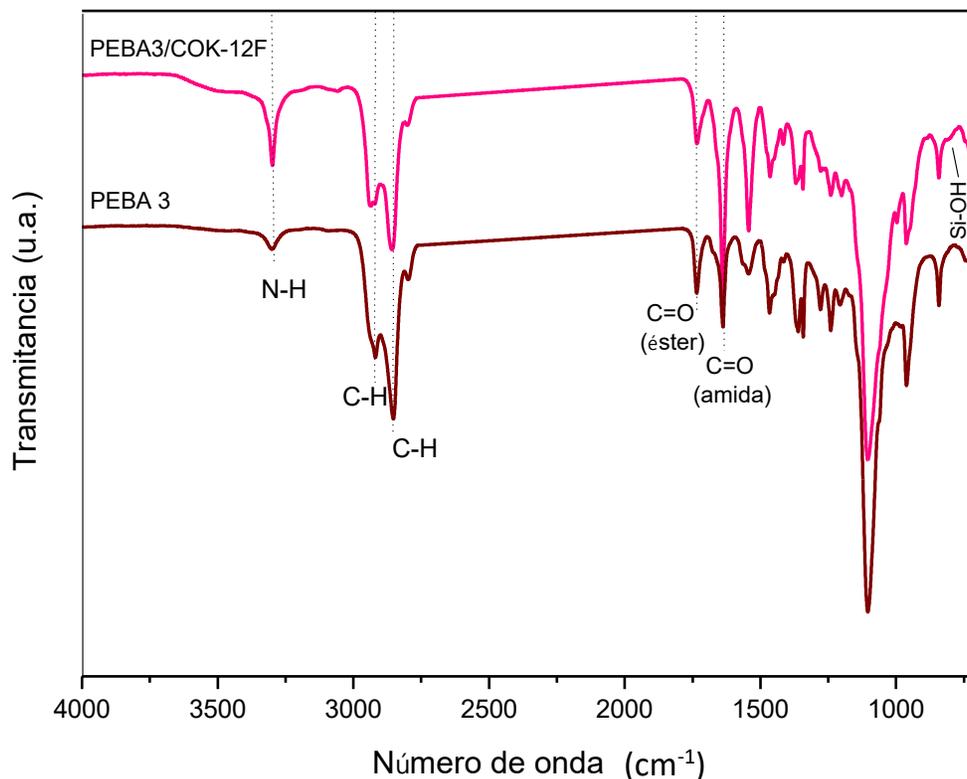


Figura 53. Espectros de FT-IR de las membranas de PEBA 3/COK-12F y PEBA 3

3.6.2. Análisis por difracción de rayos X

Los cambios en la estructura cristalina de la membrana de PEBA 3 al incorporar las partículas de sílice COK-12F fue analizada a través de WAXS como se muestra en la Figura 54. En el difractograma de la membrana mixta se observan las señales características de PEBA 3, en 14° y 17° en 2θ correspondiente a los segmentos de poliéter. Al incorporar la sílice COK-12F en la matriz polimérica se observó una reducción de la intensidad de las señales características lo cual puede atribuirse a la presencia de las partículas de sílice entre las cadenas poliméricas [144, 145]. Esto podría explicarse por el hecho de que las partículas de sílice disminuyen la

densidad de empaquetamiento de las cadenas [146]. También se observó un ligero desplazamiento a ángulos menores de 0.1° en 2θ . Utilizando la señal más intensa en cada muestra y la ley de Bragg, se determinó que la distancia interplanar promedio entre las cadenas poliméricas aumentó de 0.52 a 0.53 nm. La distancia interplanar se puede asociar al espacio entre cadenas disponible para el transporte de pequeñas moléculas de gas a través de la membrana polimérica. Por lo tanto, se espera que a mayor distancia la membrana sea más permeable a las moléculas de gas. De acuerdo al análisis en *WinPLOTR*, al incorporar la sílice COK-12 el grado de cristalinidad se redujo de 63% a 55%, lo cual corresponde a una mayor región amorfa que pudiera favorecer el proceso de separación de gases.

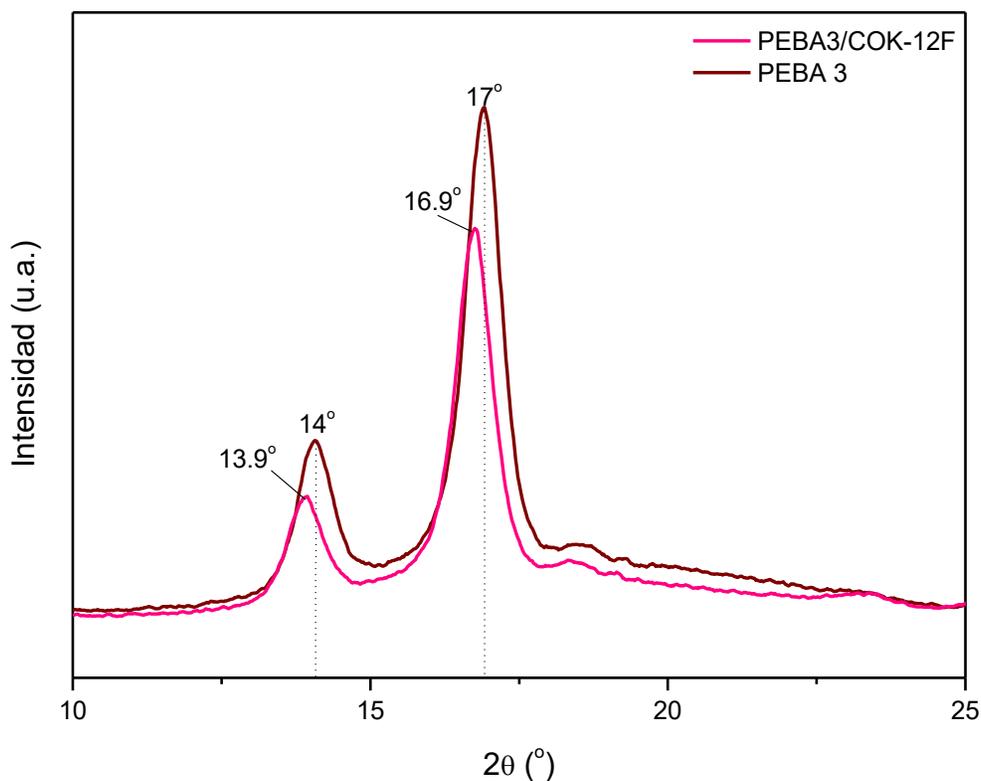


Figura 54. Patrones de difracción de WAXS de las membranas de PEBA 3/COK-12F y PEBA 3

3.6.3. Análisis por calorimetría diferencial de barrido

El comportamiento térmico de la membrana de matriz mixta PEBA 3/COK-12F fue analizado mediante DSC y los resultados se comparan con PEBA 3, como se muestra en la Figura 55. Se observan las dos endotermas de fusión, la de mayor temperatura correspondiente a los segmentos de poliamida y la de menor temperatura asociada al poliéter.

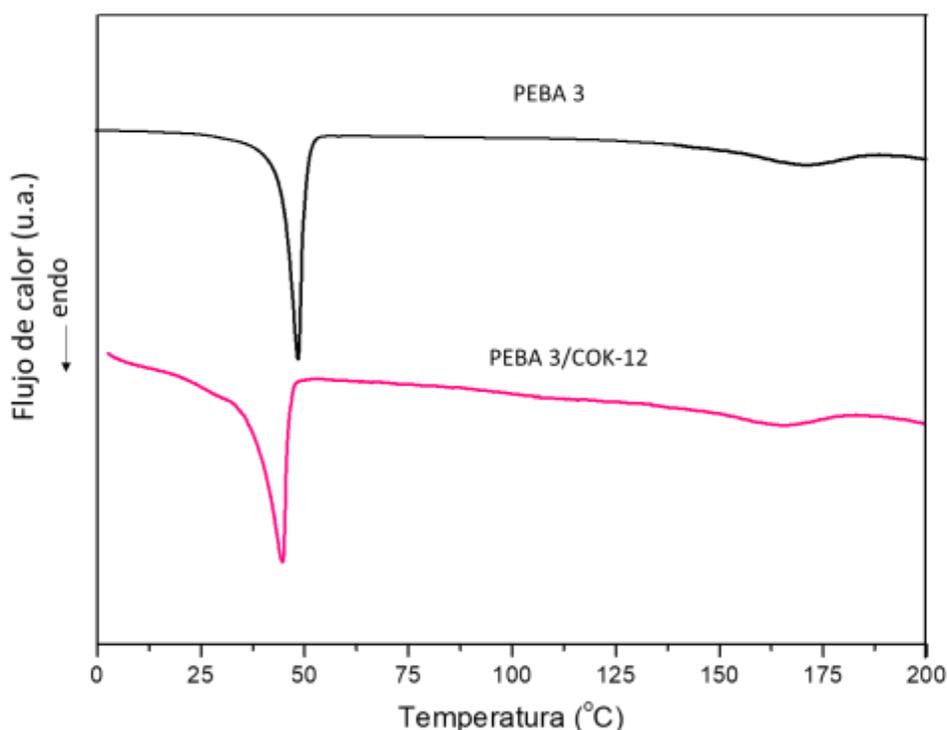


Figura 55. Termogramas de DSC de las membranas de PEBA 3/COK-12F y PEBA 3

En la Tabla 18 se muestran los valores de temperatura de fusión y entalpía de la membrana de matriz mixta PEBA 3/COK-12F y la membrana de PEBA 3. Al incorporar la sílice COK-12F hubo una ligera reducción de las temperaturas de fusión de los segmentos de poliamida y poliéter, así como de la entalpía de fusión. Esto revela que la membrana de matriz mixta requiere de una menor energía para la fusión de sus cristales como consecuencia de cristales menos perfectos y de

menor espesor. La presencia de las partículas de sílice COK-12F restringe el arreglo regular de las cadenas de polímero y por tanto reduce la cristalinidad [147].

Tabla 18. Temperatura de fusión y entalpía de PEBA 3/COK-12F y PEBA 3

Membrana	$T_{f, PA}$ (°C)	$T_{f, PE}$ (°C)	$\Delta H_{f, PA}$ (J/g)	$\Delta H_{f, PE}$ (J/g)
PEBA 3/COK-12F	172.2	44.9	3.1	15.9
PEBA 3	173.8	49.9	4.2	17.3

3.6.4. Análisis termogravimétrico

El termograma de TGA de la membrana de matriz mixta PEBA 3/COK-12F se presenta en la Figura 56 y se compara con el de PEBA 3. La membrana de PEBA 3 registró una pérdida en peso a una temperatura de 408.3 °C debido a la descomposición de los enlaces de las cadenas poliméricas. La membrana de matriz mixta PEBA 3/COK-12F mantuvo dicho comportamiento frente al incremento de temperatura, exhibiendo la misma pérdida en peso que la membrana polimérica, indicativo de que la estabilidad térmica de las membranas no fue alterada sustancialmente por la presencia de las partículas de sílice. El residuo obtenido (5% en peso) correspondió al contenido de sílice presente en la membrana híbrida.

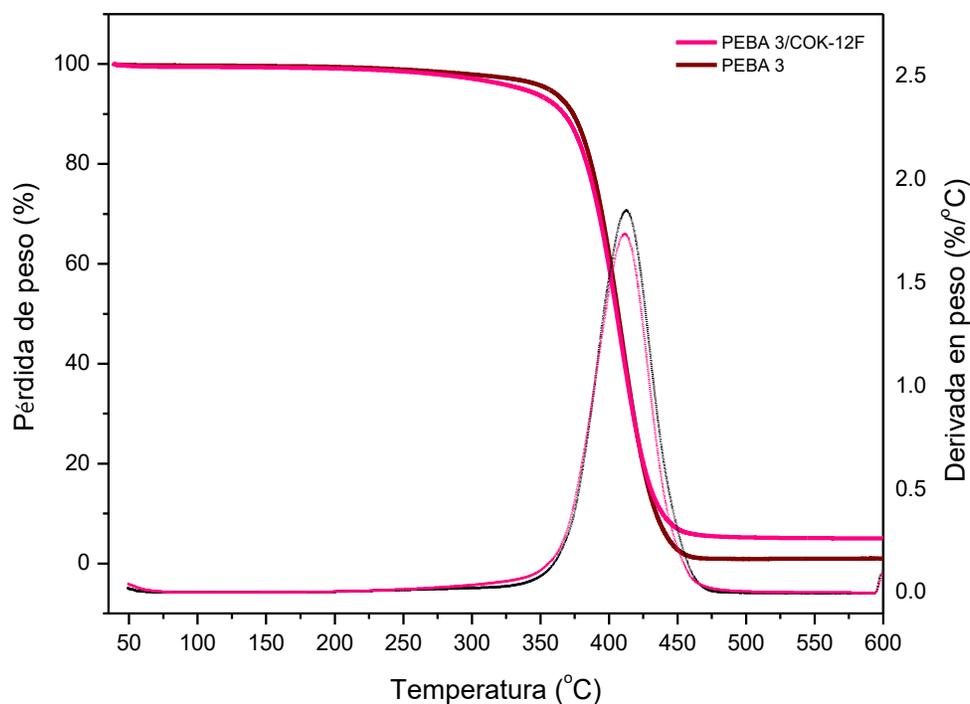


Figura 56. Termogramas de TGA de las membranas de PEBA 3/COK-12F y PEBA 3

En la Tabla 19 se muestran los valores de temperatura de degradación inicial y temperatura máxima de degradación de las membranas de PEBA 3/COK-12F y de PEBA 3. La incorporación de sílice COK-12F no afectó la temperatura máxima de degradación de la membrana. No obstante, la degradación inicial de la membrana se redujo 19.0 °C, lo cual puede estar relacionado a que la membrana de matriz mixta presenta un menor grado de cristalinidad por lo que se requiere de una menor energía para que dé inicio a la descomposición las cadenas poliméricas. Sin embargo, este valor de inicio de descomposición es todavía alto, y no afectaría en el potencial uso de este material como membrana.

Tabla 19. Temperatura de degradación inicial y temperatura máxima de las membranas de PEBA 3/COK-12F y PEBA 3

Material	T _{inicial} (°C)	T _{max} (°C)
PEBA 3/COK-12F	337.0	408.2
PEBA 3	356.1	408.3

3.6.5. Análisis por microscopía electrónica de barrido

En la Figura 57 se muestra la micrografía de SEM de la sección transversal de la membrana de matriz mixta compuesta PEBA 3/COK-12F. La capa superior densa de 40 μm corresponde a la membrana de matriz mixta PEBA 3/COK-12F en la cual se observan las partículas de sílice embebidas y distribuidas en la matriz polimérica, las cuales se marcaron con círculos blancos. No se observaron vacíos interfaciales entre las partículas de sílice COK-12F y PEBA 3, lo que indica una buena adhesión entre el relleno y la matriz polimérica. La capa porosa que se muestra corresponde al soporte de PSU.

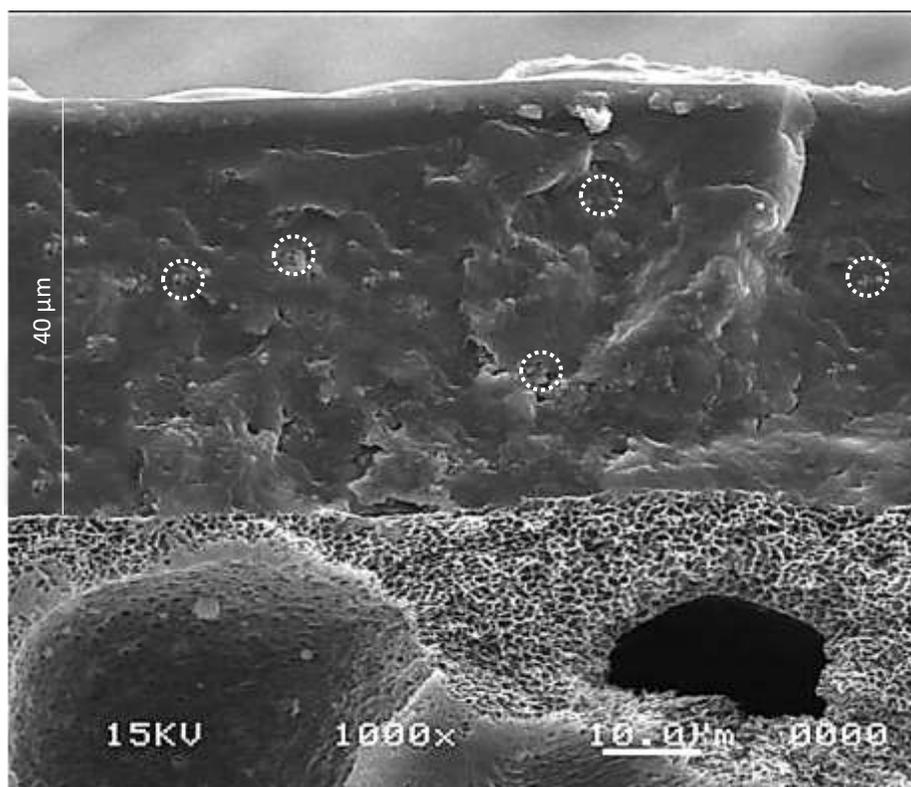


Figura 57. Micrografía SEM de la sección transversal de la membrana de matriz mixta compuesta PEBA 3/COK-12F

3.6.6. Propiedades de permeación de gases de la membrana PEBA/COK-12

En la Figura 58 se muestra el valor promedio de permeancia de la membrana de matriz mixta compuesta PEBA3/COK-12F y se compara con la membrana de PEBA 3. Los resultados muestran que al adicionar 5% en peso de la sílice COK-12F a la membrana de PEBA 3 se obtuvo un incremento de 2.63 GPU, casi el doble del valor de permeancia del CO₂. La presencia de la sílice COK-12F en la matriz polimérica crea más caminos en los cuales el CO₂ puede difundirse más fácilmente a través de la estructura mesoporosa. Los grupos amino presentes en la sílice COK-12 después de la funcionalización mejoraron su capacidad para interactuar favorablemente con las moléculas de CO₂. Estas interacciones facilitan la adsorción y difusión del CO₂ a través de la membrana, ya que el gas se adsorbe más fácilmente en estos sitios activos, favoreciendo la difusión de este gas y con ello, la permeabilidad [148]. Además, indica una buena integración de la sílice COK-12F y la matriz polimérica, optimizando así las rutas de permeación para el CO₂. Por otro lado, la permeabilidad del CH₄ se redujo a la mitad con respecto a la membrana de PEBA 3, lo cual se traduce a una separación más efectiva. Dado que el CH₄ no interactúa tan fuertemente con los sitios activos en la sílice, su solubilidad en la membrana no se ve tan favorecida como la del CO₂.

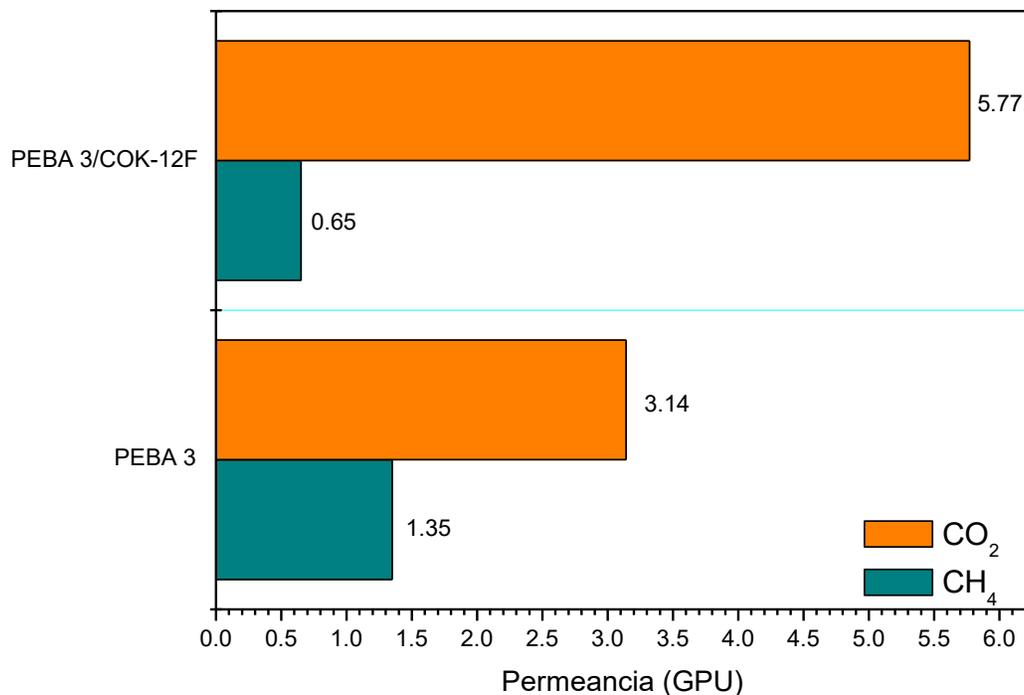


Figura 58. Permeancia de la membrana de matriz mixta compuesta PEBA 3/COK-12F y de PEBA 3

En la Figura 59 se muestran los valores de selectividad obtenidos de la separación de la mezcla de CO₂/CH₄ de la membrana de matriz mixta compuesta PEBA 3/COK-12F y se compara con PEBA 3. La incorporación de la sílice COK-12F incrementó dos veces la selectividad de la membrana para la mezcla de gases CO₂/CH₄. La selectividad al CO₂ se favoreció por las interacciones del gas con los grupos amino de la superficie de la sílice COK-12 y los grupos polares de PEBA. Por lo tanto, a mayor concentración de grupos polares, las interacciones entre la membrana de matriz mixta y el CO₂ se favorecen y, en consecuencia, hay un incremento de la solubilidad del CO₂.

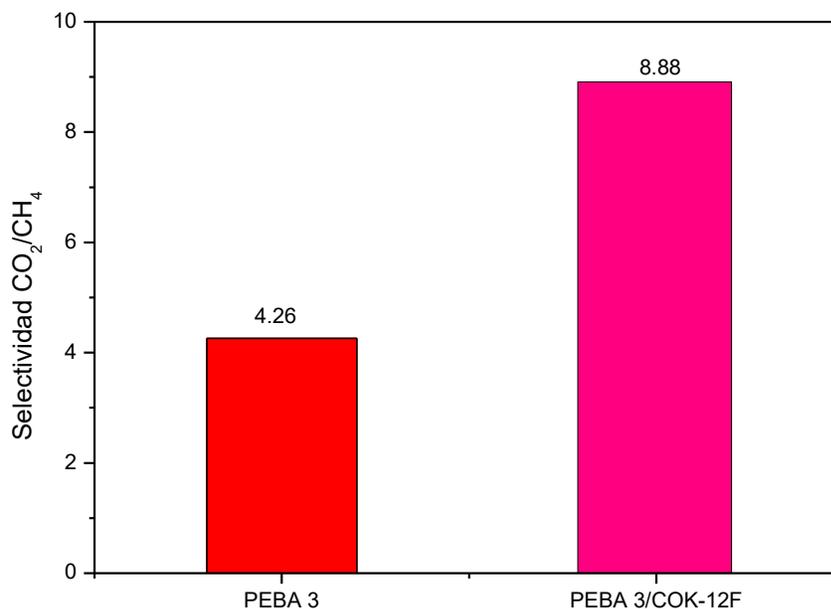


Figura 59. Selectividad de la membrana de matriz mixta compuesta PEBA 3/COK-12F y de PEBA 3

El desempeño de separación de gases de la membrana de matriz mixta PEBA 3/COK-12F preparada en este trabajo se comparó con el rendimiento de algunas MMM reportadas en la literatura. La Tabla 20 muestra el desempeño de separación de gases de MMM en configuración de membrana compuesta que contienen copolímeros de bloque de poliéteramida con rellenos inorgánicos como ZIF-8, sílice MCM-41, óxido de grafeno (GO), entre otros.

Tabla 20. Desempeño de varias MMM basadas en copolímeros de poliéteramida y diferentes rellenos

Membrana	Relleno (%)	Gases	T (°C)	P (bar)	P _{CO2} (GPU)	Selectividad	Ref.
Pebax1657/ZIF-8	15	CO ₂ /N ₂	23	1	1.0	34.8	149
Pebax1657/UiO-66	10	CO ₂ /N ₂	25	3	5.4	56.6	150
Pebax1657/NH ₂ -MIL-53	10	CO ₂ /N ₂	35	10	1.6	55.5	151
Pebax1657/NaY	10	CO ₂ /N ₂	30	2	3.6	35	152
Pebax1657/MCM-41	20	CO ₂ /N ₂	25	2	1.4	53	153
Pebax1657/GO	0.7	CO ₂ /N ₂	35	2	1.2	41.2	154
PEBA3/COK-12	5	CO ₂ /CH ₄	25	5	5.77	8.88	*

*este trabajo

El análisis comparativo entre la permeación al CO₂ y la selectividad de varias MMM indica que la permeancia al CO₂ de la membrana preparada en este trabajo es mayor que la permeancia de las MMM reportada en otros trabajos de investigación; sin embargo, se obtuvieron valores menores de selectividad CO₂/CH₄. Los estudios comparativos de membranas tanto poliméricas como de matriz mixta para la permeación de gases son complejos y difíciles de equipar por varias razones, relacionadas principalmente con la variabilidad en la formulación de las membranas, la configuración y los parámetros experimentales de preparación y evaluación de las propiedades de transporte. Esto debido a que los estudios pueden realizarse a presiones, temperaturas y composición de los gases distintas. Es así que, la permeancia y selectividad de las membranas pueden variar significativamente con respecto a estos parámetros.

Los resultados obtenidos en este trabajo son prometedores, demostrando la mejoría de las propiedades de transporte y separación de una mezcla de CO₂/CH₄ al incorporar la sílice COK-12 amino-funcionalizada en la matriz de PEBA. La sílice COK-12F posee una buena afinidad y una solubilidad específica al CO₂, lo que resulta en una mayor solubilidad y difusión. Además, los grupos funcionales en la superficie de la sílice COK-12 propiciaron una mayor afinidad al CO₂ lo cual permitió el transporte preferencial a través de la membrana.

4. CONCLUSIONES

- Una serie de copolímeros de Ny6AA-POE fueron sintetizados a partir del Ny6 funcionalizado con ácido adípico y POE con pesos moleculares de 8000 y 4000 g/mol. La composición real de los copolímeros determinada por RMN-¹H fue similar a la composición teórica PA:PE de 40:60 y 20:80% en peso, y los pesos moleculares alrededor de 20000 g/mol. Las bandas de adsorción de los grupos funcionales y su intensidad como son la vibración del carbonilo del éster y de la amida y el C–O del éter mostradas en los espectros de FT-IR corresponden a los segmentos de PA y PE y a su composición. En los copolímeros se presentó la tendencia que, a mayor composición y peso molecular del segmento de POE, mayor temperatura de fusión. Una tendencia similar se observó en la estabilidad térmica determinada por TGA con temperaturas de inicio de descomposición entre 275 y 317 °C. Este rango de temperatura es adecuado para la separación de gases en procesamiento de gas natural y en la captura de CO₂ en la post-combustión.
- Los PEBA conformados por la mezcla de los copolímeros Ny6AA-POE y Pebax 2533 comercial en composición 80:20 en peso mostraron también termogramas de TGA con pérdida en peso en una sola etapa, y evidenciaron el aumento en la estabilidad térmica al registrar temperaturas iniciales y máximas de degradación superiores a los copolímeros Ny6AA-POE sintetizados.
- Las micrografías de SEM de las membranas compuestas de PEBA depositadas sobre el soporte poroso de polisulfona mostraron buena adhesión soporte-capas activa. Además de que el soporte aportó resistencia mecánica a la membrana densa de PEBA durante la separación de gases.
- En los ensayos de permeación de mezcla de gases de CO₂/CH₄ se encontró que los sistemas más permeables al CO₂ fueron PEBA 2 (40Ny6AA2-60POE4000:Pebax) y PEBA 4 (20Ny6AA4-80POE4000:Pebax), pero menos selectivos, mientras que los sistemas más selectivos y con una permeabilidad aceptable de CO₂ fueron PEBA 1 (40Ny6AA1-

60POE8000:Pebax) y PEBA 3 (20Ny6AA3-80POE8000:Pebax). Este comportamiento indica que las propiedades de permeación se favorecen a una mayor composición y longitud del segmento de PE, debido a una mayor presencia de unidades éter que favorecieron la solubilidad del CO₂. De esta manera, la membrana hecha a partir de PEBA 3 alcanzó una permeancia al CO₂ de 3.14 GPU y la más alta selectividad de 4.26.

- La sílice mesoporosa COK-12 se obtuvo mediante una ruta de síntesis simple y en condiciones suaves de reacción con respecto a otras sílices mesoporosas y su funcionalización con 3-(aminopropil) trimetoxisilano se corroboró mediante FT-IR, SAXS, TGA.
- Las propiedades de permeación de mezcla de gases de CO₂/CH₄ de las membranas compuestas de PEBA 3 se favorecieron al adicionar un 5% en peso de sílice COK-12 funcionalizada. La permeancia al CO₂ tuvo un incremento de 5.77 GPU y duplicó la selectividad de la membrana. La selectividad al CO₂ se favoreció por las interacciones del gas con los grupos amino de la superficie de la sílice COK-12F y los grupos polares de PEBA.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. CO₂ emissions in 2021. International Energy Agency. <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-co2-emissions-in-2021-2>
2. Tena, A., Lozano, A. E., Palacio, L., Marcos-Fernández, A., Prádanos, P., de Abajo, J., Hernández, A. (2013). Gas separation properties of systems with different amounts of long poly (ethylene oxide) segments for mixtures including carbon dioxide. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 12, 146-154. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.10.014>
3. Feng, S., Ren, J., Li, Z., Li, H., Hua, K., Li, X., Deng, M. (2013). Poly (amide 12-b-ethylene oxide)/glycerol triacetate blend membranes for CO₂ separation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 19, 41-48. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.08.012>
4. Zhang, Y., Sunarso, J., Liu, S., Wang, R. (2013). Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 12, 84-107. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.10.009>
5. Shirazian, S., Pishnamazi, M., Rezakazemi, M., Nouri, A., Jafari, M., Noroozi, S., Marjani, A. (2012). Implementation of the finite element method for simulation of mass transfer in membrane contactors. *Chemical Engineering & Technology*, 35(6), 1077-1084. <https://doi.org/10.1002/ceat.201100397>
6. Rezakazemi, M., Shirazian, S., Ashrafizadeh, S. N. (2012). Simulation of ammonia removal from industrial wastewater streams by means of a hollow fiber membrane contactor. *Desalination*, 285, 383-392. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.10.030>
7. Farno, E., Rezakazemi, M., Mohammadi, T., Kasiri, N. (2014). Ternary gas permeation through synthesized pdms membranes: Experimental and CFD simulation based on sorption-dependent system using neural network model. *Polymer Engineering & Science*, 54(1), 215-226. <https://doi.org/10.1002/pen.23555>
8. Seader, J. D., Henley, E. J. (2006). *Enhanced Distillation and Supercritical Extraction. Separation Process Principles* (2nd ed.), John Wiley & Sons, Hoboken, NJ.
9. He, X., Hägg, M. B. (2012). Membranes for environmentally friendly energy processes. *Membranes*, 2(4), 706-726. <https://doi.org/10.3390/membranes2040706>
10. Li, N. N., Fane, A. G., Ho, W. W., Matsuura, T. (2011). *Advanced membrane technology and applications*. John Wiley & Sons.
11. Kim, T. H., Koros, W. J., Husk, G. R., O'brien, K. C. (1988). Relationship between gas separation properties and chemical structure in a series of aromatic polyimides. *Journal of Membrane Science*, 37(1), 45-62. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)85068-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)85068-1)

12. Li, H., Freeman, B. D., Ekiner, O. M. (2011). Gas permeation properties of poly (urethane-urea)s containing different polyethers. *Journal of membrane science*, 369(1-2), 49-58. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.024>
13. Luis, P., Van Gerven, T., Van der Bruggen, B. (2012). Recent developments in membrane-based technologies for CO₂ capture. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(3), 419-448. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2012.01.004>
14. Lin, H., & Freeman, B. D. (2005). Materials selection guidelines for membranes that remove CO₂ from gas mixtures. *Journal of Molecular Structure*, 739(1-3), 57-74. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.07.045>
15. Sridhar, S., Suryamurali, R., Smitha, B., & Aminabhavi, T. M. (2007). Development of crosslinked poly (ether-block-amide) membrane for CO₂/CH₄ separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 297(1-3), 267-274. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.10.054>
16. Tocci, E., Gugliuzza, A., De Lorenzo, L., Macchione, M., De Luca, G., & Drioli, E. (2008). Transport properties of a co-poly (amide-12-b-ethylene oxide) membrane: A comparative study between experimental and molecular modelling results. *Journal of Membrane Science*, 323(2), 316-327. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.06.031>
17. Khalilinejad, I., Sanaeepur, H., & Kargari, A. (2015). Preparation of poly (ether 6-block amide)/PVC thin film composite membrane for CO₂ separation: effect of top layer thickness and operating parameters. *Journal of Membrane Science and Research*, 1(3), 124-129. <https://doi.org/10.22079/jmsr.2015.14483>
18. Liu, L., Chakma, A., & Feng, X. (2004). Preparation of hollow fiber poly (ether block amide)/polysulfone composite membranes for separation of carbon dioxide from nitrogen. *Chemical Engineering Journal*, 105(1-2), 43-51. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2004.08.005>
19. Ismail, A. F., Khulbe, K. C., & Matsuura, T. (2015). *Gas separation membranes*. Switzerland: Springer.
20. Ardestani, M. A., Babaluo, A. A., Peyravi, M., Aghjeh, M. R., Jannatdoost, E. (2010). Fabrication of PEBA/ceramic nanocomposite membranes in gas sweetening. *Desalination*, 250(3), 1140-1143. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.127>
21. Mozaffari, V., Sadeghi, M., Fakhari, A., Khanbabaei, G., Ismail, A. F. (2017). Gas separation properties of polyurethane/poly (ether-block-amide) (PU/PEBA) blend membranes. *Separation and Purification Technology*, 185, 202-214. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.05.028>

22. Sijbrandi, N. J., Kimenai, A. J., Mes, E. P., Broos, R., Bar, G., Rosenthal, M., Feijen, J. (2012). Synthesis, morphology, and properties of segmented poly (ether-amide)s with uniform oxalamide-based hard segments. *Macromolecules*, 45(9), 3948-3961. <https://doi.org/10.1021/ma2022309>
23. Car, A., Stropnik, C., Yave, W., Peinemann, K. V. (2008). Tailor-made polymeric membranes based on segmented block copolymers for CO₂ separation. *Advanced Functional Materials*, 18(18), 2815-2823. <https://doi.org/10.1002/adfm.200800436>
24. Yang, Y., Kong, W., Cai, X. (2018). Preparation and characterization of a new class of poly (ether-block-amide)s via solvent free reactive processing. *Polymers for Advanced Technologies*, 29(1), 490-496. <https://doi.org/10.1002/pat.4138>
25. Asghari, M., Mosadegh, M., Harami, H. R. (2018). Supported PEBA-zeolite 13X nano-composite membranes for gas separation: Preparation, characterization and molecular dynamics simulation. *Chemical Engineering Science*, 187, 67-78. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.04.067>
26. Kim, S., Marand, E., Ida, J., & Gulians, V. V. (2006). Polysulfone and mesoporous molecular sieve MCM-48 mixed matrix membranes for gas separation. *Chemistry of materials*, 18(5), 1149-1155. <https://doi.org/10.1021/cm052305o>
27. Zornoza, B., Irusta, S., Tellez, C., & Coronas, J. (2009). Mesoporous silica sphere-polysulfone mixed matrix membranes for gas separation. *Langmuir*, 25(10), 5903-5909. <https://doi.org/10.1021/la900656z>
28. Zhou, L., Liu, X., Sun, Y., Li, J., Zhou, Y. (2005). Methane sorption in ordered mesoporous silica SBA-15 in the presence of water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(48), 22710-22714. <https://doi.org/10.1021/jp0546002>
29. Franchi, R. S., Harlick, P. J., Sayari, A. (2005). Applications of pore expanded mesoporous silica. 2. Development of a high-capacity, water- tolerant adsorbent for CO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(21), 8007-8013. <https://doi.org/10.1021/ie0504194>
30. Liu, X., Zhou, L., Fu, X., Sun, Y., Su, W., Zhou, Y. (2007). Adsorption and regeneration study of the mesoporous adsorbent SBA-15 adapted to the capture/separation of CO₂ and CH₄. *Chemical Engineering Science*, 62(4), 1101-1110. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.11.005>
31. Jammaer, J., Aerts, A., D'Haen, J., Seo, J. W., & Martens, J. A. (2009). Convenient synthesis of ordered mesoporous silica at room temperature and quasi-neutral pH. *Journal of Materials Chemistry*, 19(44), 8290-8293. <https://doi.org/10.1039/B915273C>

32. Colmenares, M. G., Simon, U., Yildiz, M., Arndt, S., Schomaecker, R., Thomas, A., ... & Goerke, O. (2016). Oxidative coupling of methane on the Na₂WO₄-MnxOy catalyst: COK-12 as an inexpensive alternative to SBA-15. *Catalysis Communications*, 85, 75-78. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.06.025>
33. Khan, A. L., Sree, S. P., Martens, J. A., Raza, M. T., & Vankelecom, I. F. (2015). Mixed matrix membranes comprising of matrimid and mesoporous COK-12: Preparation and gas separation properties. *Journal of Membrane Science*, 495, 471-478. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.008>
34. Zhao, H., Hu, J., Wang, J., Zhou, L., Liu, H. (2007). CO₂ capture by the amine-modified mesoporous materials. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 23(6), 801-806. [https://doi.org/10.1016/S1872-1508\(07\)60046-1](https://doi.org/10.1016/S1872-1508(07)60046-1)
35. Xu, H., Yan, F., Monson, E. E., & Kopelman, R. (2003). Room-temperature preparation and characterization of poly (ethylene glycol) -coated silica nanoparticles for biomedical applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 66(4), 870-879. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.10057>
36. Energy, R. (2022). *Global Gas Report 2022*.
37. Speight, J. G. (2018). *Natural gas: a basic handbook*. Gulf Professional Publishing.
38. Carroll, J. (2020). *Natural gas hydrates: a guide for engineers*. Gulf Professional Publishing.
39. Gillespie, A. (2022). Global atmospheric carbon dioxide levels continue to rise. Retrieved from NOAA Research News.
40. Lucas Garín, A. (2017). Novedades del sistema de protección internacional de cambio climático: El Acuerdo de París. *Estudios internacionales (Santiago)*, 49(186), 137-167. <http://dx.doi.org/10.5354/0719-3769.2017.45222>
41. Mason, E. A. (1991). From pig bladders and cracked jars to polysulfones: an historical perspective on membrane transport. *Journal of Membrane Science*, 60(2-3), 125-145. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)81529-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)81529-X)Get rights and content
42. Bøddeker, K. W. (1995). Commentary: Tracing membrane science. *Journal of Membrane Science*, 100(1), 65-68. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00223-L](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00223-L)
43. Nollet, J. A. A. (1995). Investigations on the causes for the ebullition of liquids. *Journal of Membrane Science*, 100(1), 1-3. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00224-M](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00224-M)

44. Mitchell, J. K. (1995). On the penetrativeness of fluids. *Journal of Membrane Science*, 100(1), 11-16. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00227-P](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00227-P)
45. Baker, R. W. (2007). *Membrane technology and applications*. England: John Wiley and Sons.
46. Chung, T. S., Jiang, L. Y., Li, Y., Kulprathipanja, S. (2007). Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Progress in polymer science*, 32(4), 483-507. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.01.008>
47. Bernardo, P., Drioli, E., Golemme, G. (2009). Membrane gas separation: a review/state of the art. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(10), 4638-4663. <https://doi.org/10.1021/ie8019032>
48. Hoek, E. M., Tarabara, V. V. (2013). Preface. *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, xvii-xviii.
49. Macanás de Benito, J. (2007). *Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas*. Universitat Autònoma de Barcelona.
50. Rebollar-Pérez, G., Carretier, E., Moulin, P. (2010). Aplicaciones de la permeación de vapor: El tratamiento de compuestos orgánicos volátiles de origen antropogénico. *Revista mexicana de ingeniería química*, 9(1), 67-77.
51. Solís, C. A., Vélez, C. A., Ramírez-Navas, J. S. (2017). Membrane technology: Ultrafiltration. *Entre Ciencia e Ingeniería*, 11(22), 26-36.
52. Aroon, M. A., Ismail, A. F., Matsuura, T., Montazer-Rahmati, M. M. (2010). Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: a review. *Separation and Purification Technology*, 75(3), 229-242. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.08.023>
53. Saavedra, A., Romero, J. (2011). *Aspectos Generales Sobre Procesos y Tecnologías de Membranas*. Universidad de Santiago de Chile. <http://ambiente.usach.cl/jromero/imagenes/GUIAS%20MEMBRANA/Documento%201%20Antecedentes%20generales%20sobre%20membranas.pdf>
54. Buonomenna, M. G. (2020). Design next generation membranes or rethink the “Old” asymmetric membranes? *Symmetry*, 12(2), 270. <https://doi.org/10.3390/sym12020270>
55. Kadhom, M. (2023). A review on the polyamide thin film composite (TFC) membrane used for desalination: Improvement methods, current alternatives, and challenges. *Chemical Engineering Research and Design*, 191, 472-492. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.02.002>

56. Fontananova, E., Jansen, J. C., Cristiano, A., Curcio, E., & Drioli, E. (2006). Effect of additives in the casting solution on the formation of PVDF membranes. *Desalination*, 192(1-3), 190-197. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.09.021>
57. Liang, C. Z., Chung, T. S., & Lai, J. Y. (2019). A review of polymeric composite membranes for gas separation and energy production. *Progress in Polymer Science*, 97, 101141. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.06.001>
58. Ji, C., Zhai, Z., Jiang, C., Hu, P., Zhao, S., Xue, S., ... & Niu, Q. J. (2021). Recent advances in high-performance TFC membranes: A review of the functional interlayers. *Desalination*, 500, 114869. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114869>
59. Abedini, R., Nezhadmoghadam, A. (2010). Application of membrane in gas separation processes: its suitability and mechanisms. *Petroleum & Coal*, 52(2), 69-80.
60. Wijmans, J. G., Baker, R. W. (1995). The solution-diffusion model: a review. *Journal of membrane science*, 107(1-2), 1-21. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00102-1](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00102-1)
61. Kumbharkar, S. C., Kharul, U. K. (2010). New N-substituted ABPBI: Synthesis and evaluation of gas permeation properties. *Journal of Membrane Science*, 360(1-2), 418-425. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.05.041>
62. Sanders, D. F., Smith, Z. P., Guo, R., Robeson, L. M., McGrath, J. E., Paul, D. R., Freeman, B. D. (2013). Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review. *Polymer*, 54(18), 4729-4761. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.05.075>
63. Bredesen, R., Jordal, K., Bolland, O. (2004). High-temperature membranes in power generation with CO₂ capture. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(9), 1129-1158. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2003.11.011>
64. Adewole, J. K., Ahmad, A. L., Ismail, S., Leo, C. P. (2013). Current challenges in membrane separation of CO₂ from natural gas: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 17, 46-65. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.04.012>
65. Lagarón, J. M. (2008). Nuevos retos en materiales poliméricos (No. 30). *Universitat Jaume I*, 47-50.
66. Julian, H., Wenten, I. G. (2012). Polysulfone membranes for CO₂/CH₄ separation: State of the art. *J. Eng*, 2(3), 484-495.
67. Instituto de Tecnología Cerámica (ITC). (2017). Evaluación de las membranas y sistemas en los que se encuentran integradas para la captura de CO₂. Proyecto TECEM. Unión Europea. Disponible en: <http://www.itc.uji.es/ListadoProyectos/difusionresultados/PY160032/Entregable%203.2.pdf>

68. Soto Guzmán, M. C. (2021). Development of membrane processes for the selective separation of CO₂ from biogas and biohydrogen. <https://doi.org/10.35376/10324/60828>
69. Zhang, X., Jiao, C., Li, X., Toghan, A., & Jiang, H. (2023). Adjustable free volume of polyamide membrane medicated by confined organic alkane molecules for efficient hydrogen separation. *Chemical Engineering Journal*, 478, 147263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147263>
70. Wang, R., Zhang, Y., Xie, X., Song, Q., Liu, P., Liu, Y., & Zhang, X. (2021). Hydrogen-bonded polyamide 6/Zr-MOF mixed matrix membranes for efficient natural gas dehydration. *Fuel*, 285, 119161. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119161>
71. García, M., Barsema, J., Galindo, R. E., Cangialosi, D., Garcia-Turiel, J., Van Zyl, W. E., ... & Blank, D. H. (2004). Hybrid organic inorganic nylon-6/SiO₂ nanocomposites: Transport properties. *Polymer Engineering & Science*, 44(7), 1240-1246. <https://doi.org/10.1002/pen.20119>
72. González, T., Castro-Muñoz, R., Vera, M., Merlet, G., Pino-Soto, L., & Cabezas, R. (2024). Polyether-block-amide PEBA membranes for gas separation and pervaporation; Current Design and applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.02.002>
73. Wahab, M. A., & Sunarti, A. R. (2015). Development of PEBAX Based Membrane for Gas Separation: *An International Journal*, 2(2), 79.
74. Azizi, N., Mahdavi, H. R., Isanejad, M., & Mohammadi, T. (2017). Effects of low and high molecular mass PEG incorporation into different types of poly (ether-b-amide) copolymers on the permeation properties of CO₂ and CH₄. *Journal of Polymer Research*, 24, 1-14. <https://doi.org/10.1007/s10965-017-1297-1>
75. Azizi, N., Hojjati, M. R., & Zarei, M. M. (2018). Study of CO₂ and CH₄ permeation properties through prepared and characterized blended Pebax-2533/PEG-200 membranes. *Silicon*, 10, 1461-1467. <https://doi.org/10.1007/s12633-017-9626-x>
76. Abdollahi, M., Khoshbin, M., Biazar, H., & Khanbabaei, G. (2017). Preparation, morphology and gas permeation properties of carbon dioxide-selective vinyl acetate-based Polymer/Poly (ethylene oxide-b-amide 6) blend membranes. *Polymer*, 121, 274-285. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.06.033>
77. Taheri, P., Raisi, A., & Maleh, M. S. (2021). CO₂-selective poly (ether-block-amide)/polyethylene glycol composite blend membrane for CO₂ separation from gas mixtures. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 38274-38291. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13447-y>

78. Zhu, B., Jiang, X., He, S., Yang, X., Long, J., Zhang, Y., & Shao, L. (2020). Rational design of poly (ethylene oxide) based membranes for sustainable CO₂ capture. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(46), 24233-24252. <https://doi.org/10.1039/D0TA08806D>
79. Liu, C., Kulprathipanja, S., Hillock, A. M., Husain, S., Koros, W. J. (2008). Recent Progress in Mixed-Matrix Membranes. *Advanced Membrane Technology and Applications*, 787-819. <https://doi.org/10.1002/9780470276280.ch30>
80. Azizi, S., Azizi, N., & Homayoon, R. (2019). Experimental study of CO₂ and CH₄ permeability values through Pebax®-1074/Silica mixed matrix membranes. *Silicon*, 11, 2045-2057. <https://doi.org/10.1007/s12633-018-0021-z>
81. Zimmerman, C. M., Singh, A., Koros, W. J. (1997). Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations. *Journal of membrane science*, 137(1-2), 145-154. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00194-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00194-4)
82. Vinoba, M., Bhagiyalakshmi, M., Alqaheem, Y., Alomair, A. A., Pérez, A., Rana, M. S. (2017). Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO₂ separation: A review. *Separation and Purification Technology*, 188, 431-450. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.051>
83. Wong, K. C., Goh, P. S., & Ismail, A. F. (2021). Enhancing hydrogen gas separation performance of thin film composite membrane through facilely blended polyvinyl alcohol and PEBAX. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(37), 19737-19748. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.079>
84. Martínez-Izquierdo, L., Malankowska, M., Téllez, C., & Coronas, J. (2021). Phase inversion method for the preparation of Pebax® 3533 thin film membranes for CO₂/N₂ separation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105624. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105624>
85. Shi, M., Dong, C., Wang, Z., Tian, X., Zhao, S., & Wang, J. (2019). Support surface pore structures matter: Effects of support surface pore structures on the TFC gas separation membrane performance over a wide pressure range. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(8), 1807-1816. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.12.009>
86. Barzegar, T., & Hassanajili, S. (2022). Fabrication and characterization of dual layer PEBAX-SiO₂/polyethersulfone nanocomposite membranes for separation of CO₂/CH₄ gases. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(6), 51624. <https://doi.org/10.1002/app.51624>

87. Blume, I., & Pinnau, I. (1990). Composite membrane, method of preparation and use (No. US 4963165).
88. Oye, G., Sjöblom, J., Stöcker, M. (2001). Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range. *Advances in colloid and interface science*, 89, 439-466. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00066-X](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00066-X)
89. Ritter, H., Nieminen, M., Karppinen, M., Brühwiler, D. (2009). A comparative study of the functionalization of mesoporous silica MCM-41 by deposition of 3-aminopropyltrimethoxysilane from toluene and from the vapor phase. *Microporous and Mesoporous Materials*, 121(1-3), 79-83. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.01.006>
90. Kresge, C. T., Roth, W. J. (2013). The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty-year perspective. *Chemical Society Reviews*, 42(9), 3663-3670. <https://doi.org/10.1039/C3CS60016E>
91. Kruk, M., Jaroniec, M., Ko, C. H., Ryoo, R. (2000). Characterization of the porous structure of SBA-15. *Chemistry of materials*, 12(7), 1961-1968. <https://doi.org/10.1021/cm000164e>
92. Henning, L. M., Cubas, D. D., Colmenares, M. G., Schmidt, J., Bekheet, M. F., Pauw, B. R., ... & Simon, U. (2019). High specific surface area ordered mesoporous silica COK-12 with tailored pore size. *Microporous and Mesoporous Materials*, 280, 133-143. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.01.050>
93. Kerkhofs, S., Willhammar, T., Van Den Noortgate, H., Kirschhock, C. E., Breynaert, E., Van Tendeloo, G., Martens, J. A. (2015). Self-Assembly of Pluronic F127 Silica Spherical Core-Shell Nanoparticles in Cubic Close Packed Structures. *Chemistry of Materials*, 27(15), 5161-5169. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01772>
94. Liao, X., Chen, G., Liu, G., Sun, L., Huo, W., Zhang, W., Jia, M. (2009). Synthesis, characterization of COK-5 with different Si/Al ratios and their catalytic properties for the tert-butylation of phenol. *Microporous and Mesoporous Materials*, 124(1-3), 210-217. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.05.013>
95. Ghadimi, A., Mohammadi, T., & Kasiri, N. (2015). Gas permeation, sorption and diffusion through PEBA/SiO₂ nanocomposite membranes (chemical surface modification of nanoparticles). *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(31), 9723-9732. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.013>
96. Wu, H., Li, X., Li, Y., Wang, S., Guo, R., Jiang, Z., ... & Lu, X. (2014). Facilitated transport mixed matrix membranes incorporated with amine functionalized MCM-41 for

- enhanced gas separation properties. *Journal of membrane science*, 465, 78-90. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.04.023>
97. Chew, T. L., Ahmad, A. L., Bhatia, S. (2010). Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO₂). *Advances in colloid and interface science*, 153(1-2), 43-57. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.12.001>
98. Krysztafkiewicz, A., Binkowski, S., Jesionowski, T. (2002). Adsorption of dyes on a silica surface. *Applied surface science*, 199(1-4), 31-39. 46 80. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00248-9](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00248-9)
99. Jesionowski, T. (2003). Influence of aminosilane surface modification and dyes adsorption on zeta potential of spherical silica particles formed in emulsion system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 222(1-3), 87-94. 81. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(03\)00237-1](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00237-1)
100. Andrzejewska, A., Krysztafkiewicz, A., Jesionowski, T. (2007). Treatment of textile dye wastewater using modified silica. *Dyes and Pigments*, 75(1), 116 124. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.027>
101. Hiyoshi, N., Yogo, K., Yashima, T. (2005). Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials*, 84(1-3), 357-365. 83. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.06.010>
102. Yokoi, T., Yoshitake, H., Tatsumi, T. (2004). Synthesis of amino functionalized MCM-41 via direct co-condensation and post-synthesis grafting methods using mono-, di- and tri-amino-organoalkoxysilanes. *Journal of Materials Chemistry*, 14(6), 951-957. <https://doi.org/10.1039/B310576H>
103. Xu, Z. K., Dannenberg, C., Springer, J., Banerjee, S., Maier, G. (2002). Novel poly (arylene-ether) as membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 205(1-2), 23-31. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00045-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00045-5)
104. Sakamoto, Y., Nagata, K., Yogo, K., Yamada, K. (2007). Preparation and CO₂ separation properties of amine-modified mesoporous silica membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 101(1-2), 303-311. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.11.007>
105. Isanejad, M., & Mohammadi, T. (2018). Effect of amine modification on morphology and performance of poly (ether-block-amide)/fumed silica nanocomposite membranes for CO₂/CH₄ separation. *Materials Chemistry and Physics*, 205, 303-314. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.11.018>
106. Pérez Herrero, F. (2009). Materiales mesoporosos funcionalizados con grupos amino altamente selectivos para la captura de CO₂.

107. Peyravi, M., Ardestani, M. A., Babaluo, A. A., Aghjeh, M. K. R., Pishghadam, S. R., Jannatdoust, E. (2010). Synthesis and characterization of nanostructured-segmented block copolyetheramide based on nylon 6 and poly (ethylene oxide). *Chinese Journal of Polymer Science*, 28(4), 597-605. <https://doi.org/10.1007/s10118-010-9083-0>
108. Liu, S., Liu, G., Shen, J., & Jin, W. (2014). Fabrication of MOFs/PEBA mixed matrix membranes and their application in bio-butanol production. *Separation and Purification Technology*, 133, 40-47. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.034>
109. Choudhari, S. K., Cerrone, F., Woods, T., Joyce, K., O'Flaherty, V., O'Connor, K., & Babu, R. (2015). Pervaporation separation of butyric acid from aqueous and anaerobic digestion (AD) solutions using PEBA based composite membranes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23, 163-170. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.08.010>
110. Peyravi, M., Babaluo, A. A., Ardestani, M. A., Aghjeh, M. R., Pishghadam, S. R., Hadi, P. (2010). Study on the synthesis of poly (ether-block-amide) copolymer based on nylon6 and poly (ethylene oxide) with various block lengths. *Journal of applied polymer science*, 118(2), 1211-1218. <https://doi.org/10.1002/app.32358>
111. Levchik, S. V., Weil, E. D., & Lewin, M. (1999). Thermal decomposition of aliphatic nylons. *Polymer International*, 48(7), 532-557. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199907\)48:7<532::AID-PI214>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199907)48:7<532::AID-PI214>3.0.CO;2-R)
112. Stiegelmaier, E., Costa, T. C., Pakuszewski, G., de Souza, S. A. G. U., de Souza, A. A. U., & Immich, A. P. S. (2024). Enhancing polyamide 6: Acid hydrolysis for functionalization and amino group quantification. *Polymer*, 298, 126905. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.126905>
113. Wang, X., Fang, X., Yao, C., & Wu, F. (2011). Morphology and thermal properties of nylon copolymers containing dimer acid, adipic acid, and hexamethylenediamine. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(5), 2511-2516. <https://doi.org/10.1002/app.28781>
114. Montaudo, G., Montaudo, M. S., Puglisi, C., & Samperi, F. (1996). Characterization of end groups in nylon 6 by MALDI-TOF mass spectrometry. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 34(3), 439-447. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(199602\)34:3<439::AID-POLA13>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199602)34:3<439::AID-POLA13>3.0.CO;2-Q)
115. Wang, G., & Xue, B. (2010). Synthesis and characterization of poly (ether-block-amide) and application as permanent antistatic agent. *Journal of applied polymer science*, 118(4), 2448-2453. <https://doi.org/10.1002/app.32357>

116. Zhang, S., Zhang, J., Tang, L., Huang, J., Fang, Y., Ji, P., ... & Wang, H. (2019). A novel synthetic strategy for preparing polyamide 6 (PA6)-based polymer with transesterification. *Polymers*, 11(6), 978. <https://doi.org/10.3390/polym11060978>
117. Database of ATR-FT-IR spectra of various materials. ATR-FT-IR spectrum of polyamide (Nylon 6). Institute of Chemistry University of Tartu, Estonia. <https://spectra.chem.ut.ee/textile-fibres/polyamide/>
118. Kinoshita, Y. (1959). An investigation of the structures of polyamide series. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 33(1), 1-20. <https://doi.org/10.1002/macp.1959.020330101>
119. Chen, G., Tang, K., Niu, G., Pan, K., Feng, X., & Zhang, L. (2019). Synthesis and characterization of the novel nylon 12 6 based on 1, 12-diaminododecane. *Polymer Engineering & Science*, 59(1), 192-197. <https://doi.org/10.1002/pen.24888>
120. Hatfield, G. R., Bush, R. W., Killinger, W. E., & Roubicek, P. M. (1994). Phase modification and polymorphism in two poly (ether-block-amide) copolymers. *Polymer*, 35(18), 3943-3947. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90279-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90279-8)
121. Fomes, T. D., & Paul, D. R. (2003). Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. *Polymer*, 44(14), 3945-3961. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00344-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00344-6)
122. Khanna, Y. P., Kuhn, W. P., & Sichina, W. J. (1995). Reliable measurements of the nylon 6 glass transition made possible by the new dynamic DSC. *Macromolecules*, 28(8), 2644-2646. <https://doi.org/10.1021/ma00112a008>
123. Zheng, X., Lin, Q., Jiang, P., Li, Y., & Li, J. (2018). Ionic liquids incorporating polyamide 6: Miscibility and physical properties. *Polymers*, 10(5), 562. <https://doi.org/10.3390/polym10050562>
124. Ebrahim, S. M., Soliman, M. M., & Abd El-Latif, M. M. (2010). Blend of nylon 6 and polyaniline doped with sulfanilic acid and its schottky diode. *High Performance Polymers*, 22(3), 377-391. <https://doi.org/10.1177/0954008309103>
125. Rusu, G., & Rusu, E. (2013). Evaluation of thermal and mechanical behavior of some anionic polyesteramide copolymers. *Journal of Polymer Research*, 20, 1-13. <https://doi.org/10.1007/s10965-013-0308-0>
126. Ahmad, J., Rehman, W. U., Deshmukh, K., Basha, S. K., Ahamed, B., & Chidambaram, K. (2019). Recent advances in poly (amide-B-ethylene) based membranes for carbon dioxide (CO₂) capture: a review. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 58(4), 366-383. <https://doi.org/10.1080/03602559.2018.1482921>

127. Didden, J., Thür, R., Volodin, A., & Vankelecom, I. F. (2018). Blending PPO-based molecules with Pebax MH 1657 in membranes for gas separation. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(27), 46433. <https://doi.org/10.1002/app.46433>
128. Boulares, A., Tessier, M., & Marechal, E. (2000). Synthesis and characterization of poly (copolyethers-block-polyamides) II. Characterization and properties of the multiblock copolymers. *Polymer*, 41(10), 3561-3580. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00526-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00526-1)
129. Rabani, G., & Kraft, A. (2002). Synthesis of poly (ether-esteramide) elastomers by a palladium-catalyzed polycondensation of aromatic diiodides with telechelic diamines and carbon monoxide. *Macromolecular Rapid Communications*, 23(5-6), 375-379. [https://doi.org/10.1002/1521-3927\(20020401\)23:5/6<375::AID-MARC375>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1521-3927(20020401)23:5/6<375::AID-MARC375>3.0.CO;2-R)
130. Tsui, S. W., & Johnson, A. F. (1995). Thermal behaviour of nylon 6-poly (ether-esteramide) block copolymers. *Journal of materials science*, 30, 5967-5972. <https://doi.org/10.1007/BF01151513>
131. Jagannathan, S., Sundaram, A. S., Kanchana, V., & Rajesh, R. (2020, December). Thermal Property Analysis and Characteristic Study of Poly Ethylene Glycol with Diverse Molecular Weight for Thermal Energy Storage Material. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 988, No. 1, p. 012081). IOP Publishing. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/988/1/012081>
132. Clarizia, G., Bernardo, P., Gorrasi, G., Zampino, D., & Carroccio, S. C. (2018). Influence of the preparation method and photo-oxidation treatment on the thermal and gas transport properties of dense films based on a poly (ether-block-amide) dessscopolymer. *Materials*, 11(8), 1326. <https://doi.org/10.3390/ma11081326>
133. He, R., Cong, S., Xu, S., Han, S., Guo, H., Liang, Z., ... & Zhang, Y. (2021). CO₂-philic mixed matrix membranes based on low-molecular-weight polyethylene glycol and porous organic polymers. *Journal of Membrane Science*, 624, 119081. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119081>
134. Hassanzadeh, H., Abedini, R., & Ghorbani, M. (2022). CO₂ Separation over N₂ and CH₄ Light Gases in Sorbitol-Modified Poly (ether-block-amide) (Pebax 2533) Membrane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(36), 13669-13682. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c02760>
135. Starkweather Jr, H. W. (1980). Cocrystallization and polymer miscibility. *Journal of Applied Polymer Science*, 25(2), 139-147. <https://doi.org/10.1002/app.1980.070250202>
136. Samimi, A., Mousavi, S. A., Moallemzadeh, A., Roostaazad, R., Hesampour, M., Pihlajamäki, A., & Mänttari, M. (2011). Preparation and characterization of PES and PSU

membrane humidifiers. *Journal of membrane science*, 383(1-2), 197-205.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.08.043>

137. Embaye, A. S., Martínez-Izquierdo, L., Malankowska, M., Téllez, C., & Coronas, J. (2021). Poly (ether-block-amide) copolymer membranes in CO₂ separation applications. *Energy & fuels*, 35(21), 17085-17102. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01638>

138. Hori, K., Higuchi, T., Aoki, Y., Miyamoto, M., Oumi, Y., Yogo, K., & Uemiya, S. (2017). Effect of pore size, aminosilane density and aminosilane molecular length on CO₂ adsorption performance in aminosilane modified mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, 246, 158-165. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.03.020>

139. Panwar, K., Jassal, M., & Agrawal, A. K. (2015). In situ synthesis of Ag–SiO₂ Janus particles with epoxy functionality for textile applications. *Particuology*, 19, 107-112. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2014.06.007>

140. Azarshin, S., Moghadasi, J., & A Aboosadi, Z. (2017). Surface functionalization of silica nanoparticles to improve the performance of water flooding in oil wet reservoirs. *Energy Exploration & Exploitation*, 35(6), 685-697. <https://doi.org/10.1177/0144598717716281>

141. Estevão, B. M., Miletto, I., Hioka, N., Marchese, L., & Gianotti, E. (2021). Mesoporous silica nanoparticles functionalized with amino groups for biomedical applications. *ChemistryOpen*, 10(12), 1251-1259. <https://doi.org/10.1002/open.202100227>

142. Boonfung, C., Tangsathitkulchai, C., & Wongkoblaph, A. (2020). Carbon Dioxide Capture in Homogeneous and Heterogeneous Surfaces of Porous Silica Glass. *Processes*, 8(10), 1260. <https://doi.org/10.3390/pr8101260>

143. Minhas, F. T., Farrukh, S., Hussain, A., & Mujahid, M. (2015). Comparison of silica and novel functionalized silica-based cellulose acetate hybrid membranes in gas permeation study. *Journal of Polymer Research*, 22, 1-13. <https://doi.org/10.1007/s10965-015-0701-y>

144. Murali, R. S., Ismail, A. F., Rahman, M. A., & Sridhar, S. (2014). Mixed matrix membranes of Pebax-1657 loaded with 4A zeolite for gaseous separations. *Separation and Purification Technology*, 129, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.03.017>

145. Dong, G., Hou, J., Wang, J., Zhang, Y., Chen, V., & Liu, J. (2016). Enhanced CO₂/N₂ separation by porous reduced graphene oxide/Pebax mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 520, 860-868. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.08.059>

146. Shen, Y., & Lua, A. C. (2012). Preparation and characterization of mixed matrix membranes based on PVDF and three inorganic fillers (fumed nonporous silica, zeolite 4A

and mesoporous MCM-41) for gas separation. *Chemical Engineering Journal*, 192, 201-210. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.066>

147. Jessie Lue, S., Chen, J. Y., & Ming Yang, J. (2007). Crystallinity and stability of poly (vinyl alcohol) -fumed silica mixed matrix membranes. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 47(1), 39-51. <https://doi.org/10.1080/15568310701744133>

148. Miricioiu, M. G., Iacob, C., Nechifor, G., & Niculescu, V. C. (2019). High selective mixed membranes based on mesoporous MCM-41 and MCM-41-NH₂ particles in a polysulfone matrix. *Frontiers in Chemistry*, 7, 332. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00332>

149. Li, M., Zhang, X., Zeng, S., Gao, H., Deng, J., Yang, Q., & Zhang, S. (2017). Pebax-based composite membranes with high gas transport properties enhanced by ionic liquids for CO₂ separation. *RSC advances*, 7(11), 6422-6431. <https://doi.org/10.1039/C6RA27221E>

150. Shen, J., Liu, G., Huang, K., Li, Q., Guan, K., Li, Y., & Jin, W. (2016). UiO-66-polyether block amide mixed matrix membranes for CO₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 513, 155-165. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.045>

151. Meshkat, S., Kaliaguine, S., & Rodrigue, D. (2018). Mixed matrix membranes based on amine and non-amine MIL-53 (Al) in Pebax® MH-1657 for CO₂ separation. *Separation and Purification Technology*, 200, 177-190. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.038>

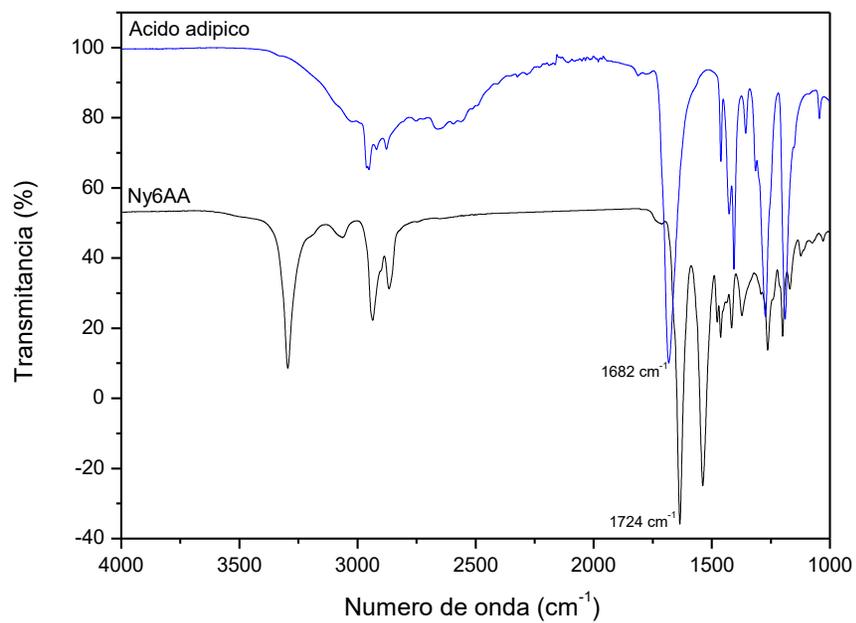
152. Zheng, Y., Wu, Y., Zhang, B., & Wang, Z. (2020). Preparation and characterization of CO₂-selective pebax/nay mixed matrix membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(9), 48398. <https://doi.org/10.1002/app.48398>

153. Wu, H., Li, X., Li, Y., Wang, S., Guo, R., Jiang, Z., ... & Lu, X. (2014). Facilitated transport mixed matrix membranes incorporated with amine functionalized MCM-41 for enhanced gas separation properties. *Journal of membrane science*, 465, 78-90. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.04.023>

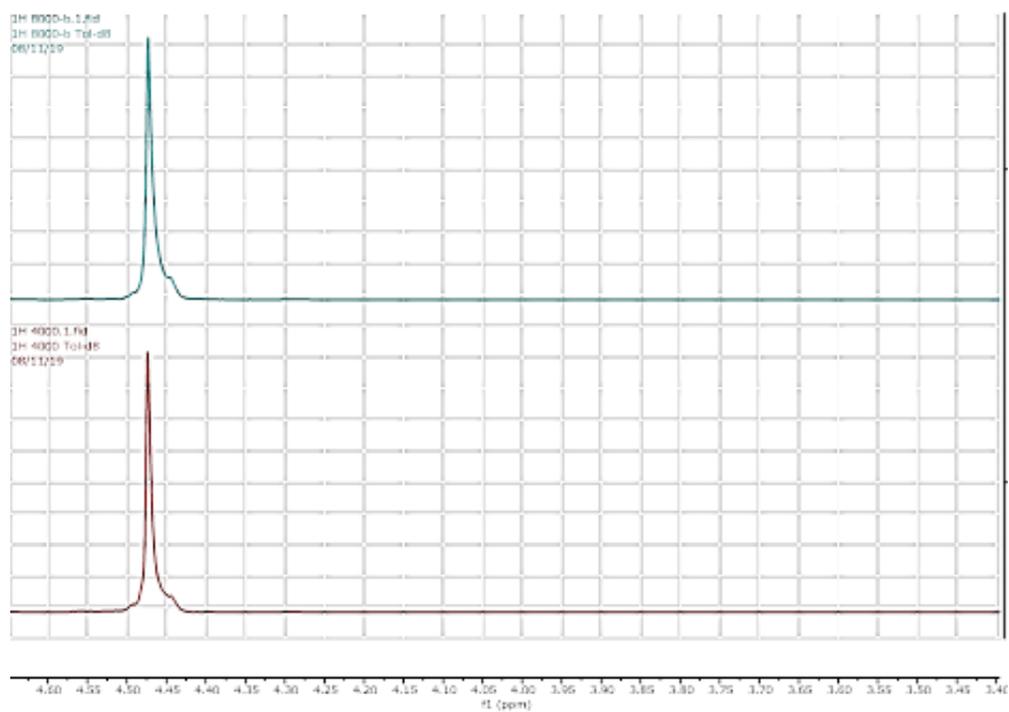
154. Zhang, J., Xin, Q., Li, X., Yun, M., Xu, R., Wang, S., ... & Zhang, Y. (2019). Mixed matrix membranes comprising aminosilane-functionalized graphene oxide for enhanced CO₂ separation. *Journal of membrane science*, 570, 343-354. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.075>

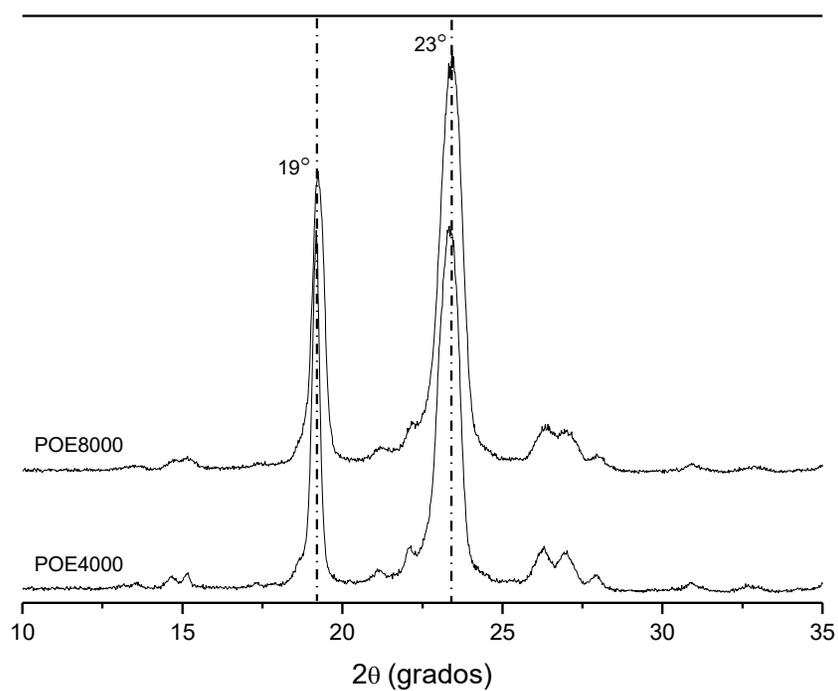
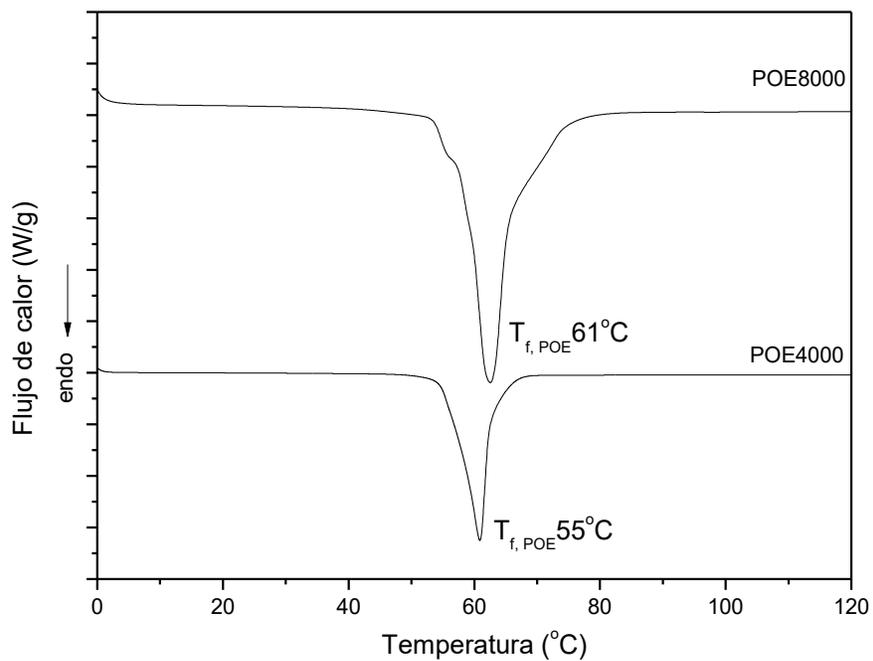
6. ANEXOS

Anexo 1. Espectro FT-IR del ácido adípico y el Ny6AA



Anexo 2. Espectro RMN protón de POE 8000 g/mol y 4000 g/mol



Anexo 3. Difractogramas de rayos X de POE 8000 g/mol y 4000 g/mol**Anexo 4.** Termograma de DSC de POE 8000 g/mol y 4000 g/mol

Anexo 5. Termogramas de TGA de POE 8000 g/mol y 4000 g/mol