



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

***“MEDIDAS DE PERMEABILIDAD Y COEFICIENTES DE DIFUSIÓN  
DE GASES A TRAVÉS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE TIPO ( $\alpha$ -  
ALQUIL,  $\beta$ -L-ASPARTATOS)- $n$ ”***

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:  
FÍSICO JOSÉ ANTONIO NAVA RAMÍREZ**

**TUTOR PRINCIPAL  
DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DÁVILA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR  
DR. JORGE BALMASEDA ERA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES.**

**DR. ENRIQUE CHÁVEZ CASTELLANOS  
FACULTAD DE QUÍMICA.**

**MÉXICO, D.F., FEBRERO, 2015**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **Agradecimientos.**

Agradezco al *Dr. Luis Felipe Del Castillo Dávila*, director de esta tesis, por segunda ocasión, pero ahora todavía con mucha más paciencia, confianza y agudeza en el trabajo.

Agradezco el apoyo de los proyectos: **DGPA IG-100315** y **SEP-CONACYT154626**, por el financiamiento que permitió llevar a cabo esta investigación.

Agradezco a mi Comité Tutor: **Dr. Jorge Balmaseda Era** y al **Dr. Enrique Chávez Castellanos** por sus invaluable comentarios y consejos, que permitieron concretar este trabajo.

Agradezco al Jurado de este trabajo: **Dr. Modesto Javier Cruz Gómez**, **Dra. Patricia Goldstein Menanche**, **Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero**. Por sus aportaciones, consejos y paciencia.

Agradezco al **Instituto de Investigaciones en Materiales** y a la **UNAM**, donde se pudo desarrollar este trabajo, en el mejor ambiente posible.

Dedicado a *Dante*, *Lisset* y *Brenda* que vinieron a  
darme la mejor de las motivaciones.

## INDICE.

<b>Índice.</b>	1
<b>Objetivos.</b>	2
<b>Introducción.</b>	3
I.1. Revisión general de la separación de gases mediante membranas poliméricas	3
I.2. Procesos de separación	4
I.3. Estructura de los materiales poliméricos para separación de gases	5
I.4. Estructura de la tesis	6
<b>1. Teoría del flujo de gases a través de membranas poliméricas.</b>	7
1.1. Flujo de masa y teoría de <i>Fick</i>	7
1.2. Permeabilidad y Solubilidad	9
1.2.1. Método de <i>Tiempo de Retardo (Time-Lag)</i>	11
1.2.2. Método <i>Integral de Nguyen</i>	13
1.2.2. Método de <i>Ajuste Directo</i>	13
1.3. Selectividad	14
1.3.1. Límite de <i>Robson</i> para Selectividad vs. Permeabilidad	14
1.3.2. Teoría de <i>Freeman</i> para Selectividad vs. Permeabilidad	15
<b>2. Materiales y dispositivo de medida.</b>	18
2.1. Materiales.	18
2.1.1. Estructura de las membranas: Poli( $\alpha$ -alquilo $\beta$ -L-aspartato)	18
2.1.2. Estructura de la membrana: caucho	19
2.1.3. Gases.	19
2.2. Dispositivo experimental.	20
<b>3. Resultados y análisis.</b>	22
3.1. Coeficientes de permeabilidad y difusión, y tiempo de retardo.	22
3.1.1. Tablas de resultados para <i>Caucho</i> .	22
3.1.2. Tablas de resultados para <i>PAALA-1</i> .	23
3.1.3. Tablas de resultados para <i>PAALA-6</i> .	24
3.2. Análisis de Resultados.	25
3.2.1. Análisis de <i>D, P</i> .	25
3.2.2. Diferencias entre los valores obtenidos.	26
3.2.3. Consideración del tiempo apropiado para medir <i>D</i> y <i>P</i> .	28
3.2.4. Determinación de las <i>energías de activación</i> para <i>D</i> y <i>P</i> .	29
3.3. Coeficiente de selectividad	31
3.3.1. Tablas de resultados.	31
3.3.2. Análisis de selectividad.	33
3.3. Volumen Libre.	34
<b>4. Discusión y Conclusiones.</b>	39
4.1. Permeabilidad, Difusión	39
4.1.1. Métodos de análisis de <i>D, P</i> y <i>T<sub>R</sub></i> .	39
4.1.2. Membranas.	39
4.2. Selectividad.	39
4.3. Perspectivas.	40
<b>Referencias.</b>	41

## **Objetivo general.**

- Estudiar los procesos de difusión, sorción y selectividad de los gases  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  a través de membranas de tipo poli ( $\alpha$ -alquil,  $\beta$ -L-aspartatos)-n.

## **Objetivos particulares.**

- Determinar los coeficientes de *permeabilidad y difusión* de los gases  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  a través de las membranas: PAALA-1, PAALA-6 y un *elastómero vulcanizado*, mediante tres métodos distintos (*método de tiempo de retardo*, *método de integración de Nguyen* y *método de ajuste numérico usando un algoritmo computacional*).
- Comparar las diferencias y errores porcentuales de los coeficientes de *permeabilidad y difusión* obtenidos mediante los tres métodos distintos mencionados, para cada uno de los gases y membranas de poliaspartatos estudiados.
- Analizar gráficamente las variaciones de los valores de permeabilidad y difusión considerando una prolongación del tiempo total del experimento, con el fin de obtener un criterio para establecer el tiempo apropiado de duración de las medidas y cálculos.
- Determinar los coeficientes de selectividad a partir de los coeficientes de permeabilidad, para cada una de las membranas: PAALA-1, PAALA-6 y un *elastómero vulcanizado*.
- Observar y discutir los resultados de selectividad, mediante gráficos de *selectividad vs permeabilidad* para cada una de las membranas: PAALA-1, PAALA-6 y un *elastómero vulcanizado*, tomando como base el concepto del límite superior de Robson y la teoría de Freeman.
- Determinar la fracción de volumen libre para la familia PAALA ( $n = 1, 4, 6, 8, 12, 18, 22$ ) y estimar el comportamiento del coeficiente de difusión en función de este parámetro.

## INTRODUCCIÓN.

### I.1. Revisión general de la separación de gases mediante membranas poliméricas.

A continuación se expone una revisión general de la situación actual en la que se encuentra el tema de separación y flujo de gases a través de membranas y sus posibles usos.

En términos generales, las membranas se utilizan para la separación de sustancias con diferencias físicoquímicas moleculares, lo que permite la separación de componentes de una mezcla gaseosa. En los últimos años de la década de los noventa del siglo pasado, los procesos que utilizan membranas para la separación de gases ganaron una amplia aceptación en la industria y en el mercado, compitiendo con operaciones consolidadas como la absorción mediante la variación de presión y la destilación criogénica. La clave para esta “*tecnología emergente*” es la aplicación de las membranas poliméricas en los entornos más exigentes (por ejemplo, la petroquímica); así como el desarrollo de nuevos materiales resistentes, de alto rendimiento. Las operaciones donde se usan membranas resultan intrínsecamente aptas para hacer más eficientes los procesos de separación. Además, la versatilidad resultó ser un factor decisivo para imponer el uso de membranas en la mayoría de los campos de separación de gases. De una manera similar, como sucedió previamente con el uso de la tecnología de separación mediante membranas para el tratamiento de agua, al día de hoy es la principal tecnología usada.

La ingeniería de membranas actualmente está enfocada a implementar procesos de uso intensivo, a estrategias de diseño y desarrollo de procesos innovadores, a los métodos usados que logran reducir los costos de producción así como el tamaño de los equipos, la utilización de la energía y el manejo de residuos. Esta tecnología es reconocida hoy como una potente herramienta en la solución de algunos problemas importantes a nivel mundial tales como: el desarrollo de nuevos procesos industriales necesarios para un crecimiento sostenible; un ejemplo claro es la separación de mezclas de gases usando *membranas poliméricas*, a un menor costo y mínimo impacto ambiental. Las membranas tienen un factor de eficiencia energética 10 veces mayor que las opciones clásicas de separación [3].

En este sentido, la separación de gases usando membranas (SGuM) es un proceso (-basado en la diferencia de presión entre dos secciones-), con una amplia gama de aplicaciones industriales que representan sólo una pequeña fracción de las aplicaciones potenciales en las refinerías y las industrias químicas. Desde 1980, cuando se implementó la producción en serie de membranas poliméricas comerciales, la SG con membrana se ha convertido rápidamente en una tecnología de separación competitiva.

A diferencia de las operaciones de separación convencionales (por ejemplo, destilación criogénica y procesos de adsorción), la SGuM no requiere un cambio de fase. Por otra parte, la ausencia de partes móviles hace que los sistemas de la SGuM sean especialmente adecuados para su uso en lugares de difícil acceso y donde la eficiencia es crítica. Además, el tamaño “pequeño” de estos sistemas los hace muy prácticos y atractivos para aplicaciones remotas tales como en alta mar en plataformas de procesamiento de gas.

El uso de membranas en procesos de separación está creciendo a un ritmo lento pero constante. En 2002, *Baker* estimó que la escala del mercado de la tecnología de la SGuM en el año 2020 será cinco veces mayor comparada con el año 2000. Se espera que la tecnología de la SGuM jugará cada vez un papel más importante en la reducción del impacto ambiental y los costos de los procesos industriales, particularmente en el escenario actual en que el costo de la energía fluctúa (el precio del petróleo puede estar por debajo de 50 dólares por barril, o aumentar a un máximo de 150 dólares, como por ejemplo en el 2009) [3].

Se presenta actualmente una gama importante de oportunidades para ampliar los mercados de la tecnología de la SGuM. En algunos casos, los materiales de las membranas, la configuración de las mismas, y/o las rutas de preparación son inadecuados para explotar plenamente esta

tecnología. Una gran variedad de materiales ha sido investigada y se han conseguido diferentes mejoras al momento en este campo. Gran parte del trabajo de investigación a nivel mundial, está enfocado a los nuevos materiales y al desarrollo de nuevas estructuras de membrana, deseando encontrar una mayor *selectividad* así como una mayor *permeabilidad* de mezcla de gases específicos simultáneamente. Esto está sucediendo tanto en instituciones de investigación como en las principales empresas involucradas [3].

La elección del tipo de material de la membrana para aplicaciones de la tecnología de la SGuM está basada en las propiedades físicas y químicas específicas, ya que estos materiales deben adaptarse de una manera versátil al tipo de separación de las mezclas de gases a tratar. Además, se requieren materiales robustos (es decir, estables a largo plazo). Las propiedades de la tecnología de la SGuM dependen de:

- el material (estabilidad química, factores de separación),
- la estructura de membrana y el grosor (permeabilidad),
- la configuración de la membrana (por ejemplo, densa o porosa) y
- el módulo y el diseño del sistema.

## I.2. Procesos de separación.

En casi cualquier proceso a nivel industrial, se requiere de la separación o purificación tanto de materias primas, como de los productos intermedios y finales. Se tiene identificado, que, con frecuencia el costo principal de un proceso deriva de las operaciones de separación en general. Los costos asociados a la separación o purificación dependen directamente de la relación entre la concentración inicial y la concentración final de las sustancias separadas; si esta relación debe ser *grande*, también serán los costos de producción. De forma general la separación se lleva a cabo por dos posibles procesos: *mecánico-físico* y/o *físico-químicos*.

La separación de sustancias está relacionada con el problema de modificar la composición de soluciones y mezclas mediante métodos que no incluyan reacciones químicas. En términos generales, estas operaciones se enfocan en separar las partes componentes de una sustancia. A éstas se les denomina “*operaciones de transferencia de masa*” mediante procesos fisicoquímicos. Estas operaciones se caracterizan por transferir una sustancia a través de otras a escala molecular; en este sentido la transferencia de masa es un resultado de la diferencia de concentraciones (gradiente de concentraciones), en donde la sustancia que se difunde pasa de una región de alta concentración a una de baja concentración. Las operaciones de transferencia de masa se pueden clasificar en tres grandes grupos:

- \* Contacto directo de dos fases inmiscibles
- \* Contacto directo de fases miscibles
- \* Fases separadas por una membrana

Esta última ha sido la más socorrida a nivel industrial; en los últimos 40 o 50 años se ha visto un desarrollo y uso mucho mayor que los dos procesos citados anteriormente. En las membranas, el movimiento de las sustancias a través éstas se lleva a cabo mediante difusión molecular, permitiendo así una separación por componentes (selectividad) debido a que no todos los componentes pueden atravesarlas de igual manera.

Para una membrana porosa, si una mezcla gaseosa cuyos componentes tienen pesos moleculares distintos se pone en contacto con la membrana, los diferentes componentes de la mezcla pasan a través de los poros; como resultado de lo anterior se presentarán diferentes composiciones a cada lado de la membrana, estableciéndose así un gradiente de concentraciones, fuente de la separación de la mezcla. Cuando la membrana no es porosa, al proceso se le conoce como *permeación*; aquí el gas que se transmite a través de la membrana se disuelve inicialmente en

la superficie de la membrana y posteriormente se difunde a través de la misma, por lo que, la separación se llevará a cabo principalmente por medio de la diferente solubilidad de los componentes con respecto al material de la membrana.

Resumiendo, en el *modelo sorción-difusión* generalmente se acepta que el transporte de gases a través de membranas densas (no-porosas) se lleva a cabo mediante un proceso de transporte de masa que envuelve tres partes: 1) el gas es absorbido en la interfase de la membrana por fuerzas de adhesión como diferencia de concentraciones, 2) el gas se desplaza mediante *difusión de Fick* a través de la membrana y, 3) en la cara opuesta a la absorción se produce la desorción. De acuerdo con esta interpretación el transporte de gases a través de una membrana puede interpretarse en base a tres parámetros, el coeficiente de permeabilidad  $P$ , que se encarga de describir el proceso completo de transporte, el coeficiente de difusión  $D$ , que está referido al movimiento de las moléculas que atraviesan la membrana, y por último el coeficiente de solubilidad  $S$ , que describe el equilibrio entre el gas disuelto en la matriz polimérica que constituye la membrana y el gas que se encuentra en contacto con ella. El coeficiente de difusión es un factor cinético y está relacionado con la dinámica polímero-gas, mientras que la solubilidad es un coeficiente termodinámico y por su propia naturaleza está meramente afectado por las interacciones polímero-gas. Los coeficientes de difusión pueden ser obtenidos a partir de pruebas de permeación del gas en la membrana, o usando el llamado método de *tiempo de retardo* asociado con las medidas del proceso del paso de gas a través de la membrana.

Para el presente trabajo se ocupará el llamado método del *tiempo de retardo*. Los experimentos son llevados a cabo en un dispositivo de dos cámaras separadas por la membrana en estudio. En la primera (cámara alta), el gas se encuentra a una presión constante y en la segunda se genera previamente vacío; la cantidad de gas que atraviesa la membrana se mide por el cambio de presión que tiene lugar en la cámara baja.

### **I.3. Estructura de los materiales poliméricos para separación de gases.**

Según lo expuesto anteriormente, la utilización de polímeros se encuentra altamente extendida en el análisis de los procesos de separación de gases a nivel industrial. Una de las características de estos polímeros es que la mayoría presentan un alto volumen libre en su interior. Por ello, en muchas situaciones, pueden penetrar en su interior pequeñas moléculas de otras sustancias. Esta situación es aprovechada en muchos casos para fabricar membranas capaces de separar materiales en función de la capacidad de éstos para atravesarlas.

De esta forma, la estructura de la membrana es uno de los factores fundamentales que más va a influir en el comportamiento de la misma. Esta estructura difiere mucho de un tipo de membranas a otro. Al hablar de la estructura de las membranas hay que aclarar a que nivel estamos trabajando, *macroscópico* o *microscópico*, ya que dentro de cada uno de ellos podemos distinguir propiedades diferentes. A nivel *macroscópico* se observan propiedades como el espesor, la estructura porosa y la posible asimetría de la membrana, factores que influyen en la velocidad de transporte así como en la selectividad. A nivel *microscópico* son más relevantes otras propiedades: la *naturaleza cristalina o amorfa*, la naturaleza química, la existencia de cargas eléctricas, dipolos, etc. También a este nivel es esencial el conocimiento de la propiedad *volumen libre* dejado por los espacios intermoleculares.

Visto desde la *microestructura* de las *membranas sintéticas orgánicas*, en las *membranas densas*, el mecanismo de transporte depende de la solubilidad y la difusividad de la molécula transportada a través del material; su permeabilidad está controlada por el espesor de la membrana y por las propiedades físicas y químicas del polímero: cristalinidad, estructura de la cadena, humedad, etc.

Dentro de este contexto, ejemplos actuales del uso de las *membranas densas* son: la separación de oxígeno y nitrógeno del aire para la **combustión industrial y así prevenir la**

**oxidación, esta se lleva a cabo mediante la aplicación de esta tecnología (de membranas densas);** otro uso de esta tecnología es el de eliminar el hidrógeno de las mezclas con nitrógeno o hidrocarburos en los procesos petroquímicos de las refinerías. En la mayoría de los casos las membranas empleadas son simplemente *polímeros densos*. Los dos parámetros que controlan la eficiencia en la separación de dos gases por medio del uso de las membranas son la *permeabilidad* y el *coeficiente de difusión*. Ambos están ligados a través de un tercer parámetro, la *solubilidad*.

Entonces, como ya se había establecido anteriormente, la relación entre la *permeabilidad* y la *selectividad* de las *membranas poliméricas densas* depende de su estructura (*amorfa, cristalina y semicristalina*) y de la *temperatura de trabajo*. En general una elevada *permeabilidad* lleva aparejada una baja *selectividad* en las membranas usadas en procesos de separación y viceversa. En los casos en los que los gases de interés a ser separados poseen coeficientes de difusión de similar magnitud se tiene que dicho parámetro no discrimina el transporte de gases en materiales en estado amorfo. Es el cambio de solubilidad más que la variación de la movilidad (coeficiente de difusión), el factor que controla la selectividad de este tipo de membranas amorfas.

En membranas *semicristalinas* la presencia de cristales en membranas originalmente amorfas (tales como *polietileno*), alteran la permeabilidad de los filmes, como consecuencia de un incremento en la tortuosidad o del aumento de la difusividad causada por la fase cristalina o por una disminución de la solubilidad. Finalmente, las membranas en estado vítreo (amorfo) muestran una mejor respuesta a los procesos de separación, ya que algunas membranas presentan un exceso de volumen libre con respecto al estado líquido a la misma temperatura.

#### **I.4. Estructura de la tesis.**

El presente estudio se centra en las propiedades de permeabilidad y transporte a través de membranas poliméricas, las llamadas *membranas poliméricas de tipo ( $\alpha$ -alquil,  $\beta$ -L-aspartatos)-n*, las *PAALA's (I y  $\delta$ )*, donde el tamaño de la cadena del alquil queda representado por el número “*n*” de carbonos. Actualmente se entiende que el tamaño del alquil proporciona la estructura cristalina o amorfa, siendo que para valores de  $n \geq 4$  (aproximadamente) las membranas presentan ya una forma amorfa [8]. Se obtuvieron también datos de una membrana de elastómero vulcanizado, denominada *CAUCHO*, el cual se toma como parámetro de comparación. Entonces se estudia de forma cuantitativa la obtención del coeficiente de *permeabilidad (P)* y de *difusión (D)*, mediante tres métodos distintos. De forma complementaria se estiman los coeficientes de solubilidad (*S*) y de selectividad ( $\alpha_{AB}$ ). También se hace un análisis cualitativo de la *selectividad* o *permselectividad* lo cual consiste en describir la relación entre la *permeabilidad* y la *selectividad* basándose en el estudio pionero de *Robson (1991)* [34], conocido como el “*límite superior*” y el desarrollo teórico del mismo presentado por *Freeman (1999)* [12].

El trabajo queda estructurado de la siguiente forma: un primer capítulo (*I*) donde se presentan de forma concreta los principales temas teóricos involucrados en el estudio, y se describen los métodos usados para la estimación de los parámetros de interés. En el *Capítulo 2* se describen los materiales (membranas y gases) y el montaje experimental usados en este trabajo. En el *Capítulo 3* se dan los resultados experimentales, y se presentan los datos obtenidos. Finalmente, en el último capítulo se dan las conclusiones generales y particulares, así como se presentan las perspectivas generadas para posteriores estudios.

# 1. TEORÍA DEL FLUJO DE GASES A TRAVÉS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS.

## 1.1. Flujo de masa y teoría de Fick

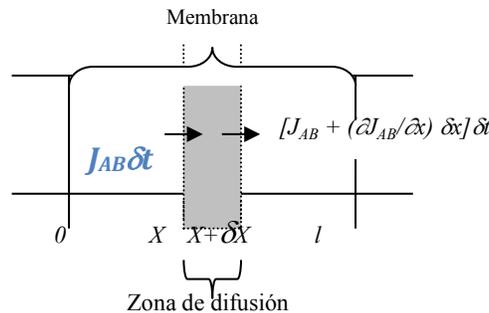
Se comienza identificando los procesos de transporte conocidos que ocurren en membranas. Se tiene la *transferencia de momento*, la *transferencia de calor* y la *transferencia de masa*; esta última, estudiada a finales del siglo XIX por *Adolf Fick*. De donde surge la llamada “*Ley de Fick*”, de forma muy general es una ley que cuantifica y describe en forma de ecuación diferencial, diversos casos de difusión de materia o energía en un medio en el que inicialmente no existe equilibrio químico o térmico (*termodinámica irreversible*). Lo anterior se puede expresar de la siguiente forma:

$$\text{velocidad de un proceso de transferencia} = \frac{\text{fuerza impulsora}}{\text{resistencia}}$$

Esto en términos generales de los fenómenos de transporte. Ahora, la ecuación de la difusión molecular de masa es la *Ley de Fick*, para una concentración total constante en un fluido:

$$J_{AB} = -D_{AB} \frac{dc_a}{dx} \quad (1.1)$$

donde  $J_{AB}$  es el flujo molar del componente  $A$  en la dirección  $x$  causado por difusión molecular, sus unidades son en *Sistema Internacional (SI)*:  $\text{mol Kg de } A / \text{s m}^2$ ,  $D_{AB}$  es la difusividad molecular de las moléculas de la especie  $A$  en  $B$  en  $\text{m}^2/\text{s}$ ,  $c_a$  es la concentración de  $A$  en  $\text{mol Kg}/\text{m}^2$ , y  $x$  es la distancia de difusión en  $\text{m}$ . Esta última expresión también se conoce como *1ª Ley de Fick*.



**Figura 1.1.** Corte transversal de una membrana.

La *segunda ley de Fick* se puede interpretar como la forma general de la *transferencia de masa en el estado fuera del equilibrio* y en cualquier dirección. A continuación se presenta una breve deducción de la *segunda Ley de Fick*.

Se tiene que el cambio de concentración de una sustancia  $A$  en el tiempo, para un flujo de masa en una sola dirección, (supongamos  $x$ ) a través de un volumen  $V = \Delta x \Delta y \Delta z$ , pasando por la superficie transversal definida como  $A_T = \Delta y \Delta z$ , es igual a la divergencia del flujo molar  $J_{AB}$  (*el flujo de la sustancia A a través de B*) en el volumen  $V$ . De esta forma, se tiene la siguiente expresión siguiendo la *1ª Ley de Fick* (ec. 1.1):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot J_{AB} = \nabla \cdot \left( -D_{AB} \frac{dc_a}{dx} \right) = -D_{AB} \frac{\partial^2 c_a}{\partial x^2} \quad (1.2)$$

También conocida como la *ecuación de difusión*. Partiendo de esta última ecuación, se retoma el flujo de un gas a través de una membrana, según se esquematiza en la *figura 1.1*. Una breve inspección de la ecuación (1.2) nos permite distinguir tres tipos de sistemas:

a) *Sistemas ideales (homogéneos)*. Es decir, aquellos en los que pueden considerarse  $D = cte$ . Por tanto al relacionar la *ley de Fick* con la expresión que se deduce de la *Termodinámica de los Procesos Irreversibles*, se puede identificar el coeficiente de difusión  $D$ . Estos sistemas se conocen como sistemas *Fickeanos ideales*.

b) *Sistemas dependientes de la concentración*. Aquí se incluyen aquellos sistemas donde  $D = D(c)$ . Es decir el *coeficiente de difusión* es función de la concentración  $c$  (o actividad  $a$ ). El *coeficiente de difusión* que se define a través de la *2a ley de Fick* es  $D = D(c)$  (o  $D = D(a)$ ). A estos sistemas se los denomina *no-Fickeanos*.

c) *Sistemas no-homogéneos*. En tales sistemas  $D$  es función de otras variables, como la posición y/o el tiempo. A dichos sistemas se los denomina también *no-Fickeanos*, y el uso de la ecuación (1.2) puede originar resultados erróneos.

Para el presente trabajo, partiendo de la ecuación (1.2), se desarrolla la solución de la misma bajo las condiciones de trabajo experimentales. Siempre se considera una situación de vacío ( $c = 0$ ) en el instante inicial ( $t = 0$ ) con  $c_a = c_b = 0$  ( $c_a$  concentración en la cámara alta, y  $c_b$  concentración en la cámara baja), y posteriormente se mantiene  $c_a$  constante durante todo el resto de la medida. Entonces y de acuerdo con la técnica experimental utilizada, éstas son:

$$\begin{aligned} c &= 0 & 0 < x < l & ; & t = 0 \\ c &= c_a & x = 0 & ; & t > 0 \\ c &= c_b & x = l & ; & t > 0 \end{aligned}$$

Con estas condiciones de contorno se puede dar una solución a la ecuación (1.2) considerando  $c_b$  constante, tomando al sistema (membrana) con una geometría de *lámina (slab)* como la siguiente [7]:

$$c = c_a + (c_b - c_a) \frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_a \cos n\pi - c_b}{n} \sin \frac{n\pi x}{l} e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2}} \quad (1.3)$$

Entonces, la cantidad de gas transportado  $Q(t)$  se obtienen de integrar:

$$J = \frac{dQ(t)}{dt} \quad (1.4)$$

desde  $x = 0$  hasta  $x = l$  durante el tiempo  $t$ , obteniéndose:

$$Q(t) = \int_0^t J(x=l, \tau) d\tau = -D(c_b - c_a) \frac{t}{l} + \frac{2l}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_a \cos n\pi - c_b}{n^2} \left( 1 - e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2}} \right) \quad (1.5)$$

Teniendo presente que las medidas experimentales suelen llevarse a cabo manteniendo una presión (concentración) en la cámara baja mucho menor que en la cámara alta ( $p_b < 0.02p_a$ ),

podemos suponer la hipótesis válida de  $c_b = 0$ , sin pérdida de generalidad. Con esto la ecuación (1.5) puede simplificarse a:

$$Q(t) = \frac{Dc_a t}{l} + \frac{2lc_a}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos n\pi}{n^2} \left( 1 - e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2}} \right) \quad (1.6)$$

A partir de esta ecuación es que se realizan los ajustes dependiendo del modelo a seguir, estos ajustes se describen a detalle a continuación.

## 1.2. Permeabilidad y Solubilidad

La permeabilidad de un material es la capacidad que este tiene de transmitir un fluido, en este caso un gas. Un material será más permeable cuando sea poroso y estos poros presenten diámetros promedio del orden del tamaño de las partículas que se desee transferir, y además que dichos poros estén conectados. Sin embargo, se han estudiado materiales **no-porosos** prácticamente desde el siglo XIX; autores como *J. K. Mitchell*, *T. Graham* y *S. von Wroblewski*, mostraron experimentalmente que el transporte de masa a través de dichos materiales se lleva a cabo mediante un proceso llamado solución-difusión (discutido en la introducción). En particular, *Mitchell* observó que los gases eran capaces de permear a través de filmes de hule “no-porosos” y este proceso estaba directamente relacionado con la disolución y difusión en materiales poliméricos. Varias décadas después *Graham* concluyó que el proceso de permeación comprende dos etapas: la primera es la sorción del gas por el hule “...que debe depender de un tipo de afinidad química...”; y la segunda etapa es la difusión de las moléculas de gas absorbidas, interpretándose como si se llegase a una evaporación y posteriormente reaparecer del otro lado de la membrana. Es importante remarcar que esta aparente “vaporización” resulta ser la misma llevada a cabo en el vacío o dentro de otro gas [27].

*von Wroblewski* llevó a cabo observaciones empíricas de la dependencia con la presión y el espesor de la velocidad de permeación (o flujo molar,  $J$ ) de un gas en el estado estacionario a través de distintas membranas, proponiendo la siguiente relación:

$$J = P \left( \frac{\Delta p}{l} \right) \quad (1.7)$$

donde  $\Delta p$  es la diferencia de presiones a través de la membrana, y  $l$  es el espesor de la misma. El coeficiente de proporcionalidad  $P$  se definió como el *coeficiente de permeabilidad*. Cabe aclarar que esta relación empírica que a pesar de que muestra que el transporte del gas, a través de la permeabilidad, es una propiedad física intrínseca, no indica como son las bases de la permeación molecular.

Bases más fundamentales de la permeación se pueden establecer considerando un filme delgado de espesor  $l$  que separa dos regiones una de ellas rellena de un gas, como se muestra en la *figura 1.1*. La presión de gas en la cámara de entrada o cámara alta (o de alta presión) es  $p_a$  y la presión en la cámara se descarga o cámara baja (o de baja presión) se identifica como  $p_b$ . En el estado de equilibrio, se puede describir el flujo en cualquier punto dentro de la membrana mediante la *primera ley de Fick* (ecuación 1.1), ahora reescrita de la siguiente forma:

$$J = \left( \frac{-D_{loc}}{s} \right) \left( \frac{dc}{dx} \right) \quad (1.8)$$

donde  $c$  es la concentración de gas,  $x$  es la distancia a través de la membrana polimérica,  $S$  es coeficiente de solubilidad evaluado en la cara de la membrana que mira hacia la cámara alta, y  $D_{loc}$  es el denominado *coeficiente de difusión binaria mutua* del gas. Integrando a través de la membrana (desde  $x = 0$  hasta  $x = l$ ), se tiene:

$$J = \frac{1}{l} \int_{c_b}^{c_a} \frac{D_{loc}}{S} dc \quad (1.9)$$

donde  $c_b$  y  $c_a$  son las concentraciones de gas en las caras de descarga y carga de la membrana, respectivamente, las cuales están en equilibrio con las correspondientes presiones externas  $p_b$  y  $p_a$ . Lo anterior permite reescribir el flujo de gas de la siguiente forma:

$$J = \frac{c_a - c_b}{l} D \quad (1.10)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión promedio efectivo, el cual se puede definir usando las ecuaciones (1.9) y (1.10), así:

$$D = \frac{1}{c_a - c_b} \int_{c_b}^{c_a} \frac{D_{loc}}{S} dc \quad (1.11)$$

Despejando  $P$  de (1.7), se puede definir el *coeficiente de permeabilidad efectiva*:

$$P = \frac{Jl}{p_a - p_b} = \left( \frac{c_a - c_b}{p_a - p_b} \right) D \quad (1.12)$$

Esta última expresión se obtiene para la permeación de un gas puro. Con el fin de generalizar para mezclas, las presiones totales  $p_a$  y  $p_b$  deben ser reemplazadas por las correspondientes presiones parciales del componente de interés en las cámaras alta y baja.

Cuando la presión y la concentración de entrada ( $p_a$  y  $c_a$ ) son mucho mayores a sus análogos en la descarga (cámara baja,  $p_b$  y  $c_b$ ) la ecuación (1.12) se simplifica de la siguiente manera:

$$P = \frac{c_a}{p_a} D \quad (1.13)$$

Identificando el *coeficiente de solubilidad* ahora como  $S = c_a/p_a$  (lo que permite cuantificar la primera etapa del proceso de transferencia a través de la membrana), se tiene el equilibrio de un gas en contacto con un polímero, por lo que la ecuación (1.13) se reescribe como:

$$P = SD \quad (1.14)$$

La solubilidad  $S$  se evalúa en la cara de la membrana que mira hacia la cámara de presión alta. A partir de estos resultados, se observa que  $P$  depende de dos factores:

- un término termodinámico  $S$ , que caracteriza el número de moléculas adsorbidas en y sobre el polímero,
- un término cinético o de movilidad  $D$ , que caracteriza la movilidad de las moléculas de gas y su difusión a través del polímero.

Por lo que se puede concluir que la permeabilidad depende de la **presión** (número de moléculas de gas disueltas en el polímero) y de la cantidad de flujo de gas a través de la película de polímero

(rapidez de migración en la matriz del polímero) [27]. En este punto es importante denotar que todas las estimaciones se realizan en la **región del estado estacionario**, donde el coeficiente de difusión se puede considerar constante.

A continuación, se discuten los métodos empleados para determinar los parámetros de flujo.

### 1.2.1. Método de tiempo de retardo (*Time-Lag*).

En la ecuación (1.6) teniendo en cuenta que para el estado estacionario ( $t \rightarrow \infty$ ):

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos n\pi}{n^2} \left( 1 - e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2}} \right) = -\frac{\pi^2}{12} \quad (1.15)$$

se deduce que la cantidad de gas transferido desde la cámara alta a la baja, atravesando la membrana, una vez alcanzado dicho estado es:

$$Q(t) = \frac{Dc_a}{l} \left( t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad (1.16)$$

Mediante la siguiente relación [30] se puede trabajar directamente con datos de presión en la cámara baja:

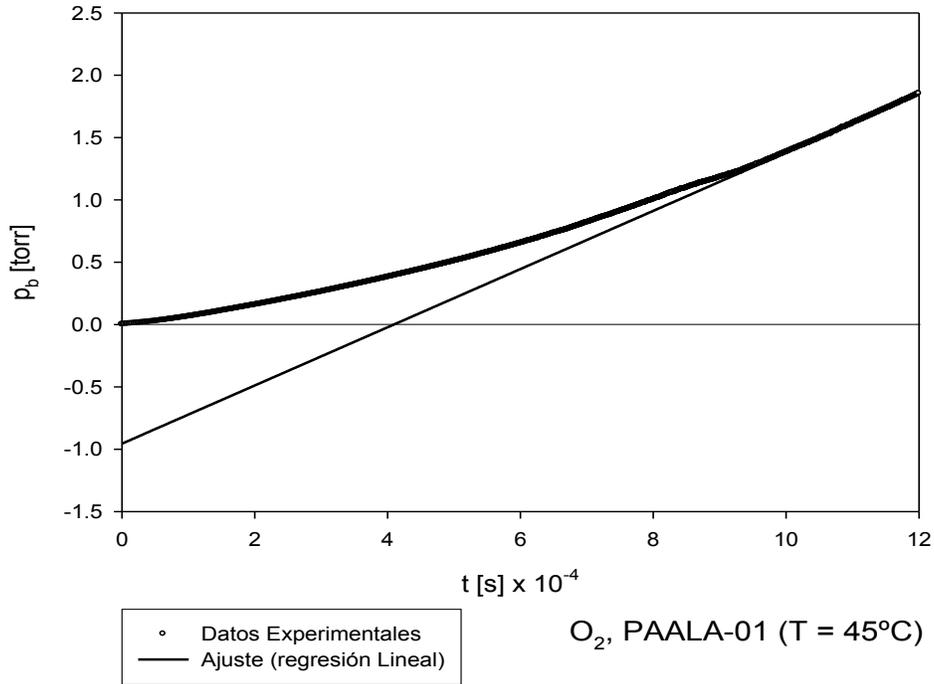
$$p_b(t) = p_b(0) + \frac{AT}{V_b} \left( \frac{T_N}{p_N} \right) Q(t) \quad (1.17)$$

donde  $p_b(0) = 0$ , según las condiciones iniciales,  $A$  es el área transversal de la membrana,  $T$  es la temperatura absoluta (K) a la cual se realiza el experimento, y las variables  $T_N$  y  $p_N$  son la temperatura absoluta (273 K) y la presión (75.01 cmHg) estándar,  $V_b$  es el volumen de la cámara baja.

Ahora, en el proceso de difusión, superado el régimen transitorio, la cantidad de gas que atraviesa la membrana varía linealmente con el tiempo. Dicha recta intercepta al eje del tiempo en un punto denominado tiempo de retardo (*time-lag*),  $T_R$ :

$$T_R = \frac{l^2}{6D} \quad (1.18)$$

En la *figura 1.2*, se muestra uno de los gráficos característicos para determinar el llamado “*tiempo de retardo*”,  $T_R$ :



**Figura 1.2.** Estimación del tiempo de retardo ( $T_R$ ), respuesta de la presión en la cámara baja obtenida para el oxígeno en PAALA-01. El gráfico muestra la región transitoria (tendencia no lineal creciente) y la región de estado estacionario (tendencia lineal creciente). La intersección del eje temporal con la extrapolación lineal define el tiempo de retardo ( $T_R$ ), según la ecuación (1.18).

Así, conociendo  $Q(t)$ , se puede calcular el coeficiente de difusión, utilizando las ecuaciones (1.16) y (1.18). Al mismo tiempo, conociendo la pendiente de la recta  $Q(t)$  ( $= Dc_a / l$ ), y utilizando la ley de Henry se deduce, para el estado estacionario:

$$\frac{Dc_a}{l} = DS \frac{p_a}{l} = P \frac{p_a}{l} \quad (1.19)$$

El producto  $DS$ , como se vio anteriormente (ecuación 1.15) se define como el coeficiente de permeabilidad aparente,  $P$ . En condiciones de régimen estacionario, dicho coeficiente puede obtenerse mediante la ecuación (1.20) [30]:

$$P = \frac{273}{76} \frac{Vl}{A_T T p_a} \frac{dp(t)}{dt} \quad (1.20)$$

siendo,  $V$  el volumen de la cámara baja,  $A_T$  el área efectiva del film,  $l$  el espesor del film,  $p_a$  la presión en la cámara alta (aquí cabe aclarar que esta siempre se mantuvo con un valor constante de **1 bar** de presión para todas las pruebas realizadas),  $T$  la temperatura absoluta a la que se encuentra la membrana y  $dp(t)/dt$  es la velocidad con que varía la presión en la cámara baja.

Finalmente, el coeficiente de solubilidad aparente podrá determinarse a partir de la medida de los coeficientes de permeabilidad y de difusión aparentes, es decir:

$$S = P/D \quad (1.21)$$

Esta última expresión, también debe cumplir con las condiciones para la ecuación (1.13).

### 1.2.2. Método *Integral de Nguyen*.

El método *Integral de Nguyen* ha sido tomado del artículo: *Methods for the Determination of Transport Parameters of Gases in Membranes* [31]. Entonces, su resultado principal cuando se considera la solución de la ecuación diferencial con la condición a la frontera, es que la concentración en la cámara baja es una función del tiempo.

$$\begin{aligned} c &= 0 & 0 < x < l & ; & t = 0 \\ c &= c_a & x = 0 & ; & t > 0 \\ c &= c_b(t) & x = l & ; & t > 0 \end{aligned}$$

El resultado más importante es la modificación del coeficiente de difusión, el cual depende del tiempo. La aplicación de los resultados a nuestro caso, nos permite calcular el coeficiente de permeabilidad  $P$ , como:

$$P = \frac{273}{76} \frac{VL}{ATp_a} \beta \quad (1.22)$$

donde  $\beta$  se obtiene de los datos experimentales por medio de la ecuación:

$$\beta = - \frac{\partial \ln \Delta p}{\partial t} \quad (1.23)$$

El coeficiente de difusión  $D$ , se determina aplicando la expresión:

$$D = \beta l^2 \left\{ \frac{1}{6} + \frac{1}{3} [1 - \exp(-\beta t)] \right\} \times \left[ 1 - \exp(-\beta t) - \frac{p(t)}{p_a} \right]^{-1} \quad (1.24)$$

Donde  $t$  es el tiempo,  $p(t)$  es la presión para en función del tiempo, y  $p_a$  la presión en la cámara alta. Finalmente el coeficiente de solubilidad, siguiendo el trabajo de *Nguyen* viene dado por:

$$S = - \frac{273}{76} \frac{6V}{lATp_a} Q_0 \quad (1.25)$$

En donde  $Q_0$  es el valor de la intersección de la recta ajustada a los valores experimentales para el estado estacionario con el eje del tiempo.

### 1.2.3. Método de *Ajuste Directo*.

Teniendo en cuenta la *ley de Henry*  $c_a = Sp_a$ , podemos expresar la ecuación (1.5) como

$$p(t) = m \left[ t + \frac{2l^2}{D\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos n\pi}{n^2} \left( 1 - e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2}} \right) \right] \quad (1.26)$$

donde  $p(t)$  es la presión en la cámara baja en función del tiempo y  $m$  es la pendiente de la curva  $p = p(t)$  obtenida una vez que el sistema ha alcanzado el estado estacionario

$$m = \left( \frac{p_{aAT}}{lV_B} \right) \cdot \left( \frac{273}{76} \right) P \quad (1.27)$$

Para ajustar numéricamente la ecuación (1.26) a los valores experimentales se diseñó un programa informático (en EXCEL) que utiliza el sistema de minimización de los cuadrados de las diferencias entre los valores experimentales y los calculados con dicha ecuación.

### 1.3. Selectividad

En la separación de mezclas binarias usando membranas poliméricas, *Robeson* (1991) identificó la mejor combinación de permeabilidad y selectividad, estableciendo la siguiente relación:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (1.28)$$

donde  $P_A$  es la permeabilidad del gas más permeable y  $P_B$  es la permeabilidad del menos permeable. Esto define el *coeficiente de selectividad*  $\alpha_{A/B}$ , también conocido como selectividad ideal, el cual puede también obtenerse a partir de los coeficientes de difusión y solubilidad, mediante la ecuación (1.14):

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{S_A D_A}{S_B D_B} = \alpha_{AB}^S \alpha_{AB}^D \quad (1.29)$$

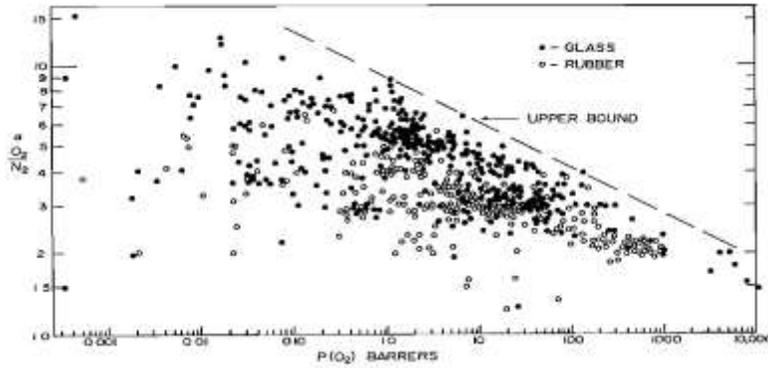
donde  $\alpha_{AB}^S$  y  $\alpha_{AB}^D$  se pueden interpretar como coeficientes de selectividad parciales,  $D_i$  y  $S_i$  son los coeficientes de difusión y solubilidad para cada especie.

#### 1.3.1. Límite de *Robson* para *selectividad vs. permeabilidad*

Como se mencionó anteriormente, la permeabilidad es el producto del flujo de gas y el grosor de la membrana dividido por la diferencia de presiones a través de la membrana (ecuación 1.12). La selectividad del gas es la razón de los coeficientes de permeabilidad de dos gases (ecuación 1.29), donde  $P_A$  es el coeficiente de permeabilidad del gas más permeable y  $P_B$  el coeficiente del gas menos permeable en la mezcla binaria.

Lo más deseable a nivel tecnológico es que la permeabilidad sea alta (genera menos gasto de energía) y que la selectividad también sea alta (permite separar más fácilmente las mezclas). Se realizaron muchos estudios a nivel mundial acerca de esta relación de selectividad y permeabilidad desde principios de los años setentas del siglo pasado, y *Robson* a principios de los años 90's consolidó gran parte de esta información en el concepto empírico de *límite superior*, que también se puede interpretar como la "*mejor combinación*" de selectividad-permeabilidad [34]. Esto se discute a continuación.

Se determinó que *los polímeros que son más permeables son generalmente menos selectivos* y lo contrario también se cumple. *Robson*, cuantificó este concepto graficando la información disponible para cada par de mezclas binarias de gases como se muestra en la figura 1.3, tomado de *Robson, 1991* [34].



**Figura 1.3.** Curva de selectividad [34].

A continuación se presenta un resumen del trabajo de *Freeman (1999)* que permite tener bases teóricas del llamado *límite superior*, a partir de conceptos fundamentales como la *energía de activación* y volumen libre entre otros.

### 1.3.2. Teoría de *Freeman* para Selectividad vs. Permeabilidad.

El trabajo realizado por *Robson*, permite establecer de forma empírica la eficiencia de las membranas en términos del tipo de mezcla binaria y el tipo de polímero del que está hecha la misma, sin embargo, no presenta una explicación formal de dicha tendencia. Casi 9 años después, *Freeman* presentó la teoría del límite superior. Entonces, retomando la ecuación (1.29) y reescribiéndola para la separación de mezclas binarias usando membranas poliméricas:

$$\alpha_{A/B} = \frac{\beta_{A/B}}{P_A \lambda_{A/B}} = \frac{P_A}{P_B} \quad (1.30)$$

donde  $P_A$  es la permeabilidad del gas más permeable y  $P_B$  es la permeabilidad del menos permeable.

La expresión anterior, establece que conforme se incrementa la permeabilidad del gas A, su selectividad decrece con respecto al gas B. Aquí  $\alpha_{A/B}$  representa la selectividad, mientras  $\beta_{A/B}$  y  $\lambda_{A/B}$  son parámetros empíricos. Partiendo de la propuesta de *Sir Thomas Graham [12]*, donde el transporte de gases en *polímeros densos no-porosos* obedece un mecanismo de difusión particular, se considera que bajo la fuerza generada por la diferencia de presiones a través de la membrana, las moléculas (en alta concentración) en la cámara de entrada a la membrana, se disuelven en esta cara de la misma y se difunden a través de la membrana descargando en la cámara de salida, conforme se mencionó anteriormente. En la etapa de penetración, la difusión es el proceso límite. Este proceso límite se lleva a cabo mediante la formación de espacios vacíos suficientemente grandes para alojar a las moléculas penetrantes. Lo anterior se presenta mediante una dinámica de estimulación térmica aleatoria local y segmental. Entonces, el coeficiente de permeabilidad bajo el mecanismo anterior para el gas A que atraviesa al polímero, se define según la ecuación (1.14). Para la difusión de pequeñas moléculas en un proceso activo (lejano a la temperatura de transición) en el polímero, se sigue el modelo de *Arrhenius* de la energía de activación, la cual en términos generales enuncia que la *cinética* aumenta con la *temperatura*:

$$D_A = D_{0A} e^{\left(-\frac{E_{DA}}{RT}\right)} \quad (1.31)$$

Donde  $D_{0A}$  es el factor frontal,  $E_{DA}$  es la energía de activación de la difusión y  $T$  la *temperatura absoluta del sistema* y  $R$  es la *constante del gas ideal*. En analogía con el modelo de *Arrhenius*,

donde se argumenta que para que los reactivos se transformen en productos, deben primero adquirir una mínima cantidad de energía, llamada la "*energía de activación de reacción*",  $E_A$ . Entonces, a una cierta temperatura absoluta  $T$ , la fracción de las moléculas que tiene una energía cinética mayor que  $E_A$  puede ser calculada a partir de la distribución de *Maxwell-Boltzmann* de la *mecánica estadística*, y resulta ser proporcional a  $e^{\left(-\frac{E_A}{RT}\right)}$  [6]. El concepto de *energía de activación* explica la naturaleza exponencial de la relación, y está presente en todas las teorías cinéticas. En este mismo contexto (*hipótesis de Arrhenius*, basada en la *teoría de colisiones*) se concluye que el *prefactor exponencial* también depende (débilmente) de la temperatura absoluta del sistema. *Barrer y Van Amerongen* [5] observaron una correlación sencilla:

$$\ln D_{0A} = a \frac{E_{DA}}{RT} - b \quad (1.32)$$

Donde  $a$  y  $b$  son independientes del tipo de gas,  $a$  es independiente también del tipo de polímero y tienen un valor universal ( $a = 0.64$ ) [45], mientras que  $b$  tiene un valor de  $\ln(10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}) = 9.2$  para polímeros de caucho y  $-\ln(10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}) = 11.5$  para polímeros vítreos. Luego, basándose en los modelos de mecánica del medio continuo, *Lawson y Keyes* sugirieron que la razón entre la entropía de activación y la energía de activación debe ser 4 veces el coeficiente de expansión térmica. Entonces el diámetro promedio de penetración toma radical importancia. Basado en las observaciones anteriores, *Brandt* [9], denota la existencia de una separación finita de interacción en el estado de equilibrio, o estado no-activado:

$$E_{DA} = cd_A^2 - f \quad (1.33)$$

donde  $c$  y  $f$  son constantes que dependen del polímero y  $d_A$  es el diámetro de penetración. Para gases ligeros, este es equivalente al diámetro cinético. Combinando las expresiones anteriores, se tiene que el coeficiente de difusión es:

$$\ln D_A = -cd_A^2 \left(\frac{1-a}{RT}\right) + f \left(\frac{1-a}{RT}\right) - b \quad (1.34)$$

De lo anterior se puede concluir que el logaritmo de la difusión del gas decrece en proporción al cuadrado del diámetro promedio de penetración; entonces, el logaritmo de la permeabilidad se establece como:

$$\ln P_A = -\left(\frac{1-a}{RT}\right) cd_A^2 + f \left(\frac{1-a}{RT}\right) - b + \ln S_A \quad (1.35)$$

y la *selectividad* queda definida en términos de la *solubilidad* de los componentes  $A$  y  $B$  como:

$$\ln \alpha_{A/B} = -\left[\left(\frac{d_B}{d_A}\right)^2 - 1\right] \ln P_A + \left\{ \ln \left(\frac{S_A}{S_B}\right) - \left[\left(\frac{d_B}{d_A}\right)^2 - 1\right] \times \left(b - f \left(\frac{1-a}{RT}\right) - \ln S_A\right) \right\} \quad (1.36)$$

Así, se observa que la relación anterior tiene la misma forma que la relación empírica reportada por *Robson*:

$$\lambda_{A/B} = \left(\frac{d_B}{d_A}\right)^2 - 1 \quad (1.37)$$

y el coeficiente  $\beta_{A/B}$  queda definido como:

$$\beta_{A/B} = \frac{S_A}{S_B} S_A^{\lambda_{A/B}} \exp \left\{ -\lambda_{A/B} \left[ b - f \left(\frac{1-a}{RT}\right) \right] \right\} \quad (1.38)$$

Recordando que *Robson* observó una excelente correlación (empírica) entre  $\lambda_{A/B}$  y el diámetro cinético de las moléculas del gas (del orden de *Armstrongs*):

$$\lambda_{A/B} = d_B - d_A \quad (1.39)$$

Aquí,  $\lambda_{A/B}$  se reescribe en términos de los diámetros cinéticos:

$$\left(\frac{d_B}{d_A}\right)^2 - 1 = \left[\frac{d_B + d_A}{d_A^2}\right] (d_B - d_A) \quad (1.40)$$

Por otro lado, se desarrolló un modelo desde la termodinámica clásica dando una relación entre la temperatura de penetración de **Leonard-Jones** y la solubilidad del gas en polímeros amorfos donde, se presentan interacciones fuertes muy específicas de los penetrantes:

$$\ln S_A = M + N \left(\frac{\epsilon_A}{k}\right) \quad (1.41)$$

donde  $M$  y  $N$  son parámetros empíricos de los polímeros. Sustituyendo esta expresión para  $\beta_{A/B}$ , se tiene que:

$$\beta_{A/B} = N \left(\frac{\epsilon_A}{k} - \frac{\epsilon_B}{k}\right) \left(M + N \left(\frac{\epsilon_A}{k}\right)\right)^{\lambda_{A/B}} \times \exp\left\{-\lambda_{A/B} \left[b - f \left(\frac{1-a}{RT}\right)\right]\right\} \quad (1.42)$$

Esta expresión sólo tiene como parámetro de ajuste al factor  $f$ . Para la mayoría de los gases estudiados en el trabajo de *Freeman* el ajuste resulta adecuado, sin embargo, también reporta desviaciones de ciertos gases. Para finalizar, se reescribe  $\ln\alpha_{A/B}$ , en términos del parámetro  $f$ :

$$\ln\alpha_{A/B} = -\lambda_{A/B} \ln D_A + \left\{ \ln \left(\frac{S_A}{S_B}\right) - \lambda_{A/B} \left(b - f \left(\frac{1-a}{RT}\right)\right) \right\} \quad (1.43)$$

Esta forma permite observar lo importante del impacto en el cambio de los coeficientes de difusión del penetrante de polímero a polímero, para el límite superior de selectividad.

Se concluye que en la teoría de *Freeman* (basada en la *teoría de reacción de Arrhenius*), las moléculas son esferas duras y el proceso difusivo depende del tamaño de las moléculas. **No son saltos ideales, hay disipación** y el factor “ $b$ ” es una medida de la rigidez del polímero. Sin embargo, (1.43) ha resultado ser una herramienta fundamental para estudiar y predecir el comportamiento para una gama amplia de tipos de membranas poliméricas [3].

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS DE MEDIDA.

### 2.1 Materiales.

#### 2.1.1. Estructura de las membranas: Poli( $\alpha$ -alquilo $\beta$ -L-aspartato).

Poli( $\alpha$ -alquilo  $\beta$ -L-aspartato) es una familia de poli( $\beta$ -péptidos) capaz de adoptar disposiciones regulares plegadas similares a las características  $\alpha$ -hélices bien conocidas de poli( $\alpha$ -péptidos) y proteínas. Estos polímeros pueden ser también considerados como nylon-3 con un grupo éster estereorregular unido al átomo de  $\beta$  carbono de la cadena principal:

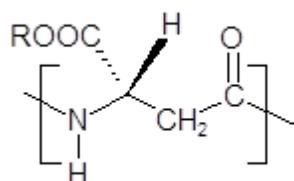


Figura 2.1. Monómero del Poli( $\alpha$ -alquilo  $\beta$ -L-aspartato).

La estructura y propiedades de las PAALA- $n$ , se han estudiado sistemáticamente para una amplia variedad de  $n$  valores dentro del rango de 1 a 22 [26]. PAALA-1 se preparó por el procedimiento general utilizado para la síntesis de PAALA- $n$  que se basa en la polimerización por apertura de anillo aniónico no asistida del correspondiente (ópticamente puro) (*S*)-4-alcoxicarbonil- $\beta$ -lactams [25]. Específicamente, (*S*)-4-metoxicarbonil- $\beta$ -lactama se preparó a partir de ácido *L*-aspártico [13] que se polimeriza en la presencia de pirrolidona de sodio para producir PAALA-1 con un rendimiento del 82%. Por otro lado, PAALA-6 se obtuvo por *trans*-esterificación de poli( $\alpha$ -bencilo  $\beta$ , *L*-aspartato) con hexanol en presencia de tetrabutóxido de titanio. La conversión de esta reacción fue de rendimiento alrededor de 85%.

Características y propiedades estructurales de estas dos PAALA's obtenidas previamente, se dan en la Tabla 2.1. Las películas PAALA's usadas en los experimentos de penetración presentaron un espesor de aproximadamente 150 a 200  $\mu\text{m}$ , y se prepararon por prensado en caliente en un equipo Specac (CTFM-P / N 15620). El valor promedio del grosor de las membranas fue calculado a partir de cinco mediciones usando un micrómetro Deltascopie MP10 fabricado por Fisher.

Tabla 2.1. Características y propiedades estructurales de las PAALA-1 y PAALA-6.

PAALA- $n$	R	$[\eta]^a$ (dL/g)	$M_v^b$ (g/mol)	$T_m^c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\rho^d$ (g/cm $^3$ )
PAALA-01	-CH $_3$	2.88	$2.2 \cdot 10^5$	287	1.36
PAALA-06	-5(CH $_2$ )- CH $_3$	2.62	$5.8 \cdot 10^5$	-	1.07

a. Viscosidad intrínseca medida en DCA a 25  $^{\circ}\text{C}$ .

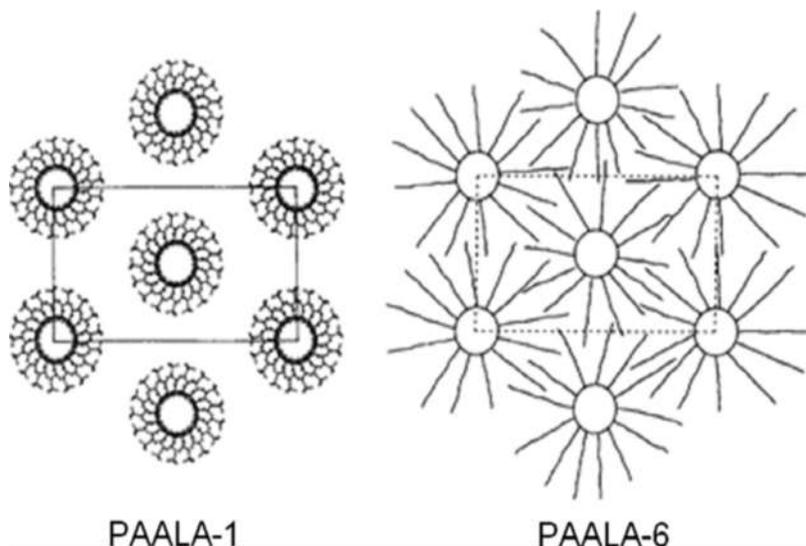
b. Peso molecular promedio calculado sobre la base de la ecuación reportado por poli( $\gamma$ -bencil-L-glutamato).

c. Temperatura de fusión medida con DSC.

d. Densidad volumétrica medida mediante flotación en una solución acuosa de KBr.

La estructura en el estado sólido de PAALA-1 y PAALA-6 se ha estudiado previamente por el grupo experimental de López-Carrasquero, et al. [25] usando DSC, difracción de rayos X y modelando los parámetros de red:  $a$  y  $b$  PAALA-1 es muy cristalino y se cristaliza en una red pseudo-hexagonal ( $a = 12.03 \text{ \AA}$  y  $c = 20.51 \text{ \AA}$ ) hecha de hélices con giro diestro 17/4 estabilizadas

por puentes de hidrógeno intramoleculares. Las cadenas de *PAALA-6* también están dispuestas en hélices, en este caso de tipo 13/4, que se comprimen en un arreglo hexagonal, pero sin orden tridimensional; las cadenas laterales de hexil no pueden cristalizar y crean un arreglo interhelicoidal amorfo que impide que las cadenas se conglomeren en una red cristalina verdadera. En la *figura 2.2*, se presenta un esquema comparando las estructuras de *PAALA-1* y *PAALA-6*. De este análisis se desprende que *PAALA-1* es estrictamente un sólido cristalino y *PAALA-6* uno amorfo.



**Figura 2.2.** Vista a lo largo del eje *c* (eje de cadena) del conglomerado de las cadenas en *PAALA-1* (imagen izquierda) y *PAALA-6* (imagen derecha).

### 2.1.2. Estructura de la membrana: Caucho

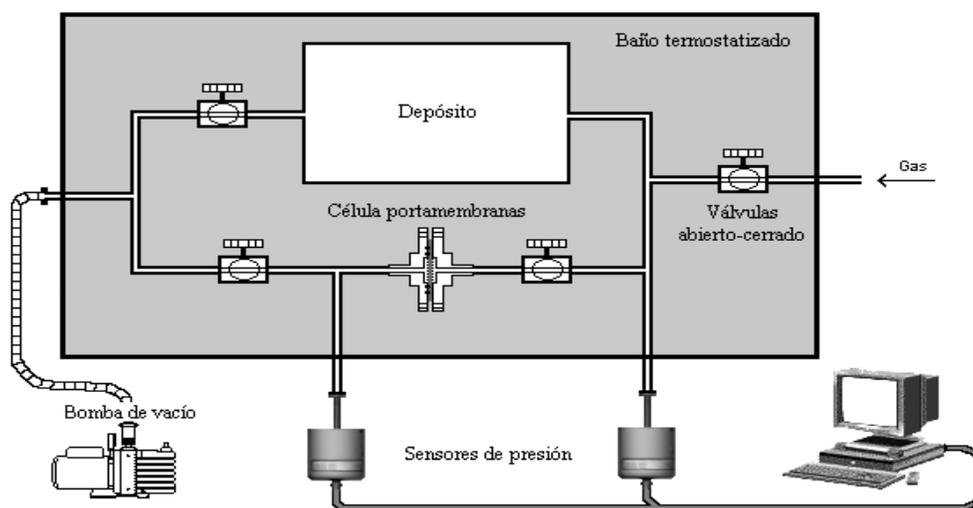
Las membranas de caucho, se prepararon mediante la adición de *celulosa*, con 10% *xantato de celulosa* en solución acuosa a partir de *látex de caucho natural*, bajo agitación. La vulcanización se llevó a cabo de la manera tradicional, es decir, mediante el procesamiento de los compuestos en un molino de rodillos. La formulación usada fue (por ciento de resina): *caucho natural 100*, *óxido de zinc 5*; *azufre 2.5*; *ácido esteárico 1.0*; *benzotiazil disulfuro de 1.0*; *fenil beta naftilamina 1.0*. El curado se lleva a cabo en una prensa calentada con vapor de agua a 145°C en un tiempo específico determinado en un reómetro *Monsanto R100*. Las películas de caucho natural (CN) que contiene 10% de celulosa, se prepararon siguiendo este procedimiento [4, 33, 40 y 41].

### 2.1.3. Gases.

Los tres gases utilizados fueron: oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono. Se han elegido estos tres gases por su estabilidad química y térmica (no condensan a las temperaturas de trabajo). Los gases fueron suministrados por la empresa *Carburros Metálicos*. Son de pureza C-55, es decir tienen una pureza superior al 99.9995 % en peso. Se utilizaron manorreductores de la misma firma, y tubo de *perfluoroalkoxy* para pasar los gases de las botellas a la red de conducción. No hubo ninguna purificación de los gases tras su envasado.

## 2.2 Dispositivo experimental.

Para las medidas se ha utilizado un dispositivo formado por dos cámaras separadas por la membrana objeto del estudio. El método de medida consiste en que, partiendo de vacío en todo el sistema, se introduce el gas a la presión de trabajo en una de ellas (cámara alta), y en la otra (cámara baja) se observa el incremento de presión producido al atravesar el gas la membrana. Podemos ver este montaje de forma esquemática en la *figura 2.2*.



**Figura 2.2.** Esquema del sistema de doble cámara de presiones.

El sistema está diseñado para obtener el coeficiente de difusión y la permeabilidad de las membranas. Con este fin, se midió la presión en la cámara alta, y la variación de ésta en la cámara baja. Como las medidas se realizan a distintas presiones, distintas temperaturas, y con distintos gases, se han de utilizar manómetros que no vean alterado su funcionamiento con estos cambios. Además, en este tipo de medidas, se supone que el volumen de la cámara baja es constante, con lo cual el sensor de presión ha de variar muy poco su volumen con las variaciones anteriormente mencionadas. Para cumplir estos requisitos se ha utilizado un sistema de medida de presiones que consta de cuatro partes: dos *cabezas sensoras* (una para cada cámara), un *controlador* para éstas y una *computadora*.

Las dos cabezas utilizadas son de tipo capacitivo. El mecanismo para medir la presión consiste en detectar muy pequeñas deflexiones de un diafragma metálico. Este diafragma constituye un electrodo móvil que, junto a otro fijo, forman un condensador. Estos electrodos se encuentran en una zona de permanente vacío, en donde sólo una cara del diafragma se encuentra sometida a las variaciones de presión que se desean medir. Dichas variaciones, producen cambios en la capacidad del condensador que son fácilmente detectables. La variación del volumen con la presión es muy pequeña, pues los movimientos del diafragma son minúsculos. Este sistema de medida es independiente del gas utilizado, por lo que una misma calibración es válida para todos los gases.

La cabeza de la cámara baja es el modelo *Balzars CMR-273*. Tiene un rango de medida entre  $0.0$  y  $10.0$  Torr, una resolución de  $0.001$  Torr, una precisión mejor del  $0.0015\%$  del fondo de escala, una capacidad interior de  $7.0$  cm<sup>3</sup> y una respuesta  $< 30$  ms. Dispone además de un tornillo de calibrado para eliminar el error de cero. No obstante, incorpora un sistema automático para mantener el sensor siempre a la misma temperatura ( $45^{\circ}\text{C}$ ), disminuyendo así dicho error.

La cabeza de la cámara alta es el modelo *Balzers APR-266*. Tiene un rango de medida entre  $0.0$  y  $10.0$  bar, una resolución de  $1.0$  mbar, una precisión mejor de  $2.0$  mbar y una capacidad interior de  $0.5$  cm<sup>3</sup>.

El controlador para estas cabezas es el modelo *TPG-252 A DualGauge* fabricado por *Pfeiffer Inc.* Dispone de dos canales de medida, uno para cada cabeza. Tiene como misión leer las señales de las cabezas y traducirlas a unidades de presión. La presión de la cámara baja, así leída, es enviada a una computadora mediante una conexión *RS232C*. Al mismo tiempo, la presión en la cámara alta aparece en una pantalla del propio controlador, donde es leída varias veces durante cada experimento.

La computadora usada es un *PC* compatible, para el cual se ha diseñado un programa que lee la presión de la cámara baja, la representa en un gráfico frente al tiempo, y guarda los datos en un disco. La utilización de la computadora facilita la toma de datos, y optimiza el control de los intervalos a los que se lee la presión.

Las piezas que forman las dos cámaras fueron fabricadas por la compañía *Swagelok*. Se emplea un depósito de  $150$  cm<sup>3</sup> para aumentar el volumen de la cámara alta, y así, conseguir una buena estabilidad en la presión de ésta durante cada medida. El volumen total de la cámara alta alcanza de esta forma, los  $190.0$  cm<sup>3</sup>. El depósito también fue fabricado por *Swagelok* en *acero inoxidable 304*. Las uniones utilizadas para la conjunción de todas las piezas son de serie estándar del catálogo de la compañía antes mencionada. Todas son de *acero inoxidable 316*. Las válvulas utilizadas fueron fabricadas por la compañía *Whitey*. Son *válvulas de bola* de la "serie 40" de *acero inoxidable*. La cámara baja tiene, con estos elementos, un volumen interno de  $0.4$  cm<sup>3</sup>.

Todo el sistema está sumergido en un baño termostatzado, con el fin de lograr así la temperatura a la cual se requiere realizar los experimentos.

Para hacer el vacío necesario previo a cada experimento, se cuenta con una *bomba rotativa Trivac D 1.6 B* suministrada por *Leybold AG*. Es una bomba compacta de dos etapas con una capacidad de aspiración de  $1.6$  m<sup>3</sup>/h. Esta bomba es adecuada para aspirar tanto gases como vapores. El máximo vacío que puede alcanzar esta bomba es de  $4.0 \times 10^{-4}$  mbar.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de los datos experimentales por el método del *tiempo de retardo*, y del análisis, usando los métodos discutidos anteriormente: *integral de Nguyen* y *ajuste numérico*. Primeramente en la sección 3.1 se presentan los resultados de *permeabilidad, difusión, sorción* y *tiempo de retardo* para cada gas y cada membrana en forma de tablas. En la sección 3.2, se presenta el análisis de los resultados mediante gráficas de  $D$  vs  $T$  (donde  $T$  es la temperatura de trabajo),  $P$  vs  $T$ , y también tablas y análisis de las diferencias porcentuales entre los métodos empleados. Para cerrar esta sección, se hace un análisis de cómo varían la permeabilidad y la difusión si se trabaja en la región de tiempos largos ( $2T_R$ ,  $3T_R$ ,  $4T_R$ , etc.).

En la sección 3.3 se presentan los resultados para el *coeficiente de selectividad* en forma de tablas, basándose en la definición de *Robson [34]* de la misma. Se presentan gráficas características de *selectividad vs permeabilidad* ( $\alpha_{AB}$  vs  $P_A$ ) que muestran la relación (**en escala logarítmica**) **lineal** entre  $\alpha$  y  $P$ , que se justifica mediante una correlación lineal del tipo potencia para cada gráfico. Finalmente, en la sección 3.3 se presenta el análisis del *volumen libre*, para dejarlo como antecedente para posteriores estudios con herramientas predictivas como la *teoría del volumen libre*.

#### 3.1. Coeficientes de permeabilidad y difusión, y tiempo de retardo.

##### 3.1.1. Tablas de resultados para Caucho.

A continuación se presenta en las *tablas 3.1, 3.2 y 3.3* los datos de permeabilidad, difusión, *sorción* y el *tiempo de retardo* obtenido por medio de la ecuación 1.18, para la membrana de *Caucho* con los gases  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  a distintas temperaturas.

**Tabla 3.1.** Material: Caucho, gas:  $\text{CO}_2$ . Coeficientes (P, D, S) y Tiempo de Retardo ( $T_R$ ).

$\text{CO}_2$	Método de Tiempo de Retardo				Método Integral de Nguyen			Ajuste Numérico		
	T (°C)	P (Barrers)	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>	S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> (atm))	T <sub>R</sub> (s)	P (Barrers)	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>	S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> (atm))	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>	S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> (atm))
20	25.026	1,809.6	1.383E-02	207.229	25.035	1809.2	1.383E-02	1,803.7	1.387E-02	
25	30.554	2,461.9	1.241E-02	152.324	30.564	2458.4	1.241E-02	2,464.8	1.240E-02	
30	36.921	3,321.1	1.112E-02	112.913	36.932	3311.2	1.112E-02	3,307.1	1.116E-02	
35	44.091	4,272.4	1.032E-02	87.773	44.103	4285.6	1.032E-02	4,268.6	1.033E-02	
40	52.187	5,314.7	9.819E-03	70.559	52.201	5337.4	9.819E-03	5,320.1	9.809E-03	
45	60.515	6,820.9	8.872E-03	54.978	60.530	6807.1	8.872E-03	6,814.5	8.880E-03	
50	69.104	8,264.4	8.362E-03	45.375	69.120	8239.2	8.362E-03	8,224.3	8.402E-03	
55	78.718	9,764.6	8.062E-03	38.404	78.738	9812.4	8.062E-03	9,715.5	8.102E-03	
60	87.759	12,027.8	7.296E-03	31.178	87.779	12103.6	7.296E-03	11,948.9	7.345E-03	

**Tabla 3.2.** Material: Caucho, gas:  $\text{O}_2$ . Coeficientes (P, D, S) y Tiempo de Retardo ( $T_R$ ).

$\text{O}_2$	Método de Tiempo de Retardo				Método Integral de Nguyen			Ajuste Numérico		
	T (°C)	P (Barrers)	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>	S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> (atm))	T <sub>R</sub> (s)	P (Barrers)	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>	S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> (atm))	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>	S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> (atm))
20	3.828	3344.0	1.145E-03	112.140	3.828	3427.4	1.145E-03	3,467.3	1.104E-03	
25	5.234	4372.6	1.197E-03	85.760	5.234	4484.5	1.197E-03	4,325.7	1.210E-03	
30	6.540	6117.8	1.069E-03	61.296	6.540	5702.7	1.069E-03	5,978.4	1.094E-03	
35	8.446	7428.9	1.137E-03	50.479	8.446	7211.8	1.137E-03	7,355.7	1.148E-03	
40	10.232	8346.2	1.226E-03	44.930	10.232	8498.4	1.226E-03	8,488.8	1.205E-03	
45	12.613	10572.9	1.193E-03	35.468	12.613	10796.6	1.193E-03	10,552.7	1.195E-03	
50	15.210	12054.1	1.262E-03	31.110	15.211	11892.0	1.262E-03	12,160.9	1.251E-03	
55	17.357	14590.2	1.190E-03	25.702	17.358	14279.4	1.190E-03	14,556.0	1.192E-03	
60	20.680	16801.9	1.231E-03	22.319	20.681	16300.6	1.231E-03	17,086.8	1.210E-03	

**Tabla 3.3.** Material: Caucho, gas: N<sub>2</sub>. Coeficientes (P, D, S) y Tiempo de Retardo (T<sub>R</sub>).

N <sub>2</sub>	Método de Tiempo de Retardo				Método Integral de Nguyen			Ajuste Numérico	
	T (°C)	P (Barrers)	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>	S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> (atm))	T <sub>R</sub> (s)	P (Barrers)	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>	S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> (atm))	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>
20	1.230	1971.6	6.238E-04	190.198	1.230	1957.3	6.238E-04	2025.0	6.073E-04
25	1.790	2741.6	6.528E-04	136.781	1.790	2653.9	6.528E-04	2739.7	6.533E-04
30	2.316	3443.8	6.726E-04	108.890	2.316	3389.4	6.726E-04	3457.3	6.699E-04
35	3.206	4257.7	7.529E-04	88.075	3.206	3773.4	7.529E-04	4350.5	7.368E-04
40	4.006	5591.3	7.165E-04	67.069	4.007	5019.7	7.165E-04	5749.5	6.968E-04
45	4.803	7806.4	6.153E-04	48.037	4.803	7494.7	6.153E-04	7868.3	6.104E-04
50	5.913	10223.9	5.783E-04	36.679	5.913	10178.5	5.783E-04	10268.1	5.759E-04
55	7.204	12469.2	5.778E-04	30.074	7.205	12270.3	5.778E-04	12638.2	5.701E-04
60	8.577	14923.6	5.747E-04	25.128	8.577	15685.0	5.747E-04	14553.2	5.894E-04
65	10.381	20936.2	4.959E-04	17.912	10.382	23626.8	4.959E-04	20857.8	4.977E-04
70	12.903	28892.4	4.466E-04	12.979	12.904	25802.3	4.466E-04	29339.0	4.398E-04

**3.1.2. Tablas de resultados para PAALA-1.**

A continuación se presenta en las *tablas 3.4, 3.5 y 3.6* los datos de permeabilidad, difusión, sorción y el tiempo de retardo obtenido por medio de la ecuación 1.18, para la membrana PAALA-1 con los gases CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> distintas temperaturas.

**Tabla 3.4.** Material: PAALA-1, gas: CO<sub>2</sub>. Coeficientes (P, D, S) y Tiempo de Retardo (T<sub>R</sub>).

CO <sub>2</sub>	Método de Tiempo de Retardo				Método Integral de Nguyen			Ajuste Numérico	
	T (°C)	P (Barrers)	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>	S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> (atm))	T <sub>R</sub> (s)	P (Barrers)	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>	S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> (atm))	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>
25	2.232	0.897	2.489E-02	24,091.5	2.236	0.898	2.489E-02	0.860	2.595E-02
35	3.460	1.666	2.076E-02	12,962.0	3.465	1.684	2.076E-02	1.638	2.113E-02
45	4.015	1.722	2.331E-02	12,541.3	4.020	1.764	2.331E-02	1.727	2.325E-02
55	4.918	2.003	2.456E-02	10,786.2	4.927	1.996	2.456E-02	2.002	2.457E-02
65	8.563	2.067	4.142E-02	10,447.6	8.579	2.016	4.142E-02	2.013	4.255E-02

**Tabla 3.5.** Material: PAALA-1, gas: O<sub>2</sub>. Coeficientes (P, D, S) y Tiempo de Retardo (T<sub>R</sub>).

O <sub>2</sub>	Método de Tiempo de Retardo				Método Integral de Nguyen			Ajuste Numérico	
	T (°C)	P (Barrers)	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>	S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> (atm))	T <sub>R</sub> (s)	P (Barrers)	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>	S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> (atm))	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>
25	0.282	1.250	2.253E-03	17,276.0	0.282	1.247	2.253E-03	1.281	2.199E-03
35	0.407	1.122	3.623E-03	19,248.9	0.407	1.163	3.623E-03	1.250	3.253E-03
45	0.752	1.330	5.653E-03	16,243.3	0.752	1.241	5.653E-03	1.453	5.173E-03
55	1.617	1.440	1.123E-02	15,002.4	1.618	1.478	1.123E-02	1.438	1.125E-02
65	4.011	1.816	2.208E-02	11,891.8	4.019	1.765	2.208E-02	1.725	2.325E-02

**Tabla 3.6.** Material: PAALA-1, gas: N<sub>2</sub>. Coeficientes (P, D, S) y Tiempo de Retardo (T<sub>R</sub>).

N <sub>2</sub>	Método de Tiempo de Retardo				Método Integral de Nguyen			Ajuste Numérico	
	T (°C)	P (Barrers)	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>	S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> (atm))	T <sub>R</sub> (s)	P (Barrers)	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>	S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> (atm))	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>
35	1.236	0.416	2.969E-02	51,869.5	1.237	0.457	2.969E-02	0.347	3.564E-02
45	5.967	0.536	1.113E-01	40,307.8	5.982	0.532	1.113E-01	0.481	1.240E-01
55	12.368	0.873	1.417E-01	24,749.4	12.399	0.924	1.417E-01	0.772	1.602E-01

### 3.1.3. Tablas de resultados para PAALA-6.

A continuación se presenta en las *tablas 3.7, 3.8 y 3.9* los datos de permeabilidad, difusión, sorción y el tiempo de retardo obtenido por medio de la ecuación 1.18, para la membrana PAALA-6 con los gases  $CO_2$ ,  $N_2$  y  $O_2$  distintas temperaturas.

**Tabla 3.7.** Material: PAALA-6, gas:  $CO_2$ . Coeficientes (P, D, S) y Tiempo de Retardo ( $T_R$ ).

$CO_2$	Método de Tiempo de Retardo				Método Integral de Nguyen				Ajuste Numérico	
	T (°C)	P (Barrers)	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>	S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> (atm))	T <sub>R</sub> (s)	P (Barrers)	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>	S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> (atm))	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>	S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> (atm))
20	103.738	33.506	3.096E-02	179.568	103.831	33.610	3.096E-02	33.123	3.132E-02	
25	88.105	30.343	2.904E-02	198.291	88.181	30.502	2.904E-02	30.175	2.920E-02	
30	122.964	52.190	2.356E-02	115.285	123.051	52.481	2.356E-02	51.564	2.385E-02	
40	155.013	78.323	1.979E-02	76.819	155.109	78.568	1.979E-02	77.753	1.994E-02	
50	188.505	114.209	1.651E-02	52.681	188.604	114.298	1.651E-02	112.979	1.668E-02	
60	221.021	161.506	1.369E-02	37.253	221.124	161.591	1.369E-02	160.126	1.380E-02	
70	269.850	215.925	1.250E-02	27.865	269.962	216.210	1.250E-02	214.337	1.259E-02	
80	311.909	288.175	1.082E-02	20.878	312.019	288.789	1.082E-02	285.315	1.093E-02	

**Tabla 3.8.** Material: PAALA-6, gas:  $O_2$ . Coeficientes (P, D, S) y Tiempo de Retardo ( $T_R$ ).

$O_2$	Método de Tiempo de Retardo				Método Integral de Nguyen				Ajuste Numérico	
	T (°C)	P (Barrers)	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>	S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> (atm))	T <sub>R</sub> (s)	P (Barrers)	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>	S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> (atm))	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>	S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> (atm))
20	10.389	55.779	1.863E-03	107.866	10.389	56.559	1.863E-03	57.302	1.813E-03	
25	10.125	57.586	1.758E-03	104.482	10.125	56.168	1.758E-03	58.076	1.743E-03	
30	17.519	97.292	1.801E-03	61.841	17.520	95.933	1.801E-03	97.095	1.804E-03	
40	25.613	156.534	1.636E-03	38.437	25.614	157.912	1.636E-03	158.282	1.618E-03	
50	34.367	236.158	1.455E-03	25.477	34.369	225.222	1.455E-03	230.975	1.488E-03	
60	47.107	277.667	1.697E-03	21.669	47.110	275.446	1.697E-03	287.781	1.637E-03	
70	56.833	394.852	1.439E-03	15.238	56.836	401.265	1.439E-03	388.614	1.462E-03	
80	74.217	487.700	1.522E-03	12.337	74.222	504.110	1.522E-03	493.076	1.505E-03	

**Tabla 3.9.** Material: PAALA-6, gas:  $N_2$ . Coeficientes (P, D, S) y Tiempo de Retardo ( $T_R$ ).

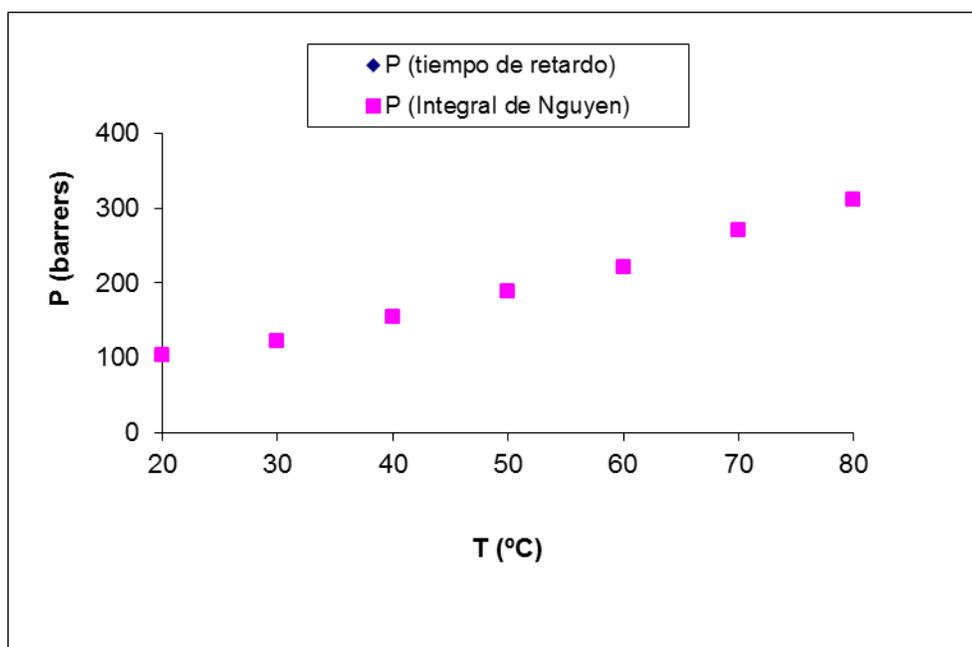
$N_2$	Método de Tiempo de Retardo				Método Integral de Nguyen				Ajuste Numérico	
	T (°C)	P (Barrers)	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>	S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> (atm))	T <sub>R</sub> (s)	P (Barrers)	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>	S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> (atm))	D (cm <sup>2</sup> /s) X 10 <sup>-8</sup>	S (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> (atm))
20	3.550	28.217	1.258E-03	213.228	3.6	28.8	1.258E-03	31.3	1.135E-03	
25	4.810	30.343	2.904E-02	198.291	4.8	30.5	2.904E-02	30.2	2.920E-02	
30	6.174	54.431	1.134E-03	110.537	6.2	52.6	1.134E-03	57.0	1.084E-03	
40	9.918	99.276	9.991E-04	60.605	9.9	100.0	9.991E-04	104.1	9.526E-04	
50	15.025	144.966	1.036E-03	41.504	15.0	143.4	1.036E-03	158.3	9.488E-04	
60	20.470	135.150	1.515E-03	44.518	20.5	136.6	1.515E-03	148.6	1.378E-03	
70	25.276	227.823	1.096E-03	18.353	25.3	211.6	1.191E-03	239.3	1.449E-03	
80	32.874	216.713	1.517E-03	27.763	32.9	214.4	1.517E-03	212.4	1.548E-03	

### 3.2. Análisis de Resultados.

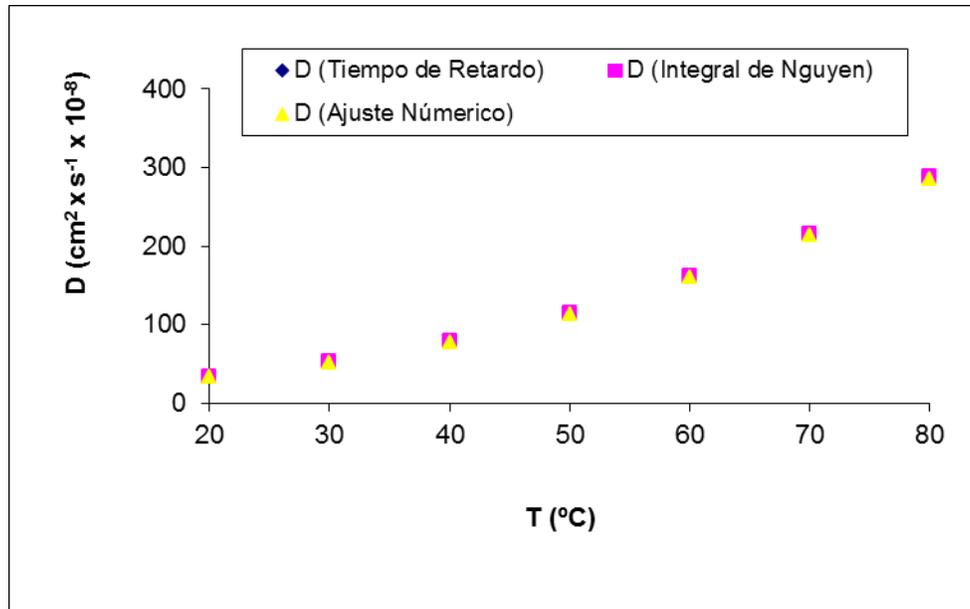
#### 3.2.1. Análisis de $D$ y $P$ .

Por observación directa de los resultados presentados en las tablas anteriores se tiene que, tanto los valores del coeficiente de permeabilidad ( $P$ ) como los del coeficiente de difusión ( $D$ ) aumentan con la temperatura y el valor del tiempo de retardo ( $T_R$ ) disminuye con ésta. Tanto  $P$  como  $D$  son mucho mayores para la membrana amorfa que para la cristalina. Cabe aclarar que el Caucho, sólo se toma como parámetro de comparación como es usual en algunos trabajos [3,20]. Esto en el sentido de que los hules son referencia de los polímeros como materiales que siguen valores de coeficiente de difusión gobernados por volumen libre, y cuya sorción sigue la *ley de Henry*.

A continuación se presentan las gráficas de los valores reportados en las tablas anteriores.



**Figura 3.1.** Valores de  $P$  calculados por distintos métodos para la membrana *PAALA-6* y el gas  $CO_2$ . Se comparan los resultados de  $P$  obtenidos por los métodos de *tiempo de retardo* y el *integral de Nguyen*. Los resultados han sido muy parecidos por ambos métodos.



**Figura 3.2.** Valores de  $D$  calculados por distintos métodos para la membrana PAALA-6 y el gas  $CO_2$ . Se comparan los resultados de  $D$  obtenidos por los métodos de *tiempo de retardo* y el *integral de Nguyen*. Los resultados han sido muy parecidos por ambos métodos.

### 3.2.2. Diferencias entre los valores obtenidos.

La diferencia máxima entre el método de tiempo de retardo y el integral de Nguyen, como se muestra en las tablas 3.10 y 3.11, no ha llegado al 0.3%. Esto se debe sin duda a lo bien que se ajustan los datos de presión a una recta en la cámara baja para estas membranas, una vez alcanzado el estado estacionario.

Aun así, las diferencias entre las medidas por los dos métodos tienden a ser mayores para el  $CO_2$  que para los otros gases. La mayor diferencia entre las medidas de  $P$  y  $D$  se observan entre la membrana cristalina respecto de las medidas realizadas con la membrana amorfa. La mayor diferencia para el  $CO_2$  se debe a que se genera un efecto de plastificación en la membrana (que no se presenta con los otros gases), ocasionando medidas de mayor difusión y permeabilidad.

**Tabla 3.10.** Diferencias entre los valores de  $P$  calculados por dos métodos diferentes (método de retardo e integral de Nguyen) para la membrana PAALA-1.

T (°C)	N <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)
25	-	0.009	0.1749
35	0.0349	0.0308	0.1383
45	0.2489	0.0467	0.1408
55	0.2482	0.0492	0.175
65	-	0.2067	0.1878

**Tabla 3.11.** Diferencias entre los valores de  $P$  (método de retardo e integral de Nguyen) calculados por dos métodos diferentes para la membrana PAALA-6.

T (°C)	N <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)
20	0.004	0.0053	0.0899
30	0.0036	0.0055	0.0702
40	0.003	0.0048	0.0619
50	0.0038	0.0046	0.0523
60	0.0055	0.0061	0.0463
70	0.003	0.0048	0.0414
80	0.0052	0.0055	0.0352

El valor de  $D$  se ha calculado por tres métodos diferentes, el del *tiempo de retardo*, el *integral de Nguyen* y *ajuste numérico* de la solución de las ecuaciones de Fick a los datos obtenidos. La mayoría de las diferencias entre estos tres sistemas no superan el 5%. Hay alguna serie de las medidas que se sitúa entre el 5 y el 10%. Y finalmente hay alguna medida que supera esta diferencia (diferencia máxima 32%). Se observa que las diferencias en este caso son superiores a las obtenidas para  $P$ ; este resultado era esperado ya que los errores en las medidas de  $D$  siempre suelen ser mucho mayores que en las medidas de  $P$ .

En general los métodos del *tiempo de retardo* e *integral de Nguyen* dan resultados mucho más parecidos entre sí que los que da el *ajuste numérico*. Esto no es de extrañar teniendo en cuenta la similitud de ambos métodos y sabiendo que cuanto mejor se alcance el estado estacionario, más se parecen los resultados obtenidos por ambos métodos.

A continuación se presentan las diferencias en forma de porcentajes de medidas reportadas en tablas dadas anteriormente.

**Tabla 3.12.** Diferencias porcentuales entre los valores de  $D$  calculados por dos métodos diferentes respecto a los calculados por ajuste numérico para la membrana PAALA-1.

T (°C)	N <sub>2</sub> Tlag(%)	N <sub>2</sub> IM(%)	O <sub>2</sub> Tlag(%)	O <sub>2</sub> IM(%)	CO <sub>2</sub> Tlag(%)	CO <sub>2</sub> IM(%)
25	-	-	-2.4	-2.7	4.3	4.4
35	20.1	31.8	-10.2	-6.9	1.8	2.9
45	11.4	10.5	-8.5	-14.6	-0.2	2.2
55	13.1	19.8	0.2	2.8	0	-0.3
65	-	-	5.3	2.3	2.7	0.2

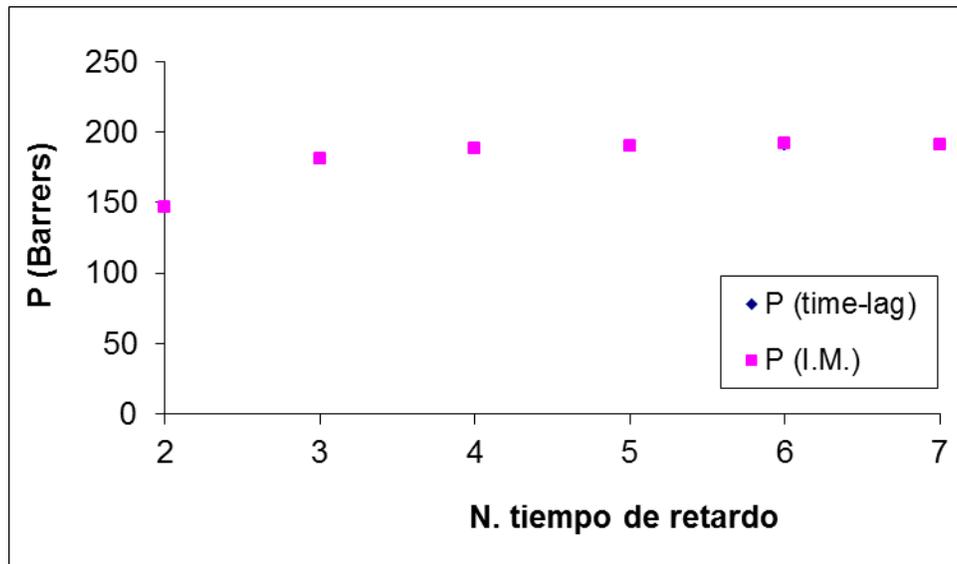
**Tabla 3.13.** Diferencias porcentuales entre los valores de  $D$  calculados por dos métodos diferentes respecto a los calculados por ajuste numérico para la membrana PAALA-6.

T (°C)	N <sub>2</sub> M.TR.	N <sub>2</sub> M.IN	O <sub>2</sub> M.TR. (%)	O <sub>2</sub> M.IN.	CO <sub>2</sub> M.TR. (%)	CO <sub>2</sub> M.IN. (%)
	(%)	(%)		(%)		
20	-9.8	-7.9	-2.7	-1.3	1.2	1.5
30	-4.4	-7.6	0.2	-1.2	1.2	1.8
40	-4.7	-3.9	-1.1	-0.2	0.7	1
50	-8.5	-9.5	2.2	-2.5	1.1	1.2
60	-9	-8	-3.5	-4.3	0.9	0.9
70	-3.4	-8.2	1.6	3.3	0.7	0.9
80	2	0.9	-1.1	2.2	1	1.2

Tanto para  $P$  como para  $D$  se distinguen mayores diferencias porcentuales en los resultados con la membrana cristalina ( $PAALA-1$ ), que las diferencias de los resultados obtenidos con la membrana amorfa ( $PAALA-6$ ), tal como se observa en la tablas 3.12 y 3.13.

### 3.2.3. Consideración del tiempo apropiado para medidas de $D$ y $P$ .

Otro cálculo realizado es el de los valores de  $P$  y  $D$  por los tres métodos, tomando distintos tiempos totales de duración del experimento: 2, 3, 4, 5, 6, 7 veces el *tiempo de retardo*. Los resultados para  $P$  se pueden ver en la *figura 3.3*. Se observa un incremento de  $P$  con el número de *tiempo de retardo* utilizados hasta que se alcanza un valor constante. Esta tendencia es seguida por los dos métodos.



**Figura 3.3.** Valores de  $P$  calculados por distintos métodos para la membrana  $PAALA-6$  a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  con el gas  $\text{CO}_2$ .

Los resultados para  $D$  se muestran en la *figura 3.4*. Se observa un descenso de  $D$  con el número de *tiempo de retardo* utilizado hasta que se alcanza un valor constante. Esta tendencia es seguida por los tres métodos. Otro factor que se puede observar es que, en general, la discrepancia entre los valores calculados por cada método decrece también con el número de *tiempo de retardo* utilizado, hasta un pequeño error que ya no depende del número de *tiempos de retardo* utilizados.

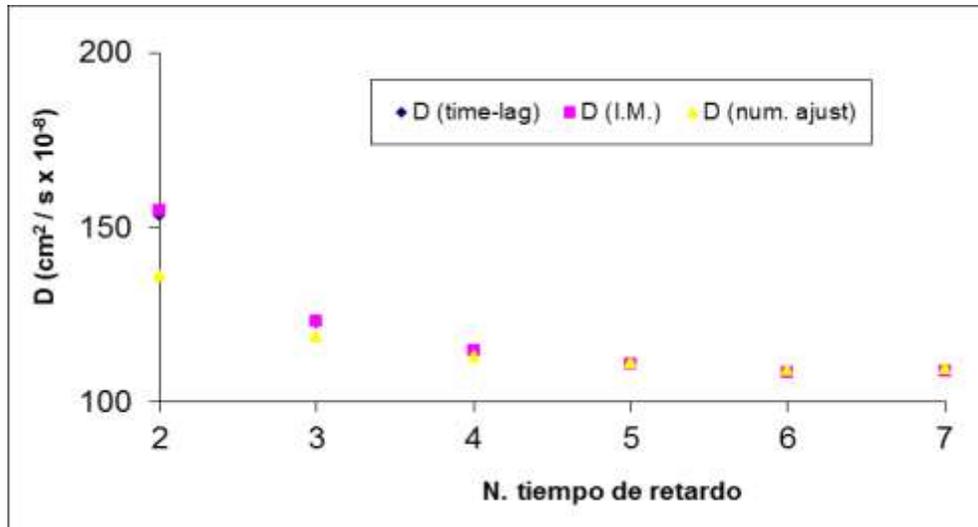


Figura 3.4. Valores de  $D$  calculados por distintos métodos para la membrana PAALA-6 a  $50^\circ\text{C}$  con el gas  $\text{CO}_2$ .

### 3.2.4. Determinación de las energías de activación para $D$ y $P$ .

Para finalizar esta sección, se observa que los valores del coeficiente de difusión y la permeabilidad obtenidos por el método *Tiempo de retardo* para las tres membranas del estudio aumentan al aumentar la temperatura, como se puede ver en las figuras 3.5 y 3.6. De hecho, estos valores son más grandes para el caso amorfo (PAALA-6) que la semicristalina (PAALA-1). En estas figuras, también se incluyen los resultados del caucho (CAUCHO), el cual presenta la mayor difusividad y una permeabilidad intermedia de los tres casos.

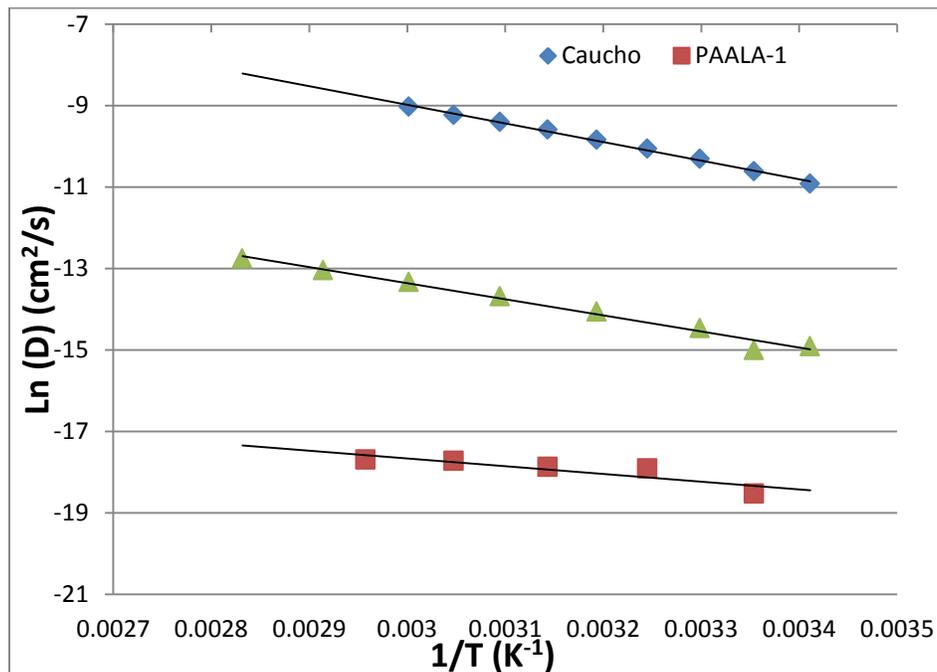
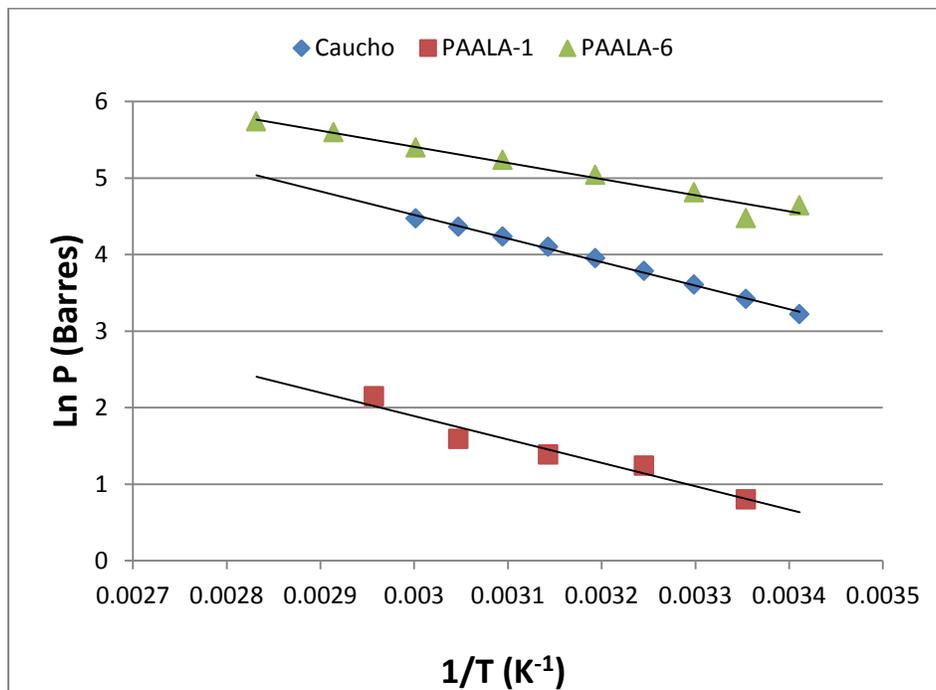


Figura 3.5. Valores de  $\ln D$  vs  $1/T$ , obtenidos usando diferentes membranas con el método *Tiempo de retardo* para el gas  $\text{CO}_2$ .



**Figura 3.6.** Valores de  $\ln(P)$  vs  $1/T$ , obtenidos usando diferentes membranas con el método *Tiempo de retardo* para el gas  $\text{CO}_2$ .

Aquí se observa que en el PAALA-6, se ve reflejada una disminución en la difusión, pero el efecto del volumen libre hace que aumente la sorción con respecto al hule en un factor de 2. En la *figura 3.6* también se puede observar que hay un comportamiento *tipo Arrhenius*, lo cual permite calcular valores de  $D$  y de  $P$  a partir del modelo de Arrhenius. Esto se discute y se presentan de manera más extensa en la sección de volumen libre de la sección 3.4, con la ecuación 3.1 (cálculo de  $D$  a partir de las energías de activación) y en la tabla 3.14 (*energías de activación*).

A continuación se reportan en la *tabla 3.14* las energías de activación de difusión y permeabilidad para las PAALA's y el caucho.

**Tabla 3.14.** Energías de activación en *kcal/mol* de *difusión* y *permeabilidad* del *dióxido de carbono*, *oxígeno* y *nitrógeno* medidas en las membranas PAALA-1, PAALA-6 y el caucho.

Película (membrana)	Permeación			Difusión		
	$E_p$ (kcal/mol)			$E_D$ (kcal/mol)		
	$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$
<b>PAALA-1</b>	$6.1 \pm 1.0$	$13.2 \pm 1.2$	$10.4 \pm 1.4$	$3.7 \pm 1.2$	$3.9 \pm 1.1$	$6.4 \pm 1.4$
<b>PAALA-6</b>	$4.6 \pm 0.4$	$7.4 \pm 0.6$	$7.0 \pm 0.5$	$8.2 \pm 0.3$	$8.2 \pm 0.5$	$8.8 \pm 0.8$
<b>CAUCHO</b>	$5.5 \pm 0.4$	$7.9 \pm 0.5$	$9.0 \pm 0.6$	$8.2 \pm 0.4$	$7.4 \pm 0.4$	$9.8 \pm 0.6$

### 3.3. Coeficiente de selectividad.

Para esta última parte, en la sección 3.2.1, se presentan los resultados obtenidos para la *selectividad*. En las tablas (3.14), (3.15) y (3.16), únicamente se estimaron con los resultados obtenidos del método *tiempo de retardo*. Seguido, en la sección 3.2.2 se presentan tres gráficas que muestran la relación entre la *permeabilidad* de un gas y la *selectividad* (comparando con otro gas).

#### 3.3.1. Tablas de resultados.

A continuación se presentan los valores estimados de *selectividad* en una tabla donde se relaciona la permeabilidad, e igualmente se reporta un gráfico por membrana en los que se muestran los resultados, según la *ecuación (33)* del capítulo 1.

En la tabla 3.15 se muestran los coeficientes de *permeabilidad* y los de *selectividad* estimados para la membrana *Caucho*.

Tabla 3.15. Membrana: Caucho.

Método: Tiempo de Retardo			Permeabilidades		Selectividad
Temperatura (°C)	Gas A	Gas B	P (gas A) (barrers)	P (gas B) (barrers)	$\alpha_{AB}$ [ ]
20	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	25.026	3.828	6.537
20	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	25.026	1.230	20.348
20	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	3.828	1.230	3.113
25	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	30.554	5.234	5.838
25	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	30.554	1.790	17.071
25	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	5.234	1.790	2.924
30	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	36.921	6.540	5.646
30	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	36.921	2.316	15.940
30	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	6.540	2.316	2.823
35	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	44.091	8.446	5.221
35	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	44.091	3.206	13.754
35	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	8.446	3.206	2.635
40	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	52.187	10.232	5.100
40	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	52.187	4.006	13.026
40	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	10.232	4.006	2.554
45	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	60.515	12.613	4.798
45	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	60.515	4.803	12.599
45	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	12.613	4.803	2.626
50	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	69.104	15.210	4.543
50	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	69.104	5.913	11.687
50	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	15.210	5.913	2.572
55	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	78.718	17.357	4.535
55	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	78.718	7.204	10.926
55	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	17.357	7.204	2.409
60	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	87.759	20.680	4.244
60	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	87.759	8.577	10.232
60	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	20.680	8.577	2.411

En la tabla 3.16 se muestran los coeficientes de *permeabilidad* y de *selectividad* estimados para la membrana PAALA-1.

**Tabla 3.16.** Membrana: PAALA-1.

Método: Tiempo de Retardo			Permeabilidad		Selectividad
Temperatura	Gas A	Gas B	P (gas A)	P (gas B)	$\alpha_{AB}$
(°C)			(barrers)	(barrers)	[ ]
25	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	2.232	0.282	7.921
35	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	3.460	0.407	8.510
35	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	3.460	1.236	2.799
35	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	1.236	0.407	3.040
45	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	4.015	0.752	5.341
45	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	5.967	4.015	1.486
45	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	5.967	0.752	7.938
55	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	4.918	1.617	3.041
55	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	12.368	4.918	2.515
55	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	12.368	1.617	7.648
65	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	8.563	4.011	2.135

En la tabla 3.17 se muestran los coeficientes de *permeabilidad* y de *selectividades* estimados para la membrana PAALA-6.

**Tabla 3.17.** Membrana: PAALA-6.

Método: Tiempo de Retardo			Permeabilidades		Selectividad
Temperatura	Gas A	Gas B	P (gas A)	P (gas B)	$\alpha_{AB}$
(°C)			(barrers)	(barrers)	[ ]
20	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	103.738	10.389	9.985
20	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	103.738	3.550	29.221
20	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	10.389	3.550	2.926
25	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	88.105	10.125	8.702
25	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	88.105	4.810	18.315
25	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	10.125	4.810	2.105
30	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	122.964	17.519	7.019
30	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	122.964	6.174	19.916
30	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	17.519	6.174	2.837
40	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	155.013	25.613	6.052
40	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	155.013	9.918	15.629
40	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	25.613	9.918	2.582
50	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	188.505	34.367	5.485
50	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	188.505	15.025	12.546
50	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	34.367	15.025	2.287
60	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	221.021	47.107	4.692
60	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	221.021	20.470	10.797
60	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	47.107	20.470	2.301
70	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	269.850	56.833	4.748
70	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	269.850	25.276	10.676
70	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	56.833	25.276	2.248
80	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	311.909	74.217	4.203
80	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	311.909	32.874	9.488
80	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	74.217	32.874	2.258

### 3.3.2. Análisis de selectividad.

Conforme lo esperado, a mayor temperatura, menor selectividad y aumento en la permeabilidad para los tres tipos de membranas, según se puede observar en las *figuras 3.7, 3.8 y 3.9*.

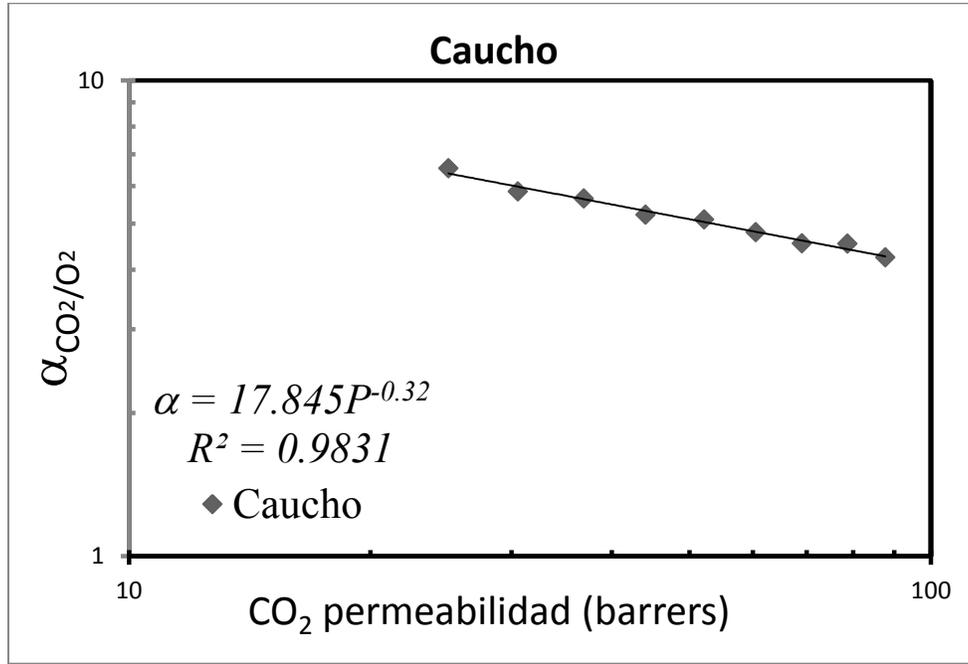


Figura 3.7. Membrana: *Caucho*. Selectividad vs Permeabilidad ( $\alpha_{CO_2/O_2}$  vs  $P_{CO_2}$ ).

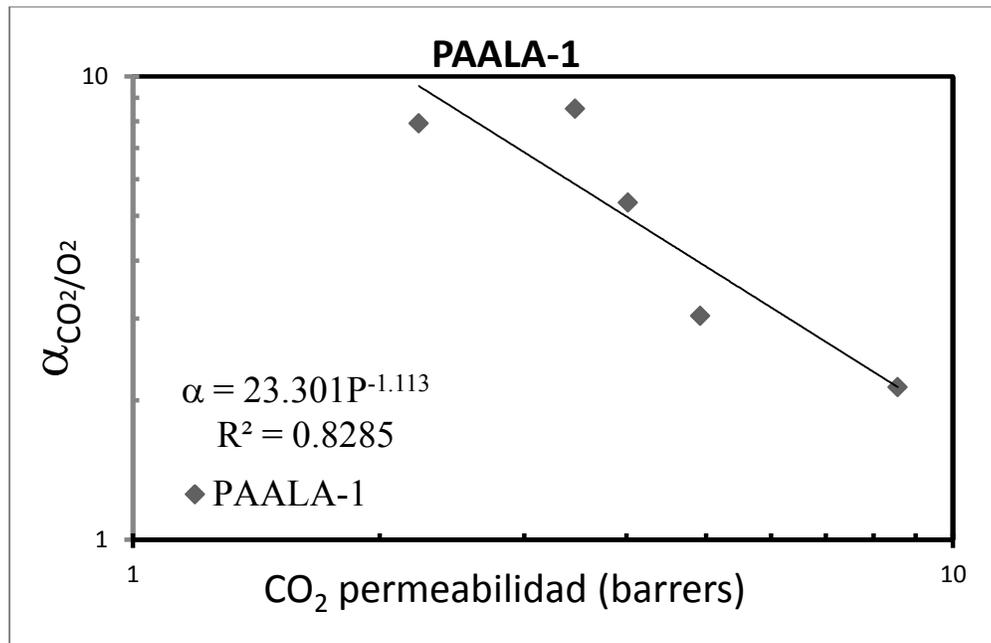
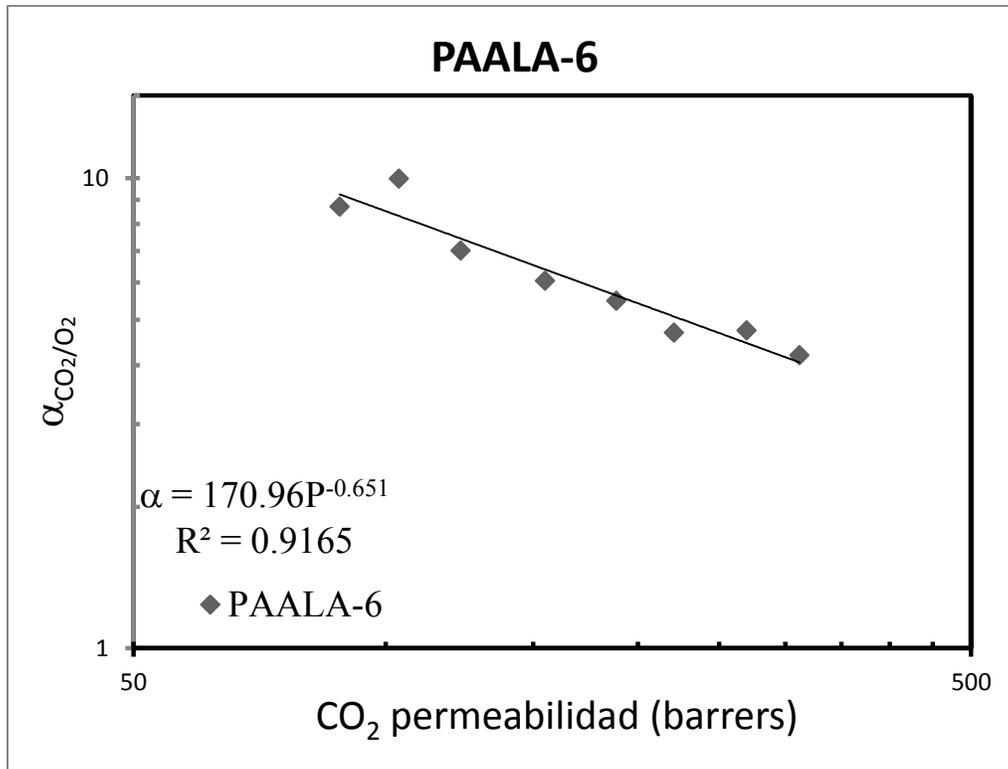


Figura 3.8. Membrana: *PAALA-1*. Permeabilidad/selectividad,  $P_{CO_2}$  vs  $\alpha_{CO_2/O_2}$ .



**Figura 3.9.** Membrana: PAALA-6. Permeabilidad/selectividad,  $P_{CO_2}$  vs  $\alpha_{CO_2/O_2}$ .

En todos los casos no importando la membrana o el tipo de gas, a mayor *selectividad* menor *permeabilidad* (o viceversa). Esto se respalda mostrando una correlación lineal en la gráfica logarítmica entre la *permeabilidad* y la *selectividad*, según lo reportado en la referencia [12]. Para corroborar lo anterior, se estimaron también los coeficientes de correlación ( $r^2 > 0.8$ ). Como se puede ver para el caso PAALA-6 se presenta una disminución de la *selectividad* con la *permeabilidad* (tabla 3.16 y figura 3.9) considerando datos entre 20°C y 25°C para los gases  $CO_2$  y  $O_2$ .

### 3.4. Volumen Libre.

A continuación se presenta un breve resumen de la teoría del *volumen libre*, así como el análisis de lo obtenido para los materiales trabajados, junto con algunos más reportados en la literatura.

La permeabilidad es sensible a diversos parámetros que caracterizan el empaquetamiento de las cadenas de los polímeros, tales como la densidad [32] o la distancia media entre las cadenas (estudiada con la técnica de difracción de rayos X “WAXD”) [17]. Sin embargo, la medida más relevante del empaquetamiento de las cadenas es el *volumen libre* [42]. Según el modelo de Arrhenius (capítulo 1, ecuación 1.31), la *difusión* se puede estimar tomando en cuenta el valor del *volumen libre*:

$$D = A_0 e^{\left(\frac{-\gamma V^*}{V_f}\right)} \quad (3.1)$$

donde  $A_0$  es un prefactor,  $V_f$  es el *volumen libre* promedio en el sistema,  $\gamma$  es un parámetro de relacionado con el conteo de los elementos del *volumen libre* en esta teoría, y  $V^*$  es el volumen

característico (el tamaño) de las moléculas que se difunden. Para ser coherente con las correlaciones descritas en la literatura [42] y con los datos experimentales relacionados con este tema,  $\gamma V^*$  a menudo se encuentra que es proporcional a  $d^2$  (representa el cuadrado del diámetro característico de la molécula penetrante). La manera más simple y más usada para definir el *volumen libre* es la sugerida por Bondi [5]. Según este método, el *volumen libre* en un polímero,  $V_f$  ( $cm^3/g$ ), es la diferencia entre el *volumen específico de un polímero* ( $V_{sp} = 1/\rho$ , donde  $\rho$  ( $g/cm^3$ ) es la densidad del polímero), con el volumen ocupado por el polímero ( $V_{oc}$ ). Bondi propone estimar el *volumen ocupado* por el polímero ( $V_{oc}$ ), como  $PM / 1.3 \bar{V}_w$ , tal que:

$$V_f = V_{sp} - V_{oc} = V_{sp} - \frac{PM}{\bar{V}_{oc}} = V_{sp} - \frac{PM}{1.3\bar{V}_w} \quad (3.2)$$

Donde  $\bar{V}_w$  es la suma de los incrementos de los volúmenes de *van der Waals molares* (valores tabulados en *van Krevelen* [39]) y  $PM$  es la suma de los pesos moleculares de las moléculas involucradas. Entonces, el *volumen de van der Waals molar* se calcula con la siguiente expresión:

$$\bar{V}_w = \sum_{i=1}^n \bar{V}_{w_i} \quad (3.3)$$

Los  $\bar{V}_{w_i}$  ( $cm^3/mol$ ) estimados en la literatura se muestran en la *tabla 3.18*.

**Tabla 3.18.** Valores de los *volúmenes de van der Waals molares* [39], el grupo molecular, la ubicación dentro del polímero, y los *pesos moleculares* correspondientes.

Grupo	Molécula	Volumen de <i>van der Waals</i>	Peso Molecular
	(ubicación)	[ $cm^3/mol$ ]	[g/mol]
CH-	monómero	6.8	13.02
CH <sub>2</sub> -	monómero	10.23	14.03
CO-	monómero	8.5	28.01
NH-	monómero	4	15.02
COO-	monómero	15.2	44.01
CH <sub>3</sub> -	PAALA-01	13.67	15.04
CH <sub>3</sub> -3(CH <sub>2</sub> )-	PAALA-04	44.36	57.13
CH <sub>3</sub> -5(CH <sub>2</sub> )-	PAALA-06	64.82	85.19
CH <sub>3</sub> -7(CH <sub>2</sub> )-	PAALA-08	85.28	113.25
CH <sub>3</sub> -11(CH <sub>2</sub> )-	PAALA-12	126.2	169.37
CH <sub>3</sub> -17(CH <sub>2</sub> )-	PAALA-18	187.58	253.55
CH <sub>3</sub> -21(CH <sub>2</sub> )-	PAALA-22	228.5	309.67

Siempre se suman los 5 primeros términos ( $CH-$ ,  $CH_2-$ ,  $CO-$ ,  $NH-$ ,  $COO-$ ,  $CH_3-$ ), luego se agrega el grupo alquil correspondiente (la cadena asociada) dependiendo de cada *PAALA*. Se presenta un ejemplo para *PAALA-1*:

$$\bar{V}_w = \bar{V}_{CH-} + \bar{V}_{CH_2-} + \bar{V}_{CO-} + \bar{V}_{NH-} + \bar{V}_{COO-} + \bar{V}_{CH_3-}$$

Numéricamente:

$$\bar{V}_w = (6.8 + 10.23 + 8.5 + 4.0 + 15.2 + 13.67) \text{ cm}^3/\text{mol} = 58.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Esta cantidad primero se multiplica por 1.3 y luego se transforma en  $g/cm^3$ , dividiendo la suma de los pesos moleculares ( $PM$ ) entre el *volumen ocupado molar*:  $\bar{V}_{oc} = 1.3 \bar{V}_w$ . La suma de los pesos moleculares es:

$$PM = PM_{CH-} + PM_{CH_2-} + PM_{CO-} + PM_{NH-} + PM_{COO-} + PM_{CH_3-}$$

Numéricamente:

$$PM = (13.02 + 14.03 + 28.01 + 15.02 + 44.01 + 15.04) g/mol = 129.13 g/mol$$

Después, se obtiene el *volumen ocupado*:  $V_{oc} = \frac{PM}{1.3 \bar{V}_w} = 129.13 / 1.3 * 58.4 = 0.5879 g/cm^3$ .

Ahora, para determinar el volumen específico correspondiente se toma el valor de la *densidad del polímero* reportado en la *tabla 3.19*, en este caso  $\rho = 1.36 g/cm^3$ , por lo que el *volumen específico* de *PAALA-1* es el inverso de la densidad del polímero  $V_{sp} = 1/\rho = 0.7353 cm^3/g$ . Posteriormente, se ocupa la ecuación (3.2) está en unidades de  $g/cm^3$ , y se tiene que el *volumen libre* es:

$$V_f = V_{sp} - V_{oc} = 0.7353 - 0.5879 = 0.1474 g/cm^3$$

En la mayoría de los casos [45], se usa un valor adimensional del *volumen libre*, llamado el *volumen libre fraccional*  $FFV = V_f / V_{sp}$ , que presenta mejores correlaciones que  $V_f$  para las propiedades de transporte dentro de una familia de polímeros. Entonces, para calcular el *volumen libre fraccional* ( $FFV$ ), se realiza la siguiente operación:

$$FFV = \frac{v_f}{v_{sp}} = \frac{0.1474}{0.7353} = 0.2005 \quad (3.4)$$

Finalmente, para construir la gráfica que mejor ajusta, se trabaja con el *inverso del volumen libre fraccional*:  $1/FFV = 4.9875$ . Por lo tanto, para estimar el *coeficiente de difusión*, la ecuación (3.1) resulta en:

$$D = Ae^{\left(-\frac{B}{FFV}\right)} \quad (3.5)$$

donde  $A$  y  $B$  son constantes empíricas que varían de gas a gas y de un polímero a otro. Con base en los argumentos dados anteriormente para  $\gamma V^*$ ,  $B$  se debe esperar proporcional al tamaño del diámetro de la molécula penetrante. A continuación se presentan las estimaciones realizadas en el trabajo, con los resultados experimentales para las *PAALA-1* y la *PAALA-6*, incluyendo los valores determinados para el *volumen libre*, mediante el *método de Bondi*.

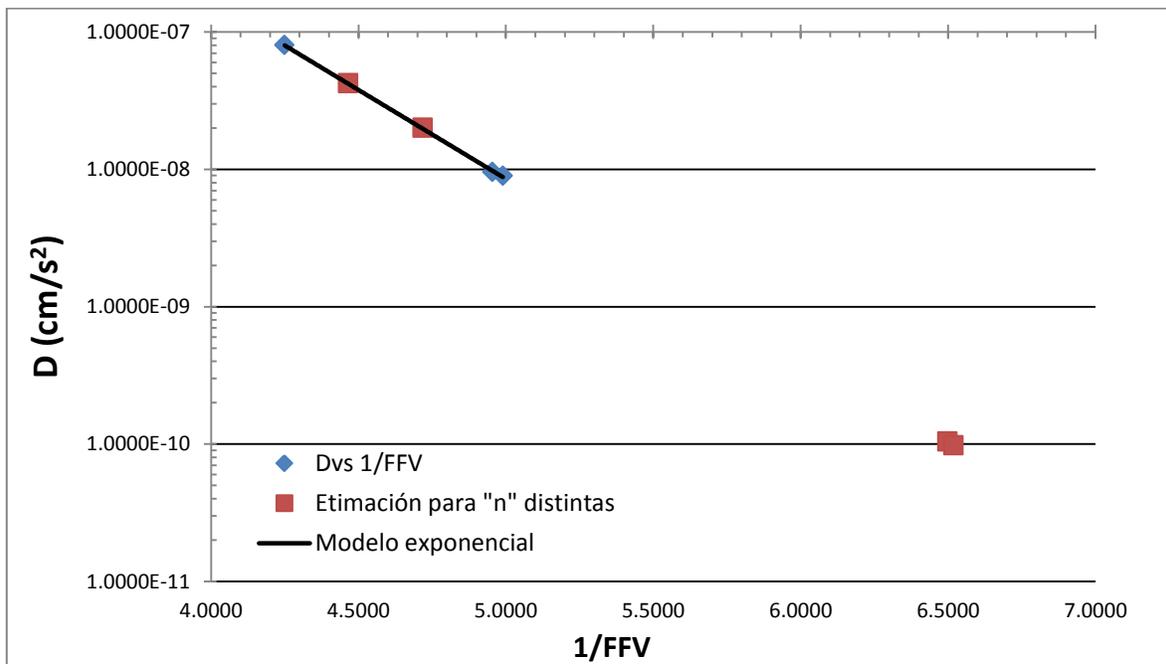
Primero se presentan los datos tanto experimentales como los estimados para  $D$ , junto con la información del tamaño de cadena usado (o simulado), y las estimaciones que se realizaron para el *volumen libre fraccional* ( $FFV$ ), *Tabla 3.19*. Posteriormente se presenta la gráfica de los datos experimentales, junto con el modelo exponencial aplicado, siguiendo la expresión (3.5), y se reportan los valores empíricos de  $A$  y  $B$  correspondientes.

**Tabla 3.19.** Valores de  $FFV$  y  $D$  para distintas  $PAALA$ 'S. Para gas  $CO_2$  a  $25^\circ C$ .

PAALA	Densidad	FFV	1/FFV	D (experimental)	D (estimado)
(n)	( $g/cm^3$ )			( $cm^2/s$ )	( $cm^2/s$ )
1*	1.36	0.2004	4.9898	8.9658E-09	
4	1.18	0.2018	4.9549		9.94E-09
6*	1.07	0.2353	4.2494	7.99E-08	
8	1.06	0.2120	4.7179		2.00E-08
12	0.99	0.2239	4.4658		4.22E-08
18	1.03	0.1539	6.4981		1.04E-10
22	1.01	0.1534	6.5185		9.81E-11

Los valores experimentales se identifican con \*, mientras que los otros valores son estimados para el coeficiente de difusión. Las densidades se obtuvieron de *López-Carrasquero et. al. [26]* y *Zanuy et. al. [46]*. De los resultados anteriores, la tendencia es que conforme aumenta el tamaño de la cadena del radical disminuye la fracción de volumen libre ( $FFV$ ) según el modelo de *Bondi (ecuación 3.2)*. Sin embargo, entre  $PAALA-4$  y  $PAALA-6$  se observa un aumento del *volumen libre fraccional*. Lo anterior se puede explicar analizando dos efectos:

- Conforme disminuye la *densidad*, aumenta el *volumen específico*  $V_{sp}$  y aumenta  $FFV$ .
- Conforme aumenta *cadena lateral*, disminuye  $FFV$ , esto se observa en la *tabla 3.18*. Por lo menos para los datos experimentales, se observa que en  $PAALA-6$  aumenta  $FFV$ , respecto a  $PAALA-1$  donde  $FFV$  es mayor. A continuación se presenta el gráfico de  $D$  vs  $1/FFV$ .



**Figura 3.10.** Relación del *coeficiente de difusión* con el inverso del *volumen libre fraccional*  $D$  vs  $1/FFV$  (escala semi-logarítmica).

Entonces en la gráfica se observa la tendencia anteriormente discutida para la extrapolación: a mayor  $n$  menor coeficiente de difusión, sin dejar de tomar en cuenta que sólo se tienen dos datos experimentales. A partir de *PAALA-8* los datos extrapolados, quedan como un tema a desarrollar en posteriores trabajos (incluyendo *PAALA-4*). Finalmente, con el análisis de regresión se obtiene un coeficiente de correlación de  $R^2 = 0.9997$ , y el modelo queda de la forma (ecuación 3.5):

$$D = 2.26 \times 10^{-2} e^{-2.982/FFV} \quad (3.6)$$

Entonces se abre la oportunidad de corroborar la información de forma experimental para las *PAALAs* faltantes, tanto en el ámbito puramente científico y académico, como en el de uso tecnológico de los materiales. Así mismo, para dar una relación entre *FFV* y la *permeabilidad* se considera la siguiente expresión (capítulo 1, ecuación 1.14):

$$P = DS \quad (3.7)$$

El resultado clave de la teoría de *volumen libre*, generalmente se aplica directamente a los coeficientes de difusión y no al *coeficiente de solubilidad* del gas ya que en polímeros varía muy poco con los espacios libres y el efecto de *volumen libre* es generalmente mucho más débil que en la *difusividad*. Por otro lado, el *coeficiente de permeabilidad* del gas se correlaciona directamente con *volumen libre fraccional* [45]:

$$P = A_p e^{-\frac{B}{FFV}} \quad (3.8)$$

Esta expresión está relacionada con la ecuación (3.5), mediante  $A_p = SA$ .

## 4. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.

### 4.1. Permeabilidad y difusión.

#### 4.1.1 Métodos de análisis de $D$ , $P$ y $T_R$ .

Los valores de  $P$  y  $D$  se han obtenido utilizando tres métodos: *tiempo de retardo*, el método de *integración de Nguyen*, y el método de ajuste numérico con los datos experimentales. Los resultados obtenidos con cada método se comparan y se encuentra que en promedio las diferencias en general, no son más grandes que el 5% de error.

La comparación de los métodos de *tiempo de retardo* y el *integración de Nguyen* dan resultados más similares entre ellos que el *ajuste numérico*. Esto se explica debido a que ambos métodos se aplican en la condición de *tiempos largos*. Debe tenerse en cuenta que la medición experimental se obtienen manteniendo la cámara baja a una presión muy inferior en comparación con la cámara de alimentación ( $p_b < 0.02p_a$ ) [8]. Por lo tanto, se puede suponer  $c_b = 0$  en cualquier momento sin una pérdida de generalidad. En aquellos casos en que no se cumple esta condición, se recomienda el método *Nguyen modificado* (de *integración*) para obtener los parámetros  $D$  y  $P$ . Por otra parte, el *ajuste numérico* es el que reporta las diferencias más grandes de los tres métodos, esto debido a la inclusión de los datos experimentales correspondientes a los tiempos de escala corta antes de establecerse plenamente el estado estacionario.

Para esta sección, también se concluye que la estimación del tiempo requerido para alcanzar el estado estacionario para el proceso de *difusión de Fick* es de aproximadamente  $3T_R$ . También se puede concluir que, el modelo matemático propuesto para la evaluación del *tiempo de retardo* es sólo una aproximación que describe las medidas reales, y que funciona bien dentro del 5% de error. Profundizando en la validez del cálculo directo de  $D$  utilizando la **receta** antes mencionada, se realizaron cálculos de  $P$  y  $D$  considerando diferentes intervalos de experimento: 2, 3, 4, 5, 6, 7 veces el tiempo de retardo. Los resultados se presentan en las *figuras 3.3* y *3.4* para los tres métodos. Se puede observar que es necesario 2 o 3 veces  $T_R$  para obtener el valor constante (estado estacionario). Esto está de acuerdo con reportes en literatura previos: *Siegel y Coghlini* (*Sigel LD*, y *Coughlin*). Hay antecedentes de estas técnicas de separación [1], que considera este límite en  $3T_R$ , *Rogers* en  $2.7T_R$  [35], *Crank* [3] y *Van Amerongen* reportan valores entre  $2.5-3T_R$  [38]. En este punto, se puede concluir que las diferencias entre los tres métodos son independientes del número de tiempos de retardo. A este límite se le podría considerar como escala la **separación** entre tiempos cortos y tiempos largos [11].

#### 4.1.2. Membranas.

A lo largo de estas líneas, y en base a la comparación entre los métodos de cálculo, se observa que las diferencias son más grandes para el coeficiente de difusión que para los coeficientes de permeabilidad. Este resultado es como se esperaba, debido a que los errores que intervienen en la medición de  $D$  son más grandes que los errores en  $P$ . En general, ya sea para  $P$  y  $D$  las diferencias en los resultados son mayores en el caso de la membrana cristalina (*PAALA-1*) que en el caso de la membrana amorfa (*PAALA-6*). Esto último se valida por comparación con el *Caucho*.

### 4.2 Selectividad.

Los resultados obtenidos coinciden totalmente con los estudios previos: a mayor *permeabilidad*, menor *selectividad* y viceversa. Esto se refleja directamente con el tipo de

membrana. La membrana cristalina (*PAALA-1*) resulta la menos permeable. En el otro extremo se encuentra la amorfa (*PAALA-6*), presentado los valores más altos de permeabilidad; y de forma intermedia el *CAUCHO* el cual, bajo las mismas condiciones, presenta los valores de permeabilidad intermedios. Lo anterior se puede corroborar en la *figura 3.7*.

También se puede concluir que la *selectividad* es una función inversa a la *temperatura* por ser una cantidad que varía en forma inversa a la *permeabilidad* (la cual, como ya se mencionó aumenta proporcional a la temperatura). Esto se puede visualizar claramente en las tablas *3.14*, *3.15* y *3.16*, así como en las figuras *3.8*, *3.9* y *3.10*.

### 4.3 Perspectivas.

Primeramente se propone ampliar el estudio de permeabilidad y difusión con membranas de la familia *Poli( $\alpha$ -alkyl  $\beta$ -L-aspartate)-n*, ocupando por ejemplo  $n = 4$ ,  $n = 8$ ,  $n = 12$ ,  $n = 16$  y  $n = 22$ , reportadas en la bibliografía [26], para así poder tener una visión más clara y detallada del comportamiento cristalino y amorfo discutido aquí.

Con ayuda del parámetro de *selectividad*, la *teoría de Freeman* y el uso del concepto del *volumen libre*, se propone detallar la eficiencia en la *separación de mezclas binarias* usando membranas de la familia de los *Poli( $\alpha$ -alkyl  $\beta$ -L-aspartate)-n*, llevando a cabo un estudio más cuantitativo de la misma *selectividad*, verificando entre otras cosas: el llamado “*upper-bound*” o “*limite superior*” para cada tipo de membrana, y algunos de los modelos predictivos reportados en la bibliografía [15 y 16]. Otros objetivos se pueden enfocar en la predicción y el diseño de membranas (del tipo estudiado aquí) más eficientes en el campo de la separación de mezclas de gases. El estudio debe estar centrado en las estructuras (cristalina, semicristalina y amorfa) de las membranas. Lo anterior acentuando el tema de “*volumen libre*”, concepto clave para usar con éxito el poder predictivo de la *teoría de Freeman*.

Una vez teniendo un estudio más robusto de la *selectividad* de la familia de membranas *Poli( $\alpha$ -alkyl  $\beta$ -L-aspartate)-n*, se propone estudiar el tema relacionado con el arreglo de membranas enfocándose a tres problemas actuales: (a) estudiar situaciones cuando el *tiempo de retardo* es tan breve que el modelo de “*tiempo de retardo*” no resulta confiable para determinar las propiedades de transporte de la misma, efecto principalmente asociado al grosor de la membrana misma (arreglo de membranas en serie); (b) la eficiencia en la separación de mezclas también usando distintos arreglos de membranas [17] y (c) el estudio de la fenomenología de interfase en el arreglo de membranas.

Finalmente y como un estudio teórico se propone el análisis del *régimen inicial transitorio* de la difusión. Éste se podría realizar en conjunto con el estudio del *arreglo de membranas en serie* donde justamente se pretende extender el periodo de estabilización entre la presión de descarga y el tiempo.

## REFERENCIAS.

- [1] **AIChE**, Symposium Series. 68, 58 (1970).
- [2] **Barrer, R. M.; Skirrow, G. J.** Polym. Sci. 1948, 3, 549.
- [3] **Bernardo, P., Drioli, E. y Golemme, G.** “*Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art*”. Ind. Eng. Chem. Res. 2009, 48, 4638–4663.
- [4] **Biasotto, E., Reis-Nunes, R. C.** “*Regenerated cellulose in elastomer compounds*”. European Polymer Journal, EUA, 1983, 19, 919-921.
- [5] **Bondi, A.** “*Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Gases*”. JohnWiley & Sons, Inc., New York, NY, USA (1968).
- [6] **Castellan, G. W.** “*Fisicoquímica*”. Segunda Edición. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana. México, 1987.
- [7] **Crank, J.** “*The Mathematics Of Difussion*”. Ed. Oxford University Press. 2ª Edición, Gran Bretaña, 1994 (decima reimpresión).
- [8] **Compañ V., Del Castillo L. F., Hernandez S. I., López-González M. Mar, Riande E.** “*Crystallinity Effect on the Gas Transport in Semicrystalline Coextruded Films Based on Linear Low Density Polyethylene*”. Interscience.Wiley.com/journal/jpolb. 634-642.
- [9] **Duda, J. L., Ni, Y. C., y Vrentas, J. S.** “*An equation relating self-diffusion and mutual diffusion coefficients in polymer-solvent systems*”. Macromolecules, 12 (1979), 459–462.
- [10] **Erucar, I. y Keskin, S.** “*Screening Metal Organic Framework-Based Mixed-Matrix Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separations*”. Ind. Eng. Chem. Res. 2011, 50, 12606–12616.
- [11] **Frish HL**, Polym. Ing. Sci., 20, 2-13 (1980).
- [12] **Freeman, B. D.** “*Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes*”. 1999. Macromolecules, 32 pag. 375-380.
- [13] **García-Alvárez, M., López-Carrasquero, F., Tort, E., Rodríguez-Galán, A., Muñoz-Guerra S.** Synth. Comm. 24, 745-753 (1994).
- [14] **Guichon, G.** “*Modeling for Preparative Chromatography*”. Academic Press. Primera Edición. San Diego, California, EU. 2003.
- [15] **Gugliuzza, A., Basile, A.** “*Membranes for clean and renewable power applications*”. 2014, Estados Unidos. Ed. Woodhead Publishing Limited.
- [16] **Hashemifarda, S.A., Ismaila, A.F., Matsuurab T.** “*Prediction of gas permeability in mixed matrix membranes using theoretical models*”. Journal of Membrane Science 347 (2010) 53–61.
- [17] **Hirayama, Y., Yoshinaga, Y., Kusuki, Y., Ninomiya, K., Sakakibara, T. y Tamari, T.** “*Relation of gas permeability with structure of aromatic Transport of Gases and Vapors 43 polyimides I*”. Journal of Membrane Science, 111 (1996), 169–182.

- [18] **Kärger, J., Ruthven, D. M.** “*Difussion In Zeolites (and Other Microporous Solids)*”. Ed. John Wiley & Sons, Inc. 1ª Edición, Nueva York, E.U., 1992.
- [19] **Kesting, R. E., Fritzsche, A. K.** “*Polymeric Gas Separation Membranes*”. Ed. John Wiley & Sons, Inc. 1ª Edición, Nueva York, E.U., 1993.
- [20] **Klopffer, M.H., y Flaconnèche, B.** “*Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review*”. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 56 (2001), No. 3, pp. 223-244.
- [21] **Koros, W. J.** Editorial. Three hundred volumes. J. Membr. Sci. 2007, 300, 1.
- [22] **Kovacs, A. J. J.** Polym Sci. 30, 131, (1958).
- [23] **Lee, W. M.** “*Selection of barrier materials from molecular structure*”. Polymer Engineering and Science, 20 (1980), 65–69.
- [24] **Lin, H., Freeman, B. D., Toy, L. G., Bondar, V., Gupta, R. P., Pas S. J. y Hill, A. J.** “*Reverse-selective polymeric membranes for hydrogen purification*”, Polymer Preprints (American Chemical Society Division of Polymer Chemistry), 45 (1) (2004), 23–24.
- [25] **López-Carrasquero, F., García-Alvarez, M., Muñoz-Guerra S.** Polymer, 1994, 35, 4502-4509.
- [26] **López-Carrasquero F., Montserrat S., Martínez de Ilarduya A., y S. Muñoz-Guerra.** “*Structure and Thermal Properties of New Comblike Polyamides: Helical Poly(P-L-aspartate)s Containing Linear Alkyl Side Chains*”. Macromolecules 1995,28, 5535-5546.
- [27] **Matsuoka S.** Polym Eng. Sci., 21, 907 (1981).
- [28] **Massey, L. K.** “*Permeability Properties of Plastic and Elastomers (A Guide to Packing and Barrier Materials)*”. Ed. Plastic Desing Library. 2ª Edición.
- [29] **Muñoz-Guerra, S., López-Carrasquero. F., Fernández-Santín, J. M.,Subirana, J. A., Salamone, J. C.** In *Polymeric Materials Encyclopedia*. Ed. CRC Press: Boca Raton, FL, 1996; Vol.6, p 4694-4700.
- [30] **Nguyen, X.Q., Broz, Z., Vasak, F., Nguyen, Q.T.** “*Manometric techniques for determination of gas transport parameters in membranes. Application to the study of dense and asymmetric poly (vinyltrimethylsilane ) membranes*”. Journal of Membrane Science 91 ( 1994), 65-76.
- [31] **Nguyen X. Q., Zdenk B. y Uchytíl P..** “*Methods for the Determination of Transport Parameters of Gases in Membranes*”. J. Che.Soc. Faraday Trans., 1992, 88(24), 3553-3560.
- [32] **Pilato, L. A., Litz, B. Haritay, L. M., Farnham, A. G., Kawakami, J. H., Fritze, P. E. y McGrath, J. E.** “*Polymers for permselective membrane gas separations*”. Polymer Preprints (American Chemical Society Division of Polymer Chemistry), 161 (1) (1975), 41–46.
- [33] **Reis-Nunes, R. C., Biasotto, E.** “*Influence of cellulose as a filler in vulcanized rubber composites*”. Polymer Composites, 1995, 16, 421-423.

- [34] **Robson, L. M.** “*Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes*”. 1991. *Journal of Membranes Science*, 62, pag. 165-185.
- [35] **Rogers, W.A., Buritz R.S., y Alpert D.**, *J. Appl. Phys.*, 25, 868 (1954).
- [36] **Ruthven, D. M.** “*Principles Of Adsorption and Adsorption Processes*”. Ed. John Wiley & Sons, Inc. 1ª Edición, Nueva York, E.U., 1984.
- [37] **Shimekit, B., Mukhtar, H., Murugesan, T.** “*Prediction of the relative permeability of gases in mixed matrix membranes*”. *Journal of Membrane Science* 373 (2011) 152–159.
- [38] **Van Amerongen G. J.**, *J.Polymer Sci.*, 5, 308, (1949).
- [39] **van Krevelen, D. W.** “*Properties of Polymers*”. 3ª Edición., Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (1990).
- [40] **Vieira, A., Reis-Nunes, R. C., Rezende, D. M.** “*Rheometrical behavior and equilibrium swelling in NR/BR/Cell II composites*”. *Polymer Bulletin*, 1997, 39, 117-124.
- [41] **Vieira, A., Reis-Nunes, R. C., Yuan, L.L.** “*Mechanical properties of NR/BR/ Cellulose II composites*”. *Polymer Bulletin*, 1996, 36, 759 -766.
- [42] **Vieth, W. R.** “*Diffusion In and Through Polymers (Principles and Applications)*”. Ed. Hanser Publisher. 1ª Edición. Munich, Alemania, 1991.
- [43] **von Wroblewski, S.** “*Ueber die natur der absorption der gase durch flussigkeiten unter hohen Drucken*”, *Ann Physik u Chem*, 8 (1879), 29–52.
- [44] **Vrentas, J. S. y Vrentas, C. M.** “*Predictive methods for self-diffusion and mutual diffusion coefficients in polymer–solvent systems*”, *European Polymer Journal*, 34 (1998), 797–803.
- [45] **Yampolski, Y., Pinnau, I., Freeman, B.** “*Material Science of Membrans for Gas and Vapor Separation*”. 2006, Reino Unido. Ed. John Wiley & Sons, Ltd.
- [46] **Zanuy, D., León, S., Alemán, C., Muñoz-Guerra, S.** “*Molecular simulation of gas solubilities in crystallinepoly( $\alpha$ -alkyl- $\beta$ -l-aspartate)s*”. 2000. *Polymer* 41, 4169–4177.