



Universidad Veracruzana

UNIVERSIDAD VERACRUZANA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS-XALAPA

**“EVALUACIÓN DE MEMBRANAS COMPUESTAS
DESARROLLADAS A PARTIR DE POLIÉTER AMIDA EN
BLOQUE CON BUTANOATO DE COLINA PARA LA
SEPARACIÓN DE CO₂”**

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**PRESENTA
I.Q. EDER ALEJANDRO CORTÉS SOSA**

**DIRECTOR
DR. MIGUEL ÁNGEL MORALES CABRERA** 

**ASESORAS
DRA. GRISELDA CASTRUITA DE LEÓN** 
DRA. ZAIRA DOMÍNGUEZ ESQUIVEL 

XALAPA-ENRÍQUEZ, VER. 23 DE ABRIL DE 2021

Dedicatoria

Este trabajo de investigación se lo dedico a mis padres. Las dos personas más sabias que he conocido.

Agradecimientos

Le agradezco a Dios por forjar mi camino y dirigirme diligentemente por el sendero correcto para culminar en la mejor persona, que sé yo, puedo llegar a ser.

A mi familia. Le agradezco a mis padres por estar siempre conmigo, el no dejarme flaquear para alcanzar mis anhelos e inculcarme valores como la perseverancia y la constancia, dado que la gran mayoría de mis logros se los debo a ellos entre los que incluyo este. A mis hermanos, por estar presentes y aportarme buenas cosas a mi vida, entre los que destaco la felicidad, la tolerancia y el trabajo en equipo.

A mis profesores. Le agradezco al Dr. Miguel Ángel Morales Cabrera por su orientación, experiencia académica, revisiones y, sobre todo, por su apoyo constante que dieron lugar a la realización de este trabajo de investigación.

Le agradezco a la Dra. Griselda Castruita de León por su asesoría, guía y amable trato durante mi permanencia en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) para el desarrollo y evaluación de las membranas compuestas. Así como también a todo el personal por el apoyo técnico brindado, especialmente al Dr. Germán Alvarado Tenorio, a la Q.F.B. Bertha Puente Urbina y a la M.C. Myrna Salinas Hernández.

Le agradezco a la Dra. Zaira J. Domínguez Esquivel por su confianza, dirección y ayuda durante mi tiempo en el Instituto de Química Aplicada (IQA) para la síntesis del líquido iónico.

Le agradezco a los docentes de posgrado de la Universidad Veracruzana por compartir sus conocimientos con esmero y dedicación, así como también por su completa disposición para mi preparación profesional.

A mis amigos. Les agradezco, Adalberto Cortés Ruiz, Alejandro Suárez Méndez, Itzel Castro López y Óscar Vázquez Ricaño, por aceptarme con la mejor actitud desde el primer día y compartir tantos momentos divertidos y felices. También a Alejandro Solís Jácome y Eduardo Lorenzana Licea por compartir su experiencia y ayudarme siempre que lo necesité.

Agradezco a Conacyt por el financiamiento otorgada a través del proyecto de Ciencia Básica No. 255743 del Fondo Sectorial de Investigación para la Educación durante el semestre septiembre 2020 – enero 2021.

Resumen

El uso cada vez mayor de gas natural para la generación de energía, en lugar del carbón y el gasóleo, ha fomentado la necesidad de emplear otras tecnologías para la captura de CO₂, en vez de la tradicional absorción con aminas. Una alternativa prometedora es el uso de membranas debido a su simplicidad en el proceso para separar componentes y reducir los equipos de proceso. No obstante, aspectos como el bajo rendimiento y la plastificación, han impulsado la creación de diferentes tipos de membranas mediante la inclusión de elementos orgánicos afines al CO₂, así como de materiales inorgánicos (metales, zeolitas, grafenos, entre otros) para incrementar su utilidad y resistencia. Particularmente, en este trabajo de investigación, se describe la elaboración de membranas compuestas, por el método de vaciado en placa, a partir del copolímero PEBAX® 2533 y butanoato de colina ([Ch⁺][But⁻]), líquido iónico (LI) sintetizado mediante el método de titulación potenciométrica; posteriormente, se evaluó la permeabilidad de las membranas para separar el CO₂ de una corriente similar al gas natural, además de la aplicación de un análisis termogravimétrico para corroborar su composición final; y, mediante estas evaluaciones, se determinó a distintas presiones de operación y carga (en peso) del LI, propiedades como la permeabilidad, selectividad, difusión, solubilidad y transferencia global de masa (k_g) del CO₂. Los resultados obtenidos indicaron que una carga del 10% de [Ch⁺][But⁻] incrementó la permeabilidad, selectividad y solubilidad del CO₂ en más de un 100% respecto al blanco. También se encontró que el LI favoreció el efecto de la presión de operación sobre las cadenas poliméricas al compactar el volumen libre y superar el efecto de la plastificación, a pesar del aumento en la presión parcial de CO₂. Desde el punto de vista teórico se propuso, un modelo matemático para describir la concentración de CO₂, considerando: el mecanismo de solución-difusión (membranas densas); una difusión efectiva con efectos de presión de operación o hidrostática (P_H) y presión de plastificación (P_P) en las cadenas poliméricas; así como un término convectivo que, junto con el coeficiente k_g , representa la inclusión del LI. Finalmente, el modelo mostró tener un ajuste con los datos experimentales con valores de R^2 superiores a 0.98 en cada caso y, por medio de una estimación paramétrica, se determinó que la P_H fue la propiedad dominante el dominante en todas las pruebas.

Summary

The increasing use of natural gas as fuel, instead of coal and diesel, for power generation, has fostered the need for other technologies to capture CO₂, rather than the traditional amine absorption. A promising alternative is the use of membranes due to its simplicity in the process to separate components and reduce process equipment. However, aspects such as low performance and plasticization have led to the creation of another type membranes by including organic elements solvents for CO₂, as well as inorganic materials (metals, zeolites, graphenes, among others) to increase their usefulness and resistance. In particular, in this research work, the elaboration of composite membranes is described by the plate casting method, from PEBAX® 2533 copolymer and choline butanoate ([Ch⁺][But⁻]), ionic liquid (IL) synthesized by the potentiometric titration method; subsequently, the permeability of the membranes was evaluated to separate the CO₂ from a stream similar to natural gas, in addition to the application of a thermogravimetric analysis to corroborate its final composition; and, through these evaluations, aspects such as permeability, selectivity, diffusion, solubility and global mass transfer (k_g) of CO₂ were determined at different operating pressures and load (by weight) of the IL. The results obtained indicated that a 10% load of [Ch⁺][But⁻] increased the permeability, selectivity and solubility of CO₂ by more than 100% with respect to the blank. It was also found that the IL favored the effect of the operating pressure on the polymeric chains by compacting the free volume and overcoming the effect of plasticization, despite the increase in the partial pressure of CO₂. From the theoretical point of view, a mathematical model was proposed to describe the CO₂ concentration by considering: the solution-diffusion mechanism (dense membranes); effective diffusion with operating or hydrostatic pressure (P_H) and plasticization pressure (P_P) effects in polymer chains; as well as a convective term that, together with the coefficient k_g , represents the inclusion of the IL. Finally, the model showed an adjustment with respect to the experimental data with R^2 values higher than 0.98 in each case and, by means of a parametric estimation, it was determined that the P_H was the dominant property in all the tests.

Índice

Índice de figuras	ix
Índice de tablas	xiv
Nomenclatura	xv
1. Generalidades	1
1.1. Introducción.....	2
1.2. Antecedentes	4
1.3. Planteamiento del problema.....	11
1.4. Justificación.....	12
1.5. Hipótesis	13
1.6. Objetivos	14
Objetivo general.....	14
Objetivos específicos	14
2. Marco teórico	15
2.1. El dióxido de carbono y el gas natural.....	16
2.2. Membranas	18
2.3. Clasificación de las membranas.....	19
2.3.1. De acuerdo con la naturaleza del material	19
2.3.2. De acuerdo con el método de preparación.....	20
2.3.3. De acuerdo con la estructura interna.....	21
2.3.4. De acuerdo con el mecanismo de transporte	22
2.4. Membranas densas.....	23
2.5. Permeabilidad y mecanismo de transporte en membranas densas	25
2.6. Membranas de poliéter amida en bloque	27
2.7. Efecto de solventes en el desarrollo de membranas de poliéter amida en bloque	29

2.8. Líquido iónico	30
2.9. Captura del dióxido de carbono por líquidos iónicos	32
2.10. Transporte facilitado en membranas densas con líquido iónico para separar el dióxido de carbono	35
2.11. Modelo de transferencia de masa (leyes de Fick)	37
2.12. Modelado del mecanismo de solución-difusión	40
2.13. Estimación paramétrica sobre modelados	42
3. Metodología	45
3.1. Síntesis del butanoato de colina	46
3.2. Elaboración y caracterización de las membranas compuestas	47
3.3. Evaluación de las membranas compuestas	49
3.3.1. Estimación de la permeabilidad y selectividad de las membranas compuestas	51
3.3.2. Estimación de la difusión, solubilidad y transferencia global de masa de las membranas compuestas	52
3.4. Modelado matemático del rendimiento en membranas compuestas ..	53
4. Resultados y discusión	55
4.1. Obtención del butanoato de colina	56
4.2. Obtención y caracterización térmica de las membranas compuestas ..	57
4.2.1. Efecto del propanol en la poliéter amida en bloque 2533	58
4.2.2. Efecto del solvente propanol en el butanoato de colina	60
4.2.3. Caracterización de la membrana compuesta por análisis termogravimétrico	61
4.3. Pruebas de permeabilidad de las membranas compuestas para separar el dióxido de carbono	63
4.3.1. Efecto de la carga de líquido iónico sobre la permeabilidad del dióxido de carbono	64
4.3.2. Efecto de la presión de operación sobre la permeabilidad del dióxido de carbono	67

4.3.3.	Efecto de la carga de líquido iónico sobre la selectividad del dióxido de carbono y metano	69
4.3.4.	Efecto de la presión de operación sobre la selectividad del dióxido de carbono y metano	72
4.3.5.	Efecto de la carga de líquido iónico y la presión de operación sobre la difusión del dióxido de carbono.....	73
4.3.6.	Efecto de la carga de líquido iónico y la presión de operación sobre la solubilidad del dióxido de carbono	76
4.3.7.	Efecto de la carga de líquido iónico y la presión de operación sobre el coeficiente de transferencia global de masa del dióxido de carbono	78
4.3.8.	Gráfica de Robeson.....	80
4.4.	Modelado matemático	82
4.4.1.	Modelo a partir de la segunda ley de Fick	82
4.4.2.	Modelo a partir de una difusión irregular	84
5.	Conclusiones y perspectivas	90
5.1.	Conclusiones.....	91
5.2.	Perspectivas.....	93
	Bibliografía	94
	Anexos	111
	Anexo 1. Materiales utilizados en la metodología.....	111
	Anexo 2. Aplicación del método de Levenberg-Marquardt	112
	Anexo 3. Pruebas de permeabilidad de las membranas compuestas	119

Índice de figuras

Figura 1. Esquema del proceso de separación por medio de membrana (Purkait <i>et al.</i> , 2018).	19
Figura 2. Clasificación de las membranas de acuerdo con la naturaleza del material (Fuente: Guizard, 2008).....	20
Figura 3. Clasificación de las membranas de acuerdo con su método de preparación (Fuente: Guizard, 2008).	21
Figura 4. Representación esquemática de estructuras en membranas artificiales (Fuente: Guizard, 2008).	22
Figura 5. Clasificación de las membranas de acuerdo con el mecanismo de transporte (Fuente: Guizard, 2008).	23
Figura 6. Pasos en los que se lleva a cabo la permeación de los gases en una membrana densa y es determinado bajo el modelo de solución-difusión (Fuente: Favvas <i>et al.</i> , 2018).....	26
Figura 7. Estructura química de la PEBAX® (Fuente: Car <i>et al.</i> , 2008; Feng <i>et al.</i> , 2013).	27
Figura 8. Estructura química de la PEBAX® 2533 (Fuente: Clarizia <i>et al.</i> , 2018).	28
Figura 9. Ejemplos de cationes que integran al líquido iónico a) imidazolio, b) amonio, c) piridinio, y de aniones d) cloruro, e) nitrato, f) tetrafluoroborato y g) acetato (Fuente: Lozano <i>et al.</i> , 2011).....	31
Figura 10. Estructura química del [Ch ⁺][But ⁻] conformado por iones (Fuente: Rodríguez-Heredia, 2016; Lorenzana-Licea, 2019).	32
Figura 11. Vista esquemática de interacciones entre una molécula de CO ₂ y el triflato de n-(3-aminopropil)-metil-imidazolio (Fuente: Klemm <i>et al.</i> , 2020).	33

Figura 12. Propuesta de mecanismo de absorción física entre moléculas de CO ₂ y [Bmim ⁺][PF ₆ ⁻] con interacciones C–H - - - F (líneas verdes punteadas) y atracciones parciales entre el carbono y el fósforo para una mejor absorción (Fuente: Dong <i>et al.</i> , 2014).....	34
Figura 13. Tipos de transporte facilitado en las membranas compuestas con sustancias químicas afines al CO ₂ (Fuente: Xie <i>et al.</i> , 2019; Klemm <i>et al.</i> , 2020).	37
Figura 14. Ejemplo de transferencia de masa donde hay difusión del N ₂ hacia la derecha y del O ₂ hacia la izquierda (Fuente: Çengel <i>et al.</i> , 2011).	38
Figura 15. Mecanismo de transporte del CO ₂ través de la membrana compuesta (Fuente: Propia).	41
Figura 16. Etapas que comprende la metodología para el cumplimiento de los objetivos.....	46
Figura 17. Metodología de la síntesis del [Ch ⁺][But ⁻] (Fuente: Lorenzana-Licea, 2019).....	47
Figura 18. Metodología de la elaboración y caracterización de las membranas compuestas a partir de la PEBAX® 2533 y el [Ch ⁺][But ⁻] (Fuente: Solís-Jácome, 2020).	48
Figura 19. Diagrama del dispositivo para evaluación de desempeño de membranas para separar gases de mezclado (Fuente: Castruita de León <i>et al.</i> , 2019).	50
Figura 20. [Ch ⁺][But ⁻] sintetizado en laboratorio por el método de titulación potenciométrica.	56
Figura 21. Gráfico de la relación entre la medición del pH y la concentración de las alícuotas para la obtención del líquido iónico.	57
Figura 22. Membranas compuestas desarrolladas a partir de PEBAX® 2533 y distintas cargas en peso de [Ch ⁺][But ⁻]: a) blanco, b) 5%, c) 10%, y d) 15%. ..	58

Figura 23. Disolución de la PEBAX® 2533 en propanol con sistema de reflujo y agitación magnética.	59
Figura 24. Consideración del posible efecto plantilla en la PEBAX® 2533 para separar el CO ₂ en una membrana a) sin propanol, b) con propanol, c) en baja presión, y d) en alta presión (Fuente: modificado de Favvas <i>et al.</i> , 2018 y Clarizia <i>et al.</i> , 2018).	59
Figura 25. Disolución del [Ch ⁺][But ⁻] en propanol con cargas de 0, 5, 10 y 15% en peso.	60
Figura 26. Formación de puentes de hidrógeno entre los iones del líquido iónico y el propanol (Fuente: propio).	60
Figura 27. Mezclado homogéneo entre la PEBAX® 2533 y el [Ch ⁺][But ⁻] usando propanol.	61
Figura 28. Análisis termogravimétrico (TGA) de membrana con contenido de 10% en peso de LI con respecto al polímero (Fuente: Propia).....	62
Figura 29. Membranas compuestas con presencia de agua impregnada sobre la superficie.	63
Figura 30. Perfil de concentración de CO ₂ y CH ₄ a 35 °C, 50 psi y 10% del líquido iónico.	64
Figura 31. Permeabilidad del CO ₂ en las membranas compuestas respecto a la carga de LI.	66
Figura 32. Estructura y selectividad entre membranas de PEBAX® 2533 a) en blanco y b) con [Ch ⁺][But ⁻] (Fuente: modificado de Favvas <i>et al.</i> , 2018 y Clarizia <i>et al.</i> , 2018).	66
Figura 33. Saturación de la membrana compuesta por parte del [Ch ⁺][But ⁻] (Fuente: modificado de Favvas <i>et al.</i> , 2018; Horne <i>et al.</i> , 2014).....	67

Figura 34. Permeabilidad del CO ₂ en las membranas compuestas respecto a la presión de operación.....	68
Figura 35. Efecto de la presión hidrostática sobre la estructura de la membrana a) a 50 psi, b) a 150 psi y c) 250 psi (Fuente: modificado de Favvas <i>et al.</i> , 2018 y Clarizia <i>et al.</i> , 2018).....	68
Figura 36. a) Efecto de la presión de plastificación que distorsiona la cadena polimérica, y b) efecto de la presión hidrostática que suprime la presión de plastificación (Fuente: Taguchi y Saito, 2016).....	69
Figura 37. Selectividad del CO ₂ /CH ₄ en las membranas compuestas respecto a la carga de LI.....	71
Figura 38. Propuesta de interacciones electrostáticas entre la molécula de CO ₂ y el [Ch ⁺][But ⁻] (Fuente: basado en Dong <i>et al.</i> , 2014; Meshkat <i>et al.</i> , 2019; Lorenzana-Licea, 2019; Román-Montalvo, 2019).	71
Figura 39. Selectividad del CO ₂ /CH ₄ en las membranas compuestas respecto a la presión de operación.	73
Figura 40. Difusión del CO ₂ en las membranas compuestas respecto a la carga de LI.	75
Figura 41. Difusión del CO ₂ en las membranas compuestas respecto a la presión de operación.....	75
Figura 42. Solubilidad del CO ₂ en las membranas compuestas respecto a a) la carga de LI y b) la presión de operación.	77
Figura 43. Transferencia global de masa del CO ₂ en las membranas compuestas respecto a a) la carga de LI y b) la presión de operación.....	79
Figura 44. Gráfica de Robeson que relaciona permeabilidad y selectividad de membranas poliméricas con tres áreas de impacto comercial (Fuente: Propia).	81

Figura 45 . Correlaciones de la segunda ley de Fick respecto a los resultados experimentales de concentración de CO₂ a 50 psi y cargas de LI a a) 0%; b) 5%; c) 10%; y d) 15%. 83

Figura 46. Correlaciones del modelado propuesto respecto a los resultados experimentales de concentración de CO₂ a 50 psi y cargas de LI a a) 0%; b) 5%; c) 10%; y d) 15%. 85

Índice de tablas

Tabla 1. Composición típica del gas natural (Adewole <i>et al.</i> , 2013).....	16
Tabla 2. Composición del gas natural para uso comercial (Adewole <i>et al.</i> , 2013)	17
Tabla 3. Parámetro de Hansen de solubilidad y punto de ebullición de solventes	30
Tabla 4. Energías de formación de los complejos LI-CO ₂ calculados a 298.15 K con el nivel de cálculo PBE-D3/6-311++G** (Fuente: Román-Montalvo, 2019).	35
Tabla 5. Permeabilidad del CO ₂ y CH ₄ en las membranas compuestas a distintas cargas de líquido iónico y presiones de operación.....	65
Tabla 6. Selectividad del CO ₂ /CH ₄ en las membranas compuestas a distintas cargas de líquido iónico y presiones de operación.....	70
Tabla 7. Difusión del CO ₂ en las membranas compuestas a distintas cargas de líquido iónico y presiones de operación.	74
Tabla 8. Solubilidad del CO ₂ en las membranas compuestas a distintas cargas de líquido iónico y presiones de operación.	76
Tabla 9. Coeficiente global de transferencia de masa del CO ₂ en las membranas compuestas a distintas cargas de líquido iónico y presiones de operación	78
Tabla 10. Comparación de R ² de los modelos a distintas presiones y cargas de líquido iónico	86
Tabla 11. Difusión molecular del CO ₂ , efectiva y función f	87
Tabla 12. Parámetros de presión hidrostática y de plastificación	89

Nomenclatura

Abreviaturas

CIQA	Centro de Investigación en Química Aplicada
EO	Óxido de etileno
FTM	Membranas de transporte facilitado
GEI	Gases de efecto invernadero
GD	Método del gradiente descendiente
GN	Método de Gauss-Newton
GPU	<i>Gas Permeation Unit</i>
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
IPCC	Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático
LI	Líquido iónico
LM	Método de Levenberg-Marquardt
PB	Polibutadieno
PEBAX® 2533	Poliéter amida en bloque grado 2533
PEG	Polietilenglicol
PEG1500	Polietilenglicol con peso molecular de 1500
PEO	Óxido de polietileno
PTMO	Polióxido de tetrametileno
PVAc	Acetato de polivinilo
SARA	Servicios de Apoyo en Resolución Analítica
SEM	Microscopia de Electrónica de Barrido
TGA	Análisis termogravimétrico
Tg	Temperatura de transición vítrea

Líquidos iónicos

[bmim ⁺][FAP ⁻]	Tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio
[bmim ⁺][NTf ₂ ⁻]	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio
[bmim ⁺][PF ₆ ⁻]	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio
[Ch ⁺][Ala ⁻]	Alaninato de colina
[Ch ⁺][But ⁻]	Butanoato de colina
[Ch ⁺][EtCO ₂ ⁻]	Propanoato de colina
[Ch ⁺][Gly ⁻]	Glicinato de colina
[Ch ⁺][Leu ⁻]	Leucinato de colina
[Ch ⁺][Sal ⁻]	Salicilato de colina
[emim ⁺][Ac ⁻]	Acetato de 1-etil-3-metilimidazolio
[emim ⁺][B(CN) ₄ ⁻]	Tetracianoborato de 1-butil-3-metilimidazolio
[emim ⁺][BF ₄ ⁻]	Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio
[emim ⁺][C ₂ SO ₄ ⁻]	Etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio

Letras en ecuaciones

Letra	Nombre	Unidad
A	Área activa de la membrana	cm^2
b	Valor constante	Adimensional
C	Concentración	mol cm^{-3}
D	Coefficiente de difusión	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
D_{eff}	Coefficiente de difusión efectiva	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
E_p	Energía de activación	J mol^{-1}
e	Error	Adimensional
I	Matriz de identidad	Adimensional
i	Contador	Adimensional
J	Matriz jacobiana	Adimensional
J^T	Matriz jacobiana transpuesta	Adimensional
J	Flujo molar por unidad de área	$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
k_g	Coefficiente de transferencia global de masa	cm s^{-1}
k	Contador	Adimensional
L	Grosor de la membrana	cm
\mathcal{L}	Carga de líquido iónico	mg
m	Valor constante	Adimensional
N	Número de moles o cantidad de materia	mol
n	Contador	Adimensional
\dot{N}	Flujo molar	mol s^{-1}
\mathcal{P}	Permeabilidad	Barrer [=] $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$
P	Presión de operación	psi
p	Presión parcial	psi
P_H	Parámetro de presión hidrostática	psi
P_p	Parámetro de presión de plastificación	psi
P_T	Presión total del sistema	psi
\mathbb{P}	Parámetro por estimar	A estimar
Q	Flujo volumétrico	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
\mathcal{R}	Constante universal de los gases	$\text{cm}^3 \text{psi K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ [=] $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
R^2	Coefficiente de determinación lineal	Adimensional
S	Coefficiente de solubilidad	$\text{cm}^3_{\text{STP}} \text{ cm}^{-3} \text{ cmHg}^{-1}$
T	Temperatura	K
t	Tiempo	s
V	Volumen activo de la membrana	cm^3
x	Dirección lineal	cm
x	Dato real independiente	A estimar
y	Fracción del gas	Adimensional
y	Dato real dependiente	A estimar
y_m	Dato del modelado	A estimar

Simbología en ecuaciones

Símbolo	Nombre	Unidad
α	Selectividad	Adimensional
$\Delta_{y\ln}$	Media logarítmica	Adimensional
ε	Porosidad	Adimensional
θ	Lapso para alcanzar el estado estacionario	s
λ	Factor de amortiguamiento	Adimensional
τ	Tortuosidad	Adimensional

Capítulo 1

Generalidades

1.1. Introducción

Las emisiones de dióxido de carbono (CO₂), considerado como el principal gas de efecto invernadero y causante del calentamiento global (*EPA* 2011; *Abdedini et al.*, 2010; *Ahmad et al.*, 2012; *González-Miquel*, 2013; *Giannakis et al.*, 2020), se encuentran estrechamente relacionadas con el crecimiento económico de un país. En 2014, el grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (*IPCC* en inglés) reveló que de las emisiones de gas de efecto invernadero emitidas en ese año, el 76% correspondían al CO₂ proveniente de actividades antropogénicas (*Cetin et al.*, 2018; *Koçak et al.*, 2020). Ante este escenario, se ha buscado emplear combustibles alternativos como el gas natural, dadas sus bajas emisiones de CO₂ cuando se comparan con la combustión del carbón mineral o del combustóleo (*Lu et al.*, 2014; *de Gouw et al.*, 2014; *Fam et al.*, 2017); pero, al contener impurezas como el CO₂ se afecta directamente el poder calorífico, lo que hace de su captura un tema de estudio (*Saldívar-Esparza et al.*, 2017; *Liguori et al.*, 2018; *Ibrahim et al.*, 2018).

Entre las tecnologías existentes para separar el CO₂ del gas natural, se pueden mencionar la adsorción con zeolitas, la destilación criogénica, la separación con membranas y, sobre todo, la absorción con aminas, siendo esta última la más empleada por el sector industrial (*Adewole et al.*, 2013; *Feng et al.*, 2013; *Nakao et al.*, 2019). No obstante, su alto consumo energético por restablecimiento de la amina se refleja en el costo por tonelada de CO₂ recuperado, lo que hace imperante explorar tecnologías más económicas, como la separación con membranas (*Bernardo et al.*, 2009; *Ramdin et al.*, 2012), debido a que se ha llegado a reportar, mediante simulación, la reducción en el precio por tonelada de CO₂ recuperado (sin contar con el volumen de entrada de gas combustible o aire) de entre un 36 a 80% (*Merkel et al.*, 2010; *Zhao et al.*, 2016). Sin embargo, la desventaja de esta tecnología es el llamado fenómeno de plastificación (alta presión parcial del CO₂) que reduce la vida útil de las membranas y su posibilidad de ser operativas a una escala industrial, cuyo efecto es el de modificar la morfología de las cadenas poliméricas y provocar la disminución de la selectividad, hasta el punto de volver totalmente permeable la membrana (*Bernardo et al.*, 2009; *Adewole et al.*, 2013;

Siagian *et al.*, 2019). De tal manera que, en base a estudios realizados, se ha demostrado que puede aumentarse el rendimiento de una membrana y su resistencia a la plastificación mediante la adición de disolventes orgánicos afines al CO₂ y desarrollar, con ello, membranas poliméricas compuestas (Sasikumar *et al.*, 2018; Meshkat *et al.*, 2019).

Por lo anterior, en este trabajo se presenta la evaluación experimental de membranas compuestas, desarrolladas a partir del copolímero PEBAX® 2533 y el líquido iónico [Ch⁺][But⁻], con el propósito de mostrar las mejoras en propiedades como la permeabilidad y selectividad del CO₂ de una corriente de gas (similar al gas natural), acompañado de un modelado matemático validado con los datos experimentales.

1.2. Antecedentes

Con el propósito de desarrollar membranas para separar el CO₂ de corrientes de mezcla de gases, Lin y Freeman (2005) presentaron un listado de materiales con permeabilidad probada sobre mezclas de CO₂ con gases ligeros como el metano (CH₄), el nitrógeno (N₂) y el hidrógeno (H₂). Entre los datos registrados, destacan el grupo de materiales poliméricos densos como el polibutadieno (PB), el polióxido de tetrametileno (PTMO), el óxido de polietileno (PEO) y el acetato de polivinilo (PVAc), cuyo factor común es la presencia de grupos polares en unidades de óxido de etileno (EO) que le permiten absorber el CO₂. Encontraron que, mientras mayor es la cantidad de unidades EO en el polímero, la permeabilidad del CO₂ en la membrana tiende a incrementar.

Particularmente, el copolímero denominado como poliéter amida en bloque o PEBAX® (nombre comercial) ha sido estudiado extensamente por su cualidad de separar el CO₂ de gases ligeros, puesto que contiene PEO o PTMO en distintos porcentajes. Además, ofrece una combinación en permeabilidad y resistencias tanto mecánicas como químicas al contar con bloques monoméricos de propiedades rígidas y flexibles (Zhao *et al.*, 2016). Asimismo, al ser un material denso, Villeneuve *et al.* (2018) aclararon que en la separación de CO₂/gas ligero, el grosor de la membrana en forma de película es una característica relevante. Mientras la película sea suficientemente delgada (entre 1 y 2 μm), la resistencia a la transferencia de masa puede ser prácticamente despreciable.

En trabajos de investigación relacionados con el desarrollo de membranas a partir de la PEBAX®, se registran valores de selectividad del CO₂ en corrientes de nitrógeno (CO₂/N₂) e hidrógeno (CO₂/H₂) de 28.8 y 153, respectivamente. No obstante, hay registros de valores en corrientes de CO₂/CH₄ que se ubican entre 6.4 y 15.6 (Bondar *et al.*, 1999; Lin *et al.*, 2005).

En la separación del CO₂ en corrientes con CH₄, similar al gas natural, se busca mejorar tanto la permeabilidad como la selectividad del CO₂ a través del aumento de la concentración de grupos polares dentro de la matriz polimérica. Tal es el caso de Car *et al.* (2008), que desarrollaron membranas compuestas a partir de PEBAX® MH-1657 y polietilenglicol (PEG) usando etanol/agua (relación 70/30

en peso) para su mezclado. Consideraron condiciones de operación a 30 °C, 1 atm (14.7 psi) y rango en peso del PEG desde el 0 al 50% con incrementos del 10% en una membrana respecto a la otra. Los resultados registrados fueron de una permeabilidad del CO₂ en ascenso de 73 a 151 Barrer y una selectividad de CO₂/CH₄, sin mucha variación, de 15.6 a 15.9. Sin embargo, a pesar de esta marginal diferencia, los autores concluyeron que la presencia de unidades de óxido de etileno, provenientes del PEG e introducidos en el copolímero, mejoraron la permeabilidad de los gases pertenecientes a la corriente, especialmente del CO₂. Asimismo, demostraron que el mezclado de ambos componentes PEBAX® MH-1657 y PEG, empleando etanol/agua, resultó ser homogéneo.

Clarizia *et al.* (2018) desarrollaron membranas con PEBAX® 2533 aplicando distintos alcoholes en grado reactivo para su elaboración en forma de películas, como el etanol, i-propanol y 1-butanol, con condiciones de operación a 25 °C y 1 atm (14.7 psi). Los resultados registrados, relacionados con todos los alcoholes, abarcaron un rango de permeabilidad del CO₂ ubicado entre 200 y 217 Barrer, mientras que el de la selectividad CO₂/CH₄ no fue reportada, pero se determinó que, a pesar de no incluir sustancias con afinidad al CO₂ para su absorción, las membranas desarrolladas a partir de estos alcoholes y la PEBAX® 2533 contaron con una permeabilidad superior al de las membranas compuestas desarrolladas por Car *et al.* (2008).

Adicionalmente, Lozano *et al.* (2011) junto con Noble y Gin (2011) coincidieron en la posibilidad de emplear líquidos iónicos (LI) para mejorar la separación del CO₂ debido a que tienen una presión de vapor aproximadamente de cero. Es decir, al no ser tan volátil, el LI permite a la membrana compuesta conseguir estabilidad en la operación por un largo periodo de tiempo, sin tener que estar pendiente de que el LI se evapore y emigre desde el centro a la superficie de la membrana. Asimismo, a la membrana compuesta se le puede ampliar el rango de operación de la temperatura dado que el punto de ebullición de los LIs se encuentra entre los 100 °C – 300 °C. Asimismo, estos autores citaron logros en el transporte selectivo del CO₂ a causa del incremento del factor de solubilidad perteneciente al mecanismo de transporte de las membranas densas. Por ejemplo, el uso del

tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio ([emim⁺][BF₄⁻], LI) con fluoruro de polivinilideno produjo una selectividad de CO₂/CH₄ con valor de 27, superior a lo obtenido con el uso de polietilenglicol con Car *et al.* (2008) con valor de 15.9.

Por otro lado, Plechkova y Seddon (2008) indicaron que, dependiendo de las materias primas, los LIs son intrínsecamente menos costosos debido a su facilidad de ser desarrollados en laboratorio a condiciones estándar de temperatura y presión. Por ejemplo, trabajos realizados por Muhammad *et al.* (2012), Tao *et al.* (2013), Panda *et al.* (2018) y Lorenzana-Licea (2019), reportan el desarrollo de líquidos iónicos a base de colina junto con una gran variedad de ácidos como los carboxílicos, el propiónico, el butírico, el pentanoico, el hexanoico, así como también de aminoácidos como la glicina, alanina, prolina y DL-leucina, con rendimientos reportados en un rango de entre 80% – 98%.

Lu *et al.* (2014) citaron estudios acerca de la interacción entre la molécula del CO₂ y el hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio ([bmim⁺][PF₆⁻], LI) en la que, a partir de datos de las constantes de Henry, se determinó que existe una solubilidad favorable del CO₂ por parte del LI a causa de la estructura y naturaleza del catión y del anión. En el caso de mezclas con materiales poliméricos (membranas compuestas), puede esperarse la captura de casi el doble de la cantidad de CO₂ en comparación con el uso exclusivo del LI. Bajo este contexto González-Miquel (2013) confirmó, mediante cálculos de química computacional, la absorción del CO₂ con distintos líquidos iónicos como el tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio y hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio ([bmim⁺][FAP⁻], [bmim⁺][NTf₂⁻] y [bmim⁺][PF₆⁻], respectivamente) a condiciones de 25 °C y 20 bar. Mientras que, Sasikumar *et al.* (2018) mostraron un listado de distintas membranas poliméricas compuestas con LIs y sus respectivos valores máximos de permeabilidad de CO₂. Por ejemplo, el fluoruro de polivinilideno con acetato de 1-etil-3-metilimidazolio ([emim⁺][Ac⁻], líquido iónico) y la polietersulfona (PES) con tetracianoborato de 1-butil-3-metilimidazolio ([emim⁺][B(CN)₄⁻], líquido iónico) produjeron valores de 878.8 y 2040 Barrer, respectivamente.

Con el mismo enfoque, Román-Montalvo (2019) realizó cálculos de química computacional en complejos LI-CO₂ donde determinó posibles interacciones entre líquidos iónicos orgánicos, sintetizados por Lorenzana-Licea (2019), y la molécula de CO₂. Concluyó que, con base en los resultados de termoquímica, las interacciones electrostáticas con valores cercanos al equilibrio ($\Delta G = 0$ kcal/mol) no requieren de energía externa adicional para la constitución de los complejos de la absorción del CO₂, y que su desorción puede ser posible en condiciones donde su presión parcial sea mínima. Cabe destacar que, en este trabajo las membranas compuestas se desarrollarán empleado el LI que mejor interacción presentó con el CO₂, del estudio reportado por Román-Montalvo (2019).

Feng *et al.* (2013) desarrollaron membranas compuestas a partir de PEBAX® 1074 y polietilenglicol con peso molecular de 1500 (PEG1500), usando butanol grado reactivo para su mezclado. Emplearon condiciones de operación a 35 °C, 5 atm (73.48 psi) y rango en peso del PEG1500 desde el 0 al 50% con incrementos del 10% de una membrana respecto a la otra. Los resultados registrados fueron de una permeabilidad del CO₂ en descenso de 164.5 a 36.4 Barrer, mientras que la selectividad de CO₂/CH₄ tuvo un ascenso de 14.4 a 26. A diferencia de lo realizado por Car *et al.* (2008), el aumento de concentración del PEG1500 no incrementó la permeabilidad, sino la selectividad. Ante este escenario, Feng *et al.* (2013) decidieron realizar una segunda prueba con las mismas condiciones, pero con la diferencia de operar a una temperatura de 60 °C. Los resultados registrados fueron de una permeabilidad del CO₂ en ascenso de 234.1 a 527.7 Barrer, mientras que la selectividad de CO₂/CH₄, sin mucha variación, se ubicó entre 9.6 y 10.6. La conclusión de Feng *et al.* (2013) ante este cambio de permeabilidad, fue la posibilidad de un daño en la fase cristalina del copolímero ocasionado por la presencia del PEG1500. Además, con la variación de la temperatura, se pudieron determinar tres regiones de comportamiento: una amorfa (descenso de permeabilidad), de transición (permeabilidad más baja) y cristalina (incremento de permeabilidad).

Fam *et al.* (2017) desarrollaron membranas compuestas a partir de PEBAX® MH-1657 y [emim⁺][BF₄⁻], empleando etanol/agua (relación 70/30 en peso) para su

mezclado. Con condiciones de operación a 35 °C, 3 bar (43.51 psi), una proporción 20:80 de mezcla de gas CO₂/CH₄, respectivamente, y rango en peso del LI desde el 0 al 80% con incrementos del 20% en una membrana respecto a la otra. Los resultados registrados fueron de una permeabilidad del CO₂ en ascenso de 86.4 a 270.1 Barrer, mientras que la selectividad de CO₂/CH₄ tuvo un incremento también de 16.3 a 27.3. Con estos datos, se prueba que hubo un aumento tanto en la permeabilidad como en la selectividad al usar LI en la elaboración de membranas compuestas con la PEBAX®.

Meshkat *et al.* (2019) desarrollaron membranas compuestas a partir de PEBAX® MH-1657 y ácidos carboxílicos, específicamente el ácido benzoico y el ácido isoftálico. Para el mezclado de los componentes se empleó etanol/agua (relación 70/30 en peso). Con condiciones de operación a 35 °C, 10 bar (145.04 psi) y rango en peso de cada ácido carboxílico desde el 0 al 10% con incrementos del 2% en una membrana con respecto a la otra. Los resultados registrados en el caso del ácido benzoico fueron de una permeabilidad del CO₂ en ascenso de 70.1 a 148 Barrer y una selectividad de CO₂/CH₄ con incremento de 17.2 a 27. Mientras que en el caso del ácido isoftálico, la permeabilidad del CO₂ tuvo un ascenso, también, de 70.1 a 158.5 Barrer y una selectividad de CO₂/CH₄ con incremento de 17.2 a 25.9. Meshkat *et al.* (2019) concluyeron que, a pesar de la baja concentración de ácidos carboxílicos empleada en las membranas compuestas, el incremento en la permeabilidad del CO₂ fue de aproximadamente un 120% (~150 Barrer), definiendo como causa principal la formación de intensas interacciones electrostáticas como puentes de hidrógeno y polarizaciones parciales entre las moléculas de CO₂ y el grupo carboxilo.

La intención de usar membranas a escala industrial en la separación de CO₂ del gas natural no es nueva, Zhao *et al.* (2016) y Siagian *et al.* (2019) señalaron que ha sido propuesto por más de tres décadas y que los equipos destinados son conocidos como contactores de membrana. Estos dispositivos, que emplean membranas densas, se rigen con el mecanismo de transporte conocido como solución-difusión, es decir, dependiendo de la solubilidad que tengan los gases en la superficie del material, estos tendrán diferentes velocidades de difusión a través

de la membrana. No obstante, ante la falta de modelos matemáticos que describan el comportamiento de las membranas densas, su diseño y construcción se encuentran limitados (Luis *et al.*, 2012; Gomez-Coma *et al.*, 2014; Purkait *et al.*, 2018).

Ante esta disyuntiva, existen autores que han realizado varios trabajos relacionados a este tipo de membranas como Chen *et al.* (2001) que describieron que las membranas con características vítreas (duro, frágil, transparente y amorfo), como las poliimididas usadas para separar el CO₂ de corrientes gaseosas y que comúnmente son identificadas como densas, tienen la dificultad de plantearles un modelo adecuado y general para predecir la concentración permeada. Esto los llevó a considerar modelos propuestos por diversos autores como el de sorción, pervaporación, exponencial de seis coeficientes, del volumen libre de Fujita, el termodinámico de Flory-Huggins, entre otros. Sin embargo, todos estos tienen la particularidad de basarse en la segunda ley de Fick y señalar que es importante definir la expresión del coeficiente de difusión que contiene los parámetros afectados por la temperatura, concentración, presión e interacción de los permeados en la membrana. Sus resultados mostraron que en el modelo planteado se identificaron factores que afectaban el comportamiento de la difusión como, por ejemplo, la temperatura, el tamaño del penetrante y las características densas.

Abedini *et al.* (2010) analizaron el mecanismo en membranas densas y lo compararon con el de una membrana compuesta (con líquido dentro de su matriz polimérica). El resultado, el mecanismo de transporte en una membrana densa es considerada de difusión pura, pero con la introducción de un líquido se puede mejorar sustancialmente el flujo y la transferencia de masa del componente gaseoso a separar.

Minelli *et al.* (2013) mencionaron que, de acuerdo con trabajos previos relacionados con membranas densas, mientras mayor sea la presión de alimentación, la permeabilidad comenzará a incrementar como efecto de penetrantes altamente hinchables y que desencadenarán el comportamiento denominado como plastificación. Lo que llevó a establecer por parte de Minelli *et al.* (2013) valores de difusión obtenidos indirectamente de los datos de permeabilidad

y solubilidad. Al final, presentaron un modelo simple y efectivo que describe el coeficiente de difusión como un producto de un factor cinético (resistencia en la membrana al movimiento molecular), un factor termodinámico (análisis de los datos de solubilidad) y de movilidad, resaltando la capacidad para describir con precisión los datos experimentales de permeabilidad del CO₂.

Por lo tanto, tomando en cuenta estos antecedentes, en este trabajo de investigación se llevó a cabo la realización de evaluaciones de permeación en membranas compuestas desarrolladas a partir de material polimérico denso y LI con la intención de apreciar, en un primer momento, el incremento en la separación de CO₂ de una corriente de mezcla de gas. Posteriormente, con los datos experimentales de las evaluaciones, se efectuó un modelado matemático para caracterizar las membranas compuestas y describir con ello tanto el mecanismo de solución-difusión, con base en la segunda ley de Fick, sumando el efecto del LI en la transferencia de masa del CO₂ a través de la membrana.

1.3. Planteamiento del problema

La presencia de CO₂ en el gas natural es considerada como una impureza que puede causar desde la disminución en el poder calorífico hasta la corrosión en las líneas de suministro. Por lo que, comercialmente, se emplean membranas de acetato de celulosa para su captura, sin embargo, debido a limitaciones como el bajo rendimiento y al fenómeno de la plastificación se ha visto necesario desarrollar otro tipo de materiales para su ahorro económico y aumento en la eficiencia. Este es el caso de membranas compuestas, particularmente de poliéter amida en bloque, que demuestran tener una mejora en el rendimiento cuando se mezclan sustancias químicas como LIs, lo cual contribuye a una mayor separación del CO₂ conforme aumenta su concentración en la membrana, pero con el riesgo de debilitarse si se excede. Es entonces que puede resaltarse la importancia y el impacto de este tipo de membranas con la inclusión de LIs, no obstante, su información en la literatura de evaluaciones de permeabilidad de CO₂ resulta ser poco precisa cuando se abordan aspectos como la selección de la cantidad de LI a utilizar en la membrana y el solvente apropiado para su mezclado. Asimismo, la inclusión de LIs sintetizados a partir de compuestos de origen natural no tóxicos y considerados menos costosos. Finalmente, debido a la falta de modelos matemáticos basados en materiales densos como la PEBA^X® que representen apropiadamente el comportamiento de la concentración del CO₂ capturado, se limita la posibilidad de aplicar esta tecnología en procesos de separación de CO₂ a mayor escala, sobre todo, cuando tienen la inclusión de líquidos iónicos. Además, el modelo debe expresar apropiadamente los mecanismos de transporte que comprende la membrana compuesta, tener sustento con base en datos experimentales y determinar si existen parámetros implícitos que representen efectos significativos en la naturaleza de este tipo de membranas, particularmente si están desarrolladas a base de PEBA^X® 2533 y [Ch⁺][But⁻], y concluir si son competentes frente a otro tipo de membranas.

1.4. Justificación

La elaboración de membranas compuestas usando la PEBAX® 2533 y [Ch⁺][But⁻] brindan una alternativa de sustitución al acetato de celulosa comercial, el cual es destinado a separar el CO₂ contenido en el gas natural. La razón de esto es que las características de estas membranas compuestas son adquiridas de sus componentes, como su resistencia mecánica y química que, junto con un alto punto de ebullición del LI, otorgan una vida útil más larga, una resistencia mayor a la plastificación, un aumento de la selectividad por solubilidad y ampliación de los rangos operativos de presión y temperatura. También, permite la posibilidad adicional de usar este tipo de membrana en corrientes de gas que contengan mayor contenido de CO₂ como, por ejemplo, los gases de combustión. Por otra parte, el uso de un alcohol primario como solvente para la PEBAX® ha demostrado ser útil cuando se necesitan de soluciones homogéneas para la elaboración de membranas compuestas, así como también de un aumento en la permeabilidad del CO₂. Finalmente, respecto a la propuesta del modelo matemático para predecir de forma precisa la concentración de CO₂ capturado, considerar la segunda ley de Fick como base tiene como sustento la posibilidad de adaptar el mecanismo de transporte característico de las membranas densas (solución-difusión) y englobar los efectos que modifican las cadenas poliméricas en un coeficiente de difusión definido como efectivo, haciéndolo más sencillo respecto a otros modelos propuestos en la literatura. Asimismo, introducir un LI en la matriz polimérica, causa el fenómeno de transporte facilitado que favorece el traslado de las moléculas de CO₂ a través de la membrana, por lo que considerar un término convectivo, junto con un coeficiente de transferencia global de masa, para representar la presencia del [Ch⁺][But⁻], es también de relevancia para el modelo matemático. Posteriormente, mediante una estimación paramétrica, los parámetros implícitos en la difusión efectiva pueden ser determinados para revelar con ello la naturaleza inherente de estas membranas compuestas y ser consistente con los datos experimentales de concentración del CO₂. Lo anterior valida, cuantitativamente, propiedades como la permeabilidad y selectividad del CO₂, y establece su competitividad frente a otras membranas existentes.

1.5. Hipótesis

Las membranas compuestas que contengan butanoato de colina en su matriz polimérica, desarrolladas a partir de poliéter amida en bloque, mejorarán la permeabilidad y selectividad para separar el CO₂.

1.6. Objetivos

Objetivo general

Evaluar membranas compuestas desarrolladas a partir de poliéter amida en bloque (PEBAX® 2533) con butanoato de colina ([Ch⁺][But⁻]) para separar el CO₂.

Objetivos específicos

Elaborar las membranas compuestas a partir de la PEBAX® 2533 con diferentes concentraciones del [Ch⁺][But⁻].

Estimar la permeabilidad y selectividad del CO₂ mediante la circulación de una corriente de mezcla de gas constituida por CO₂ y CH₄ a través de las membranas compuestas, a diferentes presiones de operación.

Modelar matemáticamente la concentración de CO₂ permeado, con base en los datos experimentales, para sustentar con ello cuantitativamente el rendimiento de las membranas compuestas y su competitividad en comparación con otras.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. El dióxido de carbono y el gas natural

Las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) se encuentran directamente relacionadas con el crecimiento económico de una nación en la que se emplean combustibles derivados del petróleo para satisfacer las necesidades energéticas de su población. Con el fin de evitar mayores efectos del cambio climático en el futuro, asociados al incremento en la emisión de gases de efecto invernadero (GEI) y el aumento de la temperatura promedio asociado a ello, se ha buscado la firma de acuerdos internacionales como el de París en 2015, que busca reducir las emisiones del CO₂ entre un 21 y 80% para el año 2050 (Lu *et al.*, 2014; Jiménez, 2017; Giannakis *et al.*, 2020). No obstante, como los combustibles fósiles representan cerca del 80% de la energía mundial (2017), estos seguirán siendo la fuente dominante en los próximos años, a pesar de la tendencia de usar energías renovables (Luis *et al.*, 2012; Mondal *et al.*, 2012; Ibrahim *et al.*, 2018). En consecuencia, se busca incrementar el uso de combustibles alternativos como el gas natural para emitir menos de la mitad de CO₂ en comparación con el petróleo y el carbón (de Gouw *et al.*, 2014; Meshkat *et al.*, 2019; Siagian *et al.*, 2019). Sin embargo, la presencia de impurezas como el nitrógeno, el sulfuro de hidrógeno, el vapor de agua y el CO₂ en valores considerados como típicos en el gas natural (ver tabla 1), provocan la restricción en su comercialización por influir desde la pérdida del poder calorífico hasta la corrosión de las líneas de suministro, especialmente si están construidas de acero al carbono y de baja aleación (Datta *et al.*, 2006; Peters *et al.*, 2011; Abd El-Lateef *et al.*, 2012).

Tabla 1. Composición típica del gas natural (Fuente: Adewole *et al.*, 2013).

Componente	Rango de composición (% mol)
Metano (CH ₄)	29.98 – 90.12
Dióxido de carbono (CO ₂)	0.06 – 42.66
Nitrógeno (N ₂)	0.21 – 26.10
Etano (C ₂ H ₆)	0.55 – 14.22
Propano (C ₃ H ₈)	0.23 – 12.54
Butano (C ₄ H ₁₀)	0.14 – 8.12
Ácido sulfhídrico (H ₂ S)	0.0 – 3.3
Pentano y más pesados	0.037 – 3.0
Helio (He)	0.0 – 1.8

En el caso específico del CO₂, su concentración puede llegar a ser casi la mitad de la composición del gas natural, por lo que su disminución es obligatoria si se quiere obtener un máximo beneficio energético del combustible y un daño mínimo en la infraestructura. Por normatividad en su transporte y comercialización, la concentración mínima y máxima de cada componente del gas natural se encuentra expresada en la tabla 2, donde se indica que el CO₂ debe contar con un máximo de entre un 2 y 3% mol. Esto, hace de su separación un tema de estudio (Bernardo *et al.*, 2009 y 2010; Secretaría de Energía, 2010; Mondal *et al.*, 2012; Ahmad *et al.*, 2012).

Tabla 2. Composición del gas natural para uso comercial (Fuente: Adewole *et al.*, 2013).

Componentes principales	% mol mínimo	% mol máximo
Metano (CH ₄)	75	100
Etano (C ₂ H ₆)	0	10
Propano (C ₃ H ₈)	0	5
Butano (C ₄ H ₁₀)	0	2
Pentano e hidrocarburos pesados	0	0.5
Nitrógeno (N ₂) e inertes	0	3
Dióxido de carbono (CO ₂)	0	2 – 3
Gases diluyentes totales	0	4 – 5

Entre las tecnologías existentes para la captura del CO₂ se encuentran: la adsorción con materiales sólidos porosos, la separación criogénica, la separación con membranas y la absorción con aminas (Hussain *et al.*, 2010; Luis *et al.*, 2012; Mondal *et al.*, 2012; Yan *et al.*, 2019). Esta última, preferida por la mayoría de las plantas de tratamiento de gas natural; sin embargo, cuenta con la desventaja de tener un alto gasto energético a causa del restablecimiento de la amina, que puede llegar a emplear más del 30% de la energía de la planta para separar hasta el 90% mol del CO₂ contenido en una corriente del gas natural. En consecuencia, el precio por tonelada de CO₂ recuperado puede llegar a amplificarse entre un 50 y 90% (Bernardo *et al.*, 2009; Luis *et al.*, 2012; Gamez-Valero *et al.*, 2018) con costos operativos reportados que rondan entre los 40 y 150 dólares/ton CO₂ recuperado (Merkel *et al.*, 2010; Scholes *et al.*, 2010; Ramdim *et al.*, 2012). Ante esto, se buscan otras opciones como la tecnología de separación con membranas, principalmente

porque los polímeros se encuentran con mayor disponibilidad y son de fácil fabricación y con bajo costo de producción (Scholes *et al.*, 2010; Mondal *et al.*, 2012; Meshkat *et al.*, 2019). No obstante, el empleo de membranas tiene ciertas limitaciones como: la baja vida útil, un mínimo rendimiento en la selectividad y sobre todo el fenómeno de la plastificación o hinchazón en el polímero por la presencia del CO₂ principalmente. Esto, provoca el aumento del movimiento local de la cadena polimérica y con ello su incremento de volumen libre, permitiendo una difusión de la corriente de gas total a través de la membrana (Lozano *et al.*, 2011; Feng *et al.*, 2013; Clarizia *et al.*, 2018; Ibrahim *et al.*, 2018; Dai *et al.*, 2016).

2.2. Membranas

Las membranas son definidas como una barrera delgada colocada entre dos fases que permiten el libre tránsito de determinados componentes de una mezcla de gases, de un medio a otro, de forma selectiva y en presencia de una fuerza impulsora (figura 1). A nivel microscópico, el transporte de las moléculas individuales puede verse afectado por la convección o difusión inducida por un campo eléctrico o gradiente de concentración, de presión o temperatura. Es decir, la separación con membranas cuenta con un proceso en donde están presentes la transferencia de masa, calor y de momentum. Por otro lado, la composición de la membrana puede ser de forma homogénea o heterogénea; estado sólido o líquido; tener una carga positiva, negativa, neutral o bipolar; y mantener una forma simétrica o asimétrica. Mientras que su espesor, un factor también importante, puede variar desde tan solo 100 micras hasta unos varios milímetros (Datta *et al.*, 2006; Luis *et al.*, 2012; Mondal *et al.*, 2012 Purkait *et al.*, 2018; Nakao *et al.*, 2019).

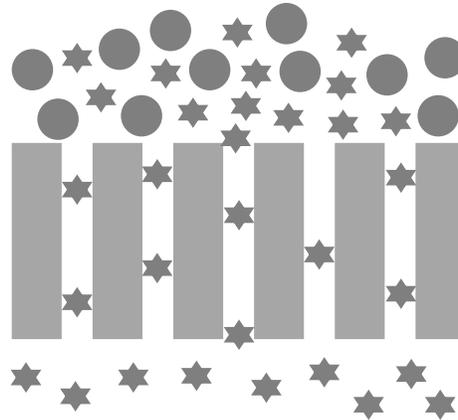


Figura 1. Esquema del proceso de separación por medio de membrana (Purkait *et al.*, 2018).

Su importancia a nivel industrial se puede reflejar en aplicaciones como los alimentos y bebidas; en procesos de desalación; en la industria médica para la purificación de fluidos corporales, antibióticos, etc.; y en el tratamiento de efluentes industriales. Entre sus ventajas, como resultado de su impacto técnico y comercial, se encuentran la calidad del producto, el aumento de la eficiencia energética, tener una operación simple, la no alteración química de los componentes y brindar oportunidades de mejora en la interacción con el medio ambiente (Palomeque-Santiago *et al.*, 2018; Purkait *et al.*, 2018; Ding, 2019).

2.3. Clasificación de las membranas

Las membranas pueden clasificarse de acuerdo con la naturaleza del material, el método de preparación, su estructura interna y el mecanismo de transporte de la materia a través de esta (Purkait *et al.*, 2018).

2.3.1. De acuerdo con la naturaleza del material

Es importante que antes de la síntesis de las membranas, se consideren las propiedades particulares de los materiales. En la figura 2 se muestra la clasificación de los materiales de acuerdo con su naturaleza (Purkait *et al.*, 2018).

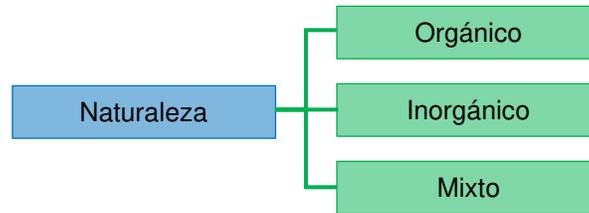


Figura 2. Clasificación de las membranas de acuerdo con la naturaleza del material (Fuente: Guizard, 2008).

Para los orgánicos, que tienen la característica de una resistencia limitada a la temperatura y de productos químicos, son usados principalmente para la fabricación de membranas comerciales destinadas a la microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa, separación de gases y pervaporación. Entre los más destacados se encuentran la celulosa, el polietileno, el poliéster, el policarbonato y el poliéter sulfona (Guizard, 2008; Mondal *et al.*, 2012).

En los inorgánicos, que son relativamente recientes, cuentan con propiedades intrínsecas que las vuelven más resistentes de forma mecánica, térmica y química, en comparación con las de naturaleza orgánica. Entre los materiales más relevantes se encuentran las de cerámicas refractarias (alúmina, zirconio y óxido de titanio), el vidrio (borosilicato), el de carbón y de metal (Guizard, 2008; Scholes *et al.*, 2010; Luis *et al.*, 2012).

Por otro lado, también se cuenta con la posibilidad de desarrollar membranas mixtas o híbridas (mezcla de orgánica e inorgánica) para adaptarlas a condiciones deseadas u obtener una estructura con determinado tamaño de poro.

2.3.2. De acuerdo con el método de preparación

En la figura 3 se muestran, de forma general, los distintos métodos con los que se pueden desarrollar las membranas. En esta clasificación, es relevante mencionar que los métodos tienden a diferir con respecto al material elegido, dado que, dependiendo de la técnica a usar se pueden obtener geometrías determinadas en la membrana, tales como planas, tubulares o de fibra hueca (Purkait *et al.*, 2018).

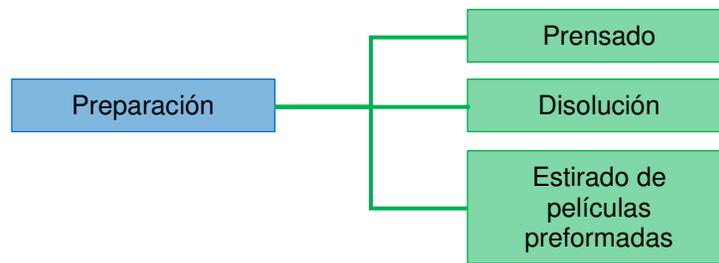


Figura 3. Clasificación de las membranas de acuerdo con su método de preparación (Fuente: Guizard, 2008).

El prensado, destinado a polvos de cerámica o de polímeros, tiene como fin obtener materiales porosos o películas soportadas. El de disolución emplea sustancias químicas para disolver materiales poliméricos y reestructurar las cadenas poliméricas durante el secado como, por ejemplo, las membranas densas. Por su parte, en el estirado de películas preformadas, dirigido particularmente a polímeros orgánicos, se hace la inversión de fases a partir de soluciones de polímeros o la polimerización interfacial de una capa sobre un soporte poroso (Guizard, 2008; Yan *et al.*, 2019).

Existen otros métodos que se pueden mencionar, como el método clásico de colado en el que se agregan capas sobre un soporte plano o tubular; y, más recientemente, el denominado sol-gel, el cual es el desarrollo de membranas inorgánicas con diámetros de poros más pequeños, como los mesoporos o microporos destinados para la ultrafiltración o nanofiltración, respectivamente (Scholes *et al.*, 2010).

2.3.3. De acuerdo con la estructura interna

Así como se mencionó que el método de preparación dependía del material, la estructura se encuentra en función del desarrollo de la membrana. En la figura 4 se muestran las estructuras más representativas de las membranas, divididas primeramente como simétricas y asimétricas debido a que son indiferentes a la característica de la porosidad o densidad, posteriormente estas se catalogan como homogéneas densas y heterogéneas porosas (Guizard, 2008; Abdedini *et al.*, 2010).

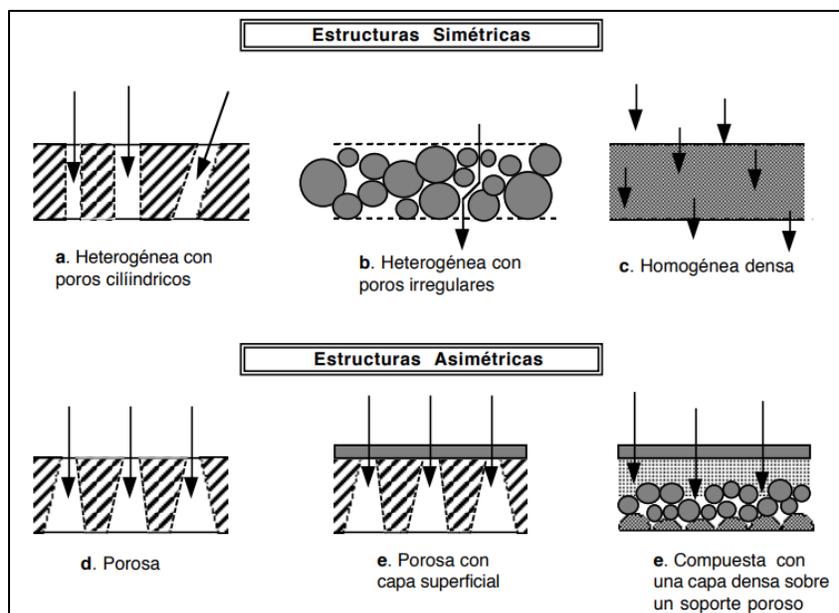


Figura 4. Representación esquemática de estructuras en membranas artificiales (Fuente: Guizard, 2008).

También, se mencionan membranas con estructura compuesta que pueden asociar varios materiales de composición, estructura y naturaleza diferentes, haciendo referencia a las membranas híbridas o mixtas.

Como clasificación adicional, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) divide a las membranas porosas en tres grupos: macroporos, mesoporos y microporos, con diámetros mayores de 50 nm, entre 2 y 50 nm, e inferior a 2 nm, respectivamente. La microfiltración usa membranas macroporosas; la ultrafiltración, las membranas mesoporosas; y la nanofiltración, las membranas microporosas (Guizard, 2008; Abdedini *et al.*, 2010; Abanades *et al.*, 2015).

2.3.4. De acuerdo con el mecanismo de transporte

El mecanismo de transporte indica la forma en que la masa se transporta través de la membrana y que se encuentra ligado a la estructura de esta misma. En la figura 5 se muestran los mecanismos de transporte más destacados como la convección, la solución-difusión, la convección-difusión y la difusión de superficies (Purkait *et al.*, 2018).

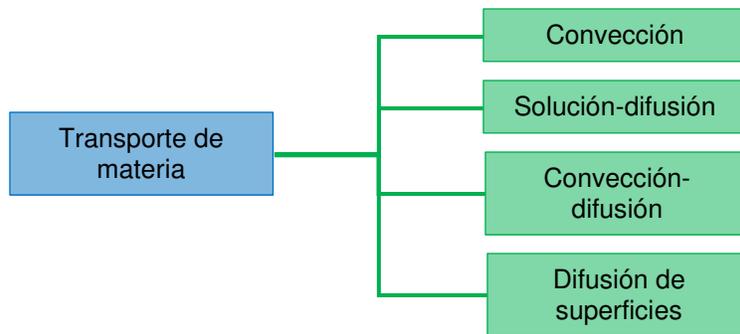


Figura 5. Clasificación de las membranas de acuerdo con el mecanismo de transporte (Fuente: Guizard, 2008).

El mecanismo de convección se encuentra presente en membranas macro y mesoporosas como resultado de un gradiente de concentración, presión o temperatura. El mecanismo de solución-difusión, característico de las membranas densas, es donde las moléculas del componente a separar son absorbidas en la superficie de la membrana por afinidad electrónica, siguiéndole inmediatamente una difusión a través de la matriz polimérica y finalizando con su liberación en el otro extremo de la membrana por desorción. Por último, los mecanismos mixtos, presentes en el caso de membranas microporosas como la convección-difusión en la separación de líquidos o de difusión de superficie en la separación de gases (Guizard, 2008; Abdedini *et al.*, 2010; Scholes *et al.*, 2010; Purkait *et al.*, 2018)

2.4. Membranas densas

Para separar el CO₂ en corrientes de gas constituidas en su mayoría por componentes ligeros (CH₄ o N₂) mediante membranas, es crítico que el material cuente con propiedades específicas como una estructura y configuración definida, como el de una fibra hueca, plana o densa, ya que esto permite a las membranas ser estables y duraderas. Asimismo, su rendimiento, que puede influir en la economía del proceso, es representado por la permeabilidad y selectividad, características definidas como la velocidad de penetración de un componente a través de la membrana cuya unidad es el Barrer y la capacidad para separar un componente de una corriente de gases dada por la relación entre permeabilidades

de ambos componentes, respectivamente (Bernardo *et al.*, 2009; Luis *et al.*, 2012; Abanades *et al.*, 2015).

Comercialmente, las industrias emplean membranas a base de polímeros orgánicos densos (no porosos) o vítreos como las poliimidas y los acetatos de celulosa (Siagian *et al.*, 2019). Las poliimidas son los materiales más estudiados en la separación de gases por contar con excelentes propiedades térmicas, químicas y mecánicas, tienen la relativa facilidad de prepararse en distintas estructuras químicas rígidas y poseer un alto volumen fraccional. El volumen libre puede adaptarse controlando el grado de reordenamiento y flexibilidad de la cadena original. Por otro lado, los acetatos de celulosa cuentan con alta solubilidad con respecto al CO₂ y el H₂S, sin embargo, ambos materiales comparten el problema del fenómeno de la plastificación (hinchazón en el polímero provocado por la alta presión parcial del CO₂). La consecuencia de este fenómeno es el aumento de movimiento local de la cadena polimérica y, por tanto, un incremento del volumen libre que culmina con una permeabilidad total de la corriente de gas a través de la membrana. Por ello, mantener la selectividad con mayor cantidad de alimentación de gas natural, implica sacrificar la permeabilidad, el rendimiento y la vida útil en un plazo de tiempo largo (Bernardo *et al.*, 2009; Bernardo *et al.*, 2010; Mondal *et al.*, 2012; Fam *et al.*, 2017).

Ante tal obstáculo, se determinó que para reducir esta hinchazón era necesario la reacción por reticulación o copolimerización, es decir, la creación de una red tridimensional constituida por la unión de distintas cadenas poliméricas homogéneas o macromoleculares de monómeros de naturaleza distintas, respectivamente (Siagian *et al.*, 2019). En ambas, se considera la inclusión de grupos polares fuertes como los ácidos carboxílicos (-COOH) (Abdulhamid *et al.*, 2019), el óxido de etileno (EO), y la combinación con otros materiales o aditivos entre los que se encuentran metales, zeolitas, nanotubos de carbono, líquidos iónicos, etc. Además, con la introducción de distintos mecanismos de transporte y desarrollo de nuevos materiales, se puede aumentar el rendimiento de la membrana (Luis *et al.*, 2012; Adewole *et al.*, 2013; Feng *et al.*, 2013; Clarizia *et al.*, 2018; Meshkat *et al.*, 2019).

En el caso de los copolímeros, que son polímeros con estructuras químicas compuestas por bloques segmentados, presentan la oportunidad de mejorar la separación del CO₂ al poder incluir materiales como el polióxido de tetrametileno (PTMO) y el óxido de polietileno (PEO). Ambos con interacción cuadrupolo-dipolo entre las moléculas de CO₂ y los segmentos de óxido de etileno que separan cada par de átomos de carbono, resultando así en una selectividad por solubilidad de CO₂/gas ligero. Por otro lado, la estructura por segmentos en los copolímeros les permite mantener una propiedad mecánica con alta resistencia a las presiones de alimentación. Por ejemplo, las membranas densas en forma de películas hechas de PEBAX® que contienen 57% en peso de PEO, son robustas a presiones de hasta 15 atm (Lin *et al.*, 2005; Bernardo *et al.*, 2009; Zhao *et al.*, 2016; Ghadimi *et al.*, 2019).

2.5. Permeabilidad y mecanismo de transporte en membranas densas

De forma inicial, se hace una diferencia de la permeación y la permeabilidad. La permeación se define como el transporte de gas a través de una membrana teniendo en cuenta su grosor, y es empleada generalmente en análisis de aplicación industrial y evaluación económica. En otras palabras, la permeación es el flujo normalizado de la presión a través de una membrana. Su unidad es el GPU (*gas permeation unit*) y que en el Sistema Internacional su equivalencia es de $10^{-6} \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$. En el caso de la permeabilidad, esta es una propiedad de permeación intrínseca del gas a través de la membrana y facilita la comparación de materiales para separar gases. Su unidad es el Barrer y en el Sistema Internacional su equivalencia es de $10^{-10} \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$ (McDanel *et al.*, 2015; Drioli y Giorno, 2016; Tomé y Marrucho, 2016).

El mecanismo de transporte de membranas densas está determinado por el mecanismo de solución-difusión, donde la fuerza motriz es la diferencia de concentración. De acuerdo con este mecanismo, la permeación de un gas se lleva a cabo en tres distintos pasos (figura 6): (1) inicialmente, las moléculas de gas son absorbidas en la superficie de la membrana en el lado de alta presión o alimentación; (2) posteriormente, se difunden a través de la matriz polimérica entre

el espacio que existe en las cadenas poliméricas o volumen libre; y (3) finalmente, las moléculas son liberadas en el lado de baja presión, y a esto se le conoce como gas permeado (Abedini *et al.*, 2010; Favvas *et al.*, 2018; Ding, 2019).



Figura 6. Pasos en los que se lleva a cabo la permeación de los gases en una membrana densa y es determinado bajo el modelo de solución-difusión (Fuente: Favvas *et al.*, 2018).

El modelo de solución-difusión permite calcular la permeabilidad mediante la siguiente ecuación:

$$\mathcal{P} = D * S \quad (1)$$

Donde \mathcal{P} es la permeabilidad, D es el coeficiente de difusión definido como un parámetro de transporte que mide la movilidad de las moléculas a través de las cadenas poliméricas que están en función de su flexibilidad, y S el coeficiente de solubilidad definido como un parámetro termodinámico que proporciona información sobre la absorción de las membranas (Lin *et al.*, 2014).

Por otro lado, las membranas densas son identificadas también como membranas selectivas inversas debido que muestran una preferencia en separar moléculas grandes, las cuales son absorbidas en vez de las pequeñas. Sin embargo, cuando incrementa la rigidez en las cadenas poliméricas, la movilidad molecular se reduce, es entonces que se habla de una disminución del volumen libre ocasionado por la cristalización del polímero, y es reflejado en un débil tamizado del gas penetrante. Con esto, es preferente el desarrollo de materiales densos y amorfos debido a que la conformación de las cadenas poliméricas se vuelve insignificante, volviendo al coeficiente D como constante y brindando la oportunidad de mejorar la selectividad por medio del coeficiente S con la adición de nuevos materiales o sustancias (Lin *et al.*, 2005; Car *et al.*, 2008; Bernardo *et al.*,

2009; Luis *et al.*, 2012; Feng *et al.*, 2013; Favvas *et al.*, 2018; Clarizia *et al.*, 2018; Meshkat *et al.*, 2019).

2.6. Membranas de poliéter amida en bloque

La poliéter amida en bloque es un material polimérico perteneciente a la categoría de elastómeros termoplásticos (TPE-A). De forma comercial recibe el nombre de PEBA[®] y es estudiado ampliamente para separar y capturar el CO₂ de corrientes con gases ligeros. Su estructura química es la de un copolímero (figura 7) que comprende segmentos de PA y PE. La primera denominada bloque duro, la cual está hecha de poliamida alifática, como por ejemplo el Nylon-6 o Nylon-12, que brinda resistencia mecánica e inhibe la cristalización del otro segmento llamado bloque suave, este último constituido de poliéter amorfo o flexible, como por ejemplo el PEO o el PTMO, que permite movilidad a través de su estructura y la permeación del gas (Maciel-Cerda, 2016; Kardani *et al.*, 2018; Pazani *et al.*, 2020).

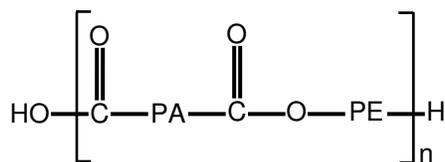


Figura 7. Estructura química de la PEBA[®] (Fuente: Car *et al.*, 2008; Feng *et al.*, 2013).

Ambos bloques proporcionan al material propiedades y características elásticas, térmicas, mecánicas, hidrofóbicas, estabilidad dimensional, resistencia al desgaste y resistencia a sustancias corrosivas. La temperatura de transición vítrea (T_g) de todos los copolímeros de esta marca comercial varía entre -53 y -77 °C, lo que significa que, a temperatura ambiente, se comportará como un polímero amorfo. Debido a las interacciones cuadrupolo-dipolo que existen entre la molécula del CO₂ y el bloque suave, se puede permitir una mejora en la selectividad mediante la inclusión de agentes externos como: el soporte con nanotubos de carbono, zeolitas, sílice, la adición de aditivos químicos o el mezclado con otros polímeros (Lin *et al.*, 2005; Car *et al.*, 2008; Feng *et al.*, 2013; Clarizia *et al.*, 2018; Meshkat *et al.*, 2019).

Un detalle importante de la PEBAX® es su morfología, dependiendo del tipo de metodología aplicada para desarrollar membranas, puede ser densa con un método de disolución o porosa en el caso de una inversión de fase. Pero enfocándose en el caso de una membrana densa, que le da una apariencia amorfa, la permeabilidad puede ser determinada por medio del mecanismo de solución-difusión. Asimismo, la permeabilidad puede ser determinada en función de la temperatura debido a que es una característica de este tipo de material y puede ser calculada por medio de la ecuación 2 o también llamada expresión de Arrhenius.

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_0 \exp \frac{E_p}{\mathcal{R}T} \quad (2)$$

Donde \mathcal{P} es la permeabilidad, \mathcal{P}_0 es el factor preexponencial, E_p es la energía de activación aparente para la permeación, \mathcal{R} es la constante universal de los gases, y T la temperatura del sistema. En términos de la energía de activación, los componentes con mayor energía (ejemplo: $N_2 > CH_4 > O_2 > H_2 \sim He > CO_2$) son los menos permeables y la temperatura no tendrá influencia sobre ellos. Por otra parte, un gran volumen libre en las membranas, brindan una disminución en las energías de activación para la permeabilidad de los componentes gaseosos. Es decir, en componentes con menor E_p (como el CO_2), tendrán una mayor permeabilidad a través de membranas poliméricas (amorfas) con alto volumen libre (Lin *et al.*, 2001; Feng *et al.*, 2013; Clarizia *et al.*, 2018).

En el caso particular de la PEBAX® 2533, este es un elastómero termoplástico que consta de 84% en peso de polióxido de tetrametileno (PTMO) y 12% en peso de poliamida (PA12), lo que lo vuelve en gran parte amorfa por el porcentaje en peso del PTMO. Por su estructura química, en la figura 8 se muestra a x representando el bloque duro y y el bloque suave (Liu *et al.*, 2004; Clarizia *et al.*, 2018; Zhao *et al.*, 2016).

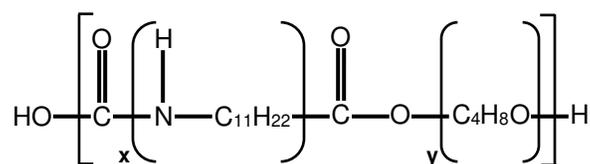


Figura 8. Estructura química de la PEBAX® 2533 (Fuente: Clarizia *et al.*, 2018).

2.7. Efecto de solventes en el desarrollo de membranas de poliéter amida en bloque

El estudio de solventes usados en polímeros para el desarrollo de membranas sugiere la incorporación de óxidos de etileno en la matriz polimérica que ayudan a mejorar la absorción del CO₂ y, en consecuencia, su selectividad en mezclas de gas ligero. No obstante, dependiendo del contenido en óxido de etileno en un polímero, puede volverse más hidrofóbico y poseer distintas propiedades de solubilidad. En el caso de la PEBAX®, su contenido de segmentos suaves lo vuelven soluble en alcoholes como etanol, n-butanol, 1-butanol, propanol y ciclohexanol; o en mezclas binarias de alcoholes como propanol/n-butanol y etanol/agua; y también de ácidos como el fórmico (Liu *et al.*, 2004; Lin *et al.*, 2005; Clarizia *et al.*, 2018).

No obstante, una forma de saber si el copolímero es soluble es por medio del parámetro de Hansen de solubilidad que relaciona los términos dispersivos (fuerza de van der Waals), polar (momento dipolar) y por puente de hidrógeno. Si el valor del parámetro de Hansen de un polímero es menor al de un solvente líquido, este último podrá disolverlo. Además, cuando se lleva a cabo la elaboración de membranas poliméricas, si el solvente tiene un valor entre 20 y 25 MPa^{0.5}, se estiman valores máximos de absorción y selectividad respecto al CO₂ (Lin *et al.*, 2005). Pero existen aspectos negativos que pueden presentarse durante y después de realizada la disolución, desde el tiempo requerido para disolver el polímero hasta la tendencia de gelificación de la mezcla, así que no cualquier solvente con valor alto del parámetro de Hansen puede ser empleado. En la tabla 3 se muestra un listado de solventes capaces de disolver la PEBAX® con base al parámetro de Hansen y con mención de su punto de ebullición.

Tabla 3. Parámetro de Hansen de solubilidad y punto de ebullición de solventes
(Fuente: Lin *et al.*, 2005; UTN, 2009).

Solvente	Parámetro de Hansen (MPa^{0.5})	Punto de ebullición (°C)
Agua	48	100
Etano/agua (70/30 % en peso)	33	78.5
Metanol	29.6	64.7
Etanol	26.5	78.4
Propanol	24.5	97
Isopropanol	23.5	82.5
1-butanol	23.1	117.7
2-butanol	22.2	99

Lo importante en la selección del solvente para la elaboración de membranas con PEBA^X®, es la afinidad del copolímero, el método de preparación y ausencia de residuos al secar, debido a que estos factores influyen en la permeabilidad y estructura química de la membrana. Por ejemplo, en la literatura se tiene registrado una variación en la permeabilidad entre 60 y 120 Barrer por el tipo de solvente y método de preparación aplicado. Además, solventes con punto de ebullición alto, tienden a reorganizar la cadena polimérica por su lenta evaporación en la formación de la membrana. Tal es el caso del efecto plantilla, en el que las moléculas de un solvente inducen la movilidad de los bloques del copolímero modificando la estructura a una forma más cristalina, aumentando así su temperatura de transición vítrea. Este efecto es más significativo en copolímeros constituidos en su mayoría por el bloque duro, lo que les brinda una mayor selectividad, pero con disminución en la permeabilidad (Car *et al.*, 2008; Clarizia *et al.*, 2018; Kardani *et al.*, 2018).

2.8. Líquido iónico

Los líquidos iónicos (LI) son sales orgánicas que cuentan con características significativas como un punto de fusión por debajo de los 100 °C, una presión de vapor cercana a cero, lo que se traduce en una baja volatilización en comparación de disolventes orgánicos usados en procesos químicos, y una baja inflamabilidad. Se encuentran constituidos principalmente por un catión orgánico y un anión inorgánico u orgánico. Además, sus propiedades como hidrofobicidad, viscosidad, solubilidad, etc. se encuentran sujetas en función del grupo sustituyente unido al

cación o anión combinados (Luis *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2014; Gomez-Coma *et al.*, 2014; Gomez-Coma *et al.*, 2016a). En la figura 9 se muestran ejemplos de cationes como el ion imidazolio, el amonio y el piridinio, y de aniones como el ion cloruro, el nitrato, el tetrafluoroborato y el acetato (Lozano *et al.*, 2011; Muhammad *et al.*, 2012; Zeng *et al.*, 2017; Panda *et al.*, 2018).

Otro aspecto que resalta es el relacionado con su estabilidad a altas temperaturas (300 °C), debido a que no son tan volátiles, los usuarios tienen una exposición reducida a sus emisiones, lo que da a lugar a que estos compuestos químicos sean denominados como verdes. Asimismo, dependiendo de la naturaleza de sus iones, los LIs pueden ser menos tóxicos. Por ejemplo, el caso de aquellos que se encuentran basados en colina y aminoácidos (L-alanina, DL-leucina y glicina) han demostrado tener resultados de baja toxicidad en términos de EC₅₀, definido como la concentración efectiva de LI que causa un efecto inhibitor del 50%, y son catalogados como biodegradables (Tao *et al.*, 2013; Gomez-Coma *et al.*, 2016b; Rodríguez-Heredia, 2016; Zhang *et al.*, 2019; Mena *et al.*, 2020).

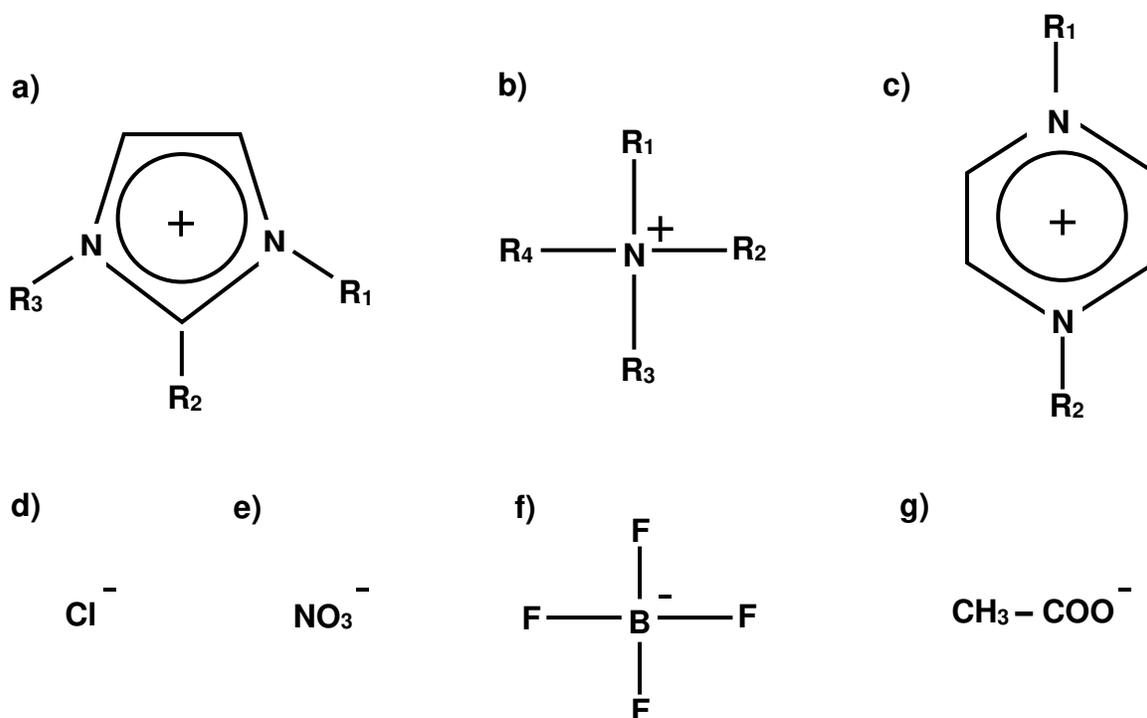


Figura 9. Ejemplos de cationes que integran al líquido iónico a) imidazolio, b) amonio, c) piridinio, y de aniones d) cloruro, e) nitrato, f) tetrafluoroborato y g) acetato (Fuente: Lozano *et al.*, 2011).

El butanoato de colina ($[\text{Ch}^+][\text{But}^-]$) es un LI cuya estructura se encuentra representada en la figura 10. La estructura está conformada por un catión que incluye nitrógeno cargado positivamente y un grupo hidroxilo, mientras que el anión se conforma principalmente por oxígeno cargado negativamente (Rodríguez-Heredia, 2016; Lorenzana-Licea, 2019; Tovar-Rubiano *et al.*, 2019).

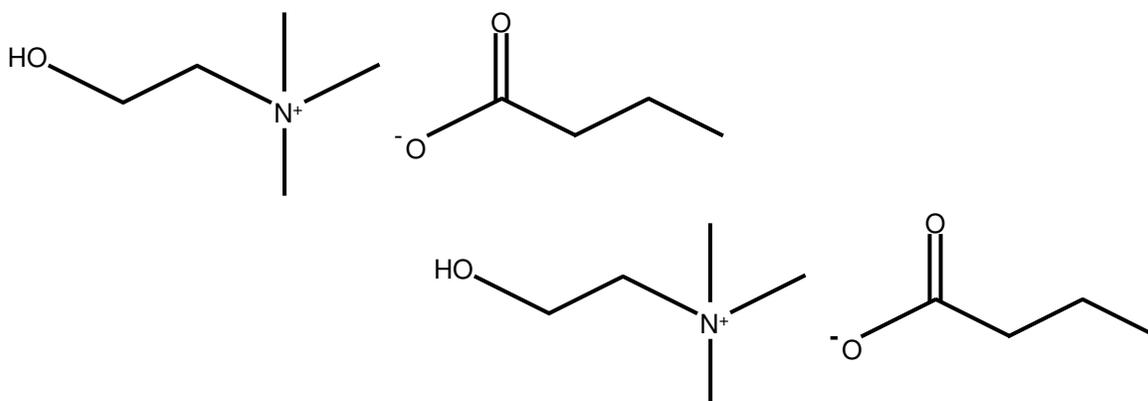


Figura 10. Estructura química del $[\text{Ch}^+][\text{But}^-]$ conformado por iones (Fuente: Rodríguez-Heredia, 2016; Lorenzana-Licea, 2019).

2.9. Captura del dióxido de carbono por líquidos iónicos

Dada su composición química en iones, la captura del CO_2 con líquidos iónicos es posible por la formación de interacciones no covalentes, tales como las dipolo-dipolo o los puentes de hidrógeno. Por ejemplo, en la figura 11 se muestra la interacción entre una molécula de CO_2 y el triflato de n-(3-aminopropil)-metilimidazolio y, como se puede observar en la secuencia, se conforma por un zwitterión o ion dipolar que se define como un compuesto químico eléctricamente neutro con cargas formales positivas y negativas sobre átomos diferentes. El zwitterión ($\text{CO}_2^- - \text{NH}_2^+ -$) es formado por el enlace CN en el primer paso, seguido de la transferencia de un hidrógeno del complejo zwitterión a otra amina y, por último, se conforman los iones de amonio y carbamato (Gomez-Coma *et al.*, 2014; Gomez-Coma *et al.*, 2016a; Maciel-Cerda, 2016; Klemm *et al.*, 2020).

La introducción de un LI puede conllevar a un cambio estructural en la molécula no polar del CO_2 a una polar, como lo mostrado en la figura 11, logrando con ello la absorción (Wang *et al.*, 2014; Zeng *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2019).

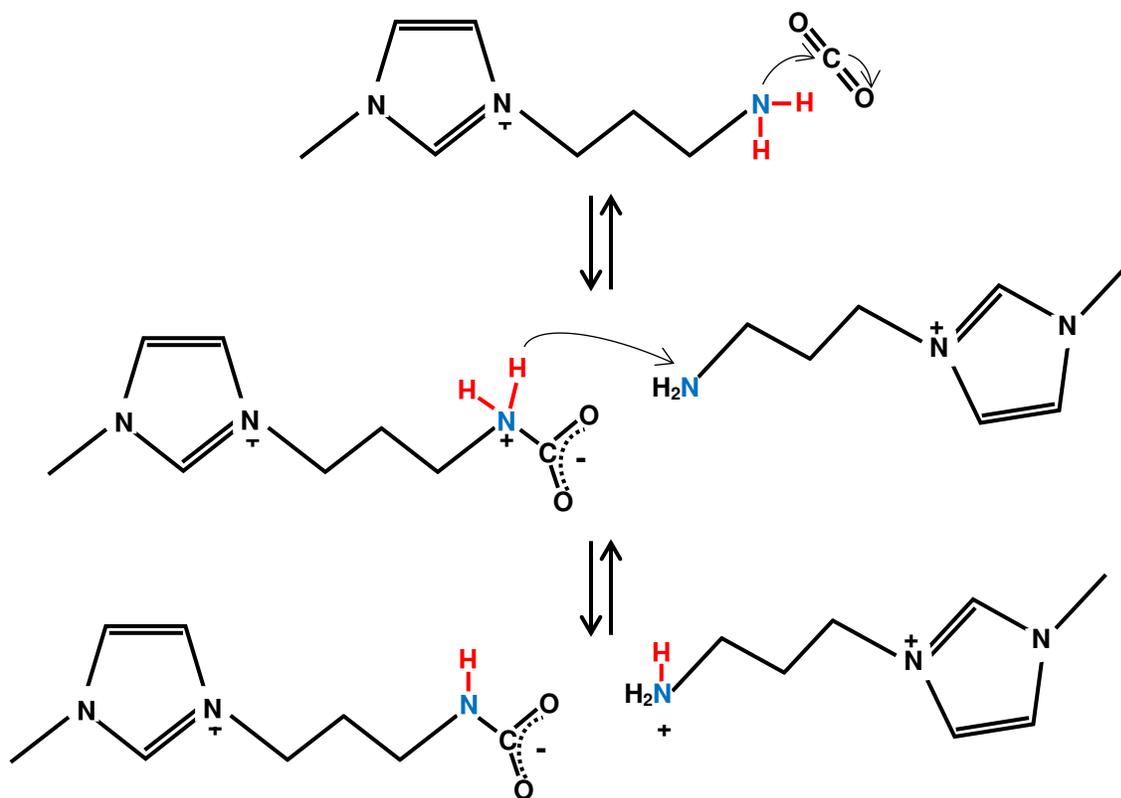


Figura 11. Vista esquemática de interacciones entre una molécula de CO₂ y el triflato de n-(3-aminopropil)-metil-imidazolio (Fuente: Klemm *et al.*, 2020).

Otro ejemplo, de esta interacción molecular, es la mostrada en la figura 12 donde se propone el mecanismo de absorción física entre moléculas de CO₂ y el LI denominado como hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim⁺][PF₆⁻]) en la que se puede apreciar el cambio de estructura del CO₂ debido a la formación de interacciones C–H - - - F y atracciones parciales entre el carbono y el fósforo (Dong *et al.* 2014).

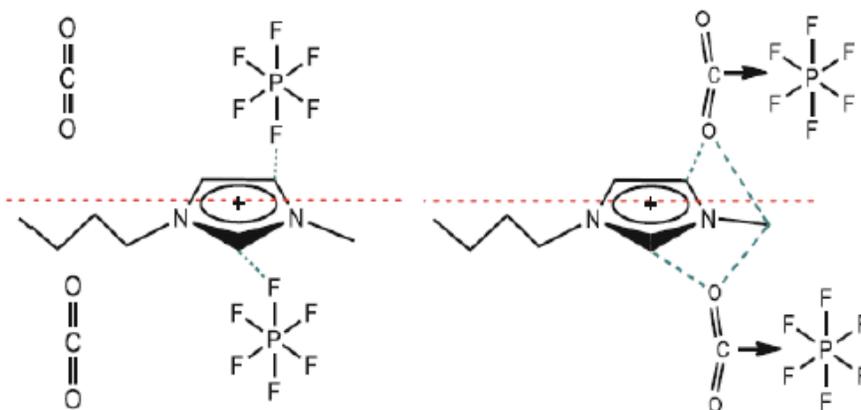


Figura 12. Propuesta de mecanismo de absorción física entre moléculas de CO₂ y [Bmim⁺][PF₆⁻] con interacciones C-H - - - F (líneas verdes punteadas) y atracciones parciales entre el carbono y el fósforo para una mejor absorción (Fuente: Dong *et al.*, 2014).

Lo anterior demuestra que la selectividad respecto al CO₂ puede ser mejorada en una membrana densa a través del mezclado del polímero y un LI. Sin embargo, un exceso de LI puede permitir la formación de macrofases o islas en la matriz polimérica, así como en la superficie de la membrana compuesta, lo que conllevaría a la disminución de la permeabilidad por interrupción en las potenciales interacciones entre las moléculas del CO₂ con el bloque suave del copolímero. Por otra parte, el uso mínimo de concentración del LI en mezclas con polímeros presenta un mecanismo de transporte de permeabilidad (solución-difusión) sin una mejora sustancial (Scholes *et al.*, 2010; Feng *et al.*, 2013; Tan *et al.*, 2014; Maciel-Cerda, 2016).

En la tabla 4 se muestran los valores de energía de Gibbs (ΔG), obtenidos por cálculos de química computacional, para el proceso de formación de complejos entre diversos LIs derivados de colina y aminoácidos o ácidos carboxílicos con CO₂ (Román-Montalvo, 2019).

Tabla 4. Energías de formación de los complejos LI-CO₂ calculados a 298.15 K con el nivel de cálculo PBE-D3/6-311++G** (Fuente: Román-Montalvo, 2019).

Complejo	ΔG (kcal/mol)
[Ch ⁺][Gly ⁻]-CO ₂	2.01
[Ch ⁺][EtCO ₂ ⁻]-CO ₂	2.51
[Ch ⁺][Leu ⁻]-CO ₂	2.69
[Ch ⁺][But ⁻]-CO ₂	2.90
[Ch ⁺][Ala ⁻]-CO ₂	3.15
[Ch ⁺][Sal ⁻]-CO ₂	4.16

Los valores cercanos al equilibrio de la energía de Gibbs indican que existe solubilidad del CO₂ en los líquidos iónicos (Wang *et al.*, 2014). Además, se descarta el uso de energía adicional externa para conseguir la absorción y posterior separación del CO₂ del LI. En resumen, todos los líquidos iónicos mencionados en la tabla 4 son adecuados para desarrollar membranas compuestas y separar el CO₂ en corrientes de mezcla de gas.

Por último, la presencia de agua, en corrientes de mezcla de gas, puede provocar definitivamente una disminución en la selectividad de membranas compuestas, debido a la formación de ácido carbónico y de iones hidratos que dificultan la solubilidad del CO₂ en medio de la matriz polimérica. Una solución es la propuesta de usar un deshumidificador y desempañador para la captura de líquidos antes del contacto con la membrana compuesta (Lin *et al.*, 2005; Lozano *et al.*, 2011; Yan *et al.*, 2019).

2.10. Transporte facilitado en membranas densas con líquido iónico para separar el dióxido de carbono

Recientemente, se ha reportado que membranas compuestas desarrolladas a partir de material polimérico denso y LI han logrado alcanzar altas permeabilidades sin sacrificar el aspecto de la selectividad, o viceversa, para separar el CO₂ de corrientes de gas ligero. Con esta característica, este tipo de membranas se les puede ubicar en una categoría donde el transporte de moléculas tiene mayor facilidad de movimiento, debido a que se incorpora en su matriz polimérica un

reactivo que actúa como portador; por ejemplo, un polímero que contiene aminas (Tong y Ho, 2017; Xie *et al.*, 2019; Klemm, *et al.*, 2020).

Las membranas con transporte facilitado o *FTM* (por sus siglas en inglés) consisten que el reactivo introducido en el polímero, identificado como portador, tiene una reacción reversible con la molécula del CO₂ para formar un complejo y, debido a la diferencia de concentración, transportará a la molécula por toda la membrana hasta el lado del permeado, donde finalmente el CO₂ quedará liberado por la baja presión y el portador regenerado. Lo cual hace de este proceso similar al mecanismo de solución-difusión, propio de las membranas densas, pero mejorado. Un punto importante en el transporte facilitado es que su operación se lleva a cabo cuando la concentración del portador (LI o sustancia química) es similar a la concentración de CO₂ a permear en la corriente de gas con la mezcla. En el caso de una baja concentración de CO₂, el resultado es una mejora en el mecanismo de transporte. En cambio, con una alta concentración, el portador puede verse saturado y provocar una disminución en la permeabilidad y selectividad del CO₂, dejando al mecanismo de solución-difusión como dominante. Con esto mencionado, puede existir una potencial aplicación en corrientes de gases de combustión o gas natural, donde las concentraciones de CO₂ sean bajas (McDanel *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2019; Klemm, *et al.*, 2020).

En la figura 13 se muestra los distintos tipos de portadores que se pueden presentar en la membrana polimérica densa, como el fijo, el móvil y el combinado.

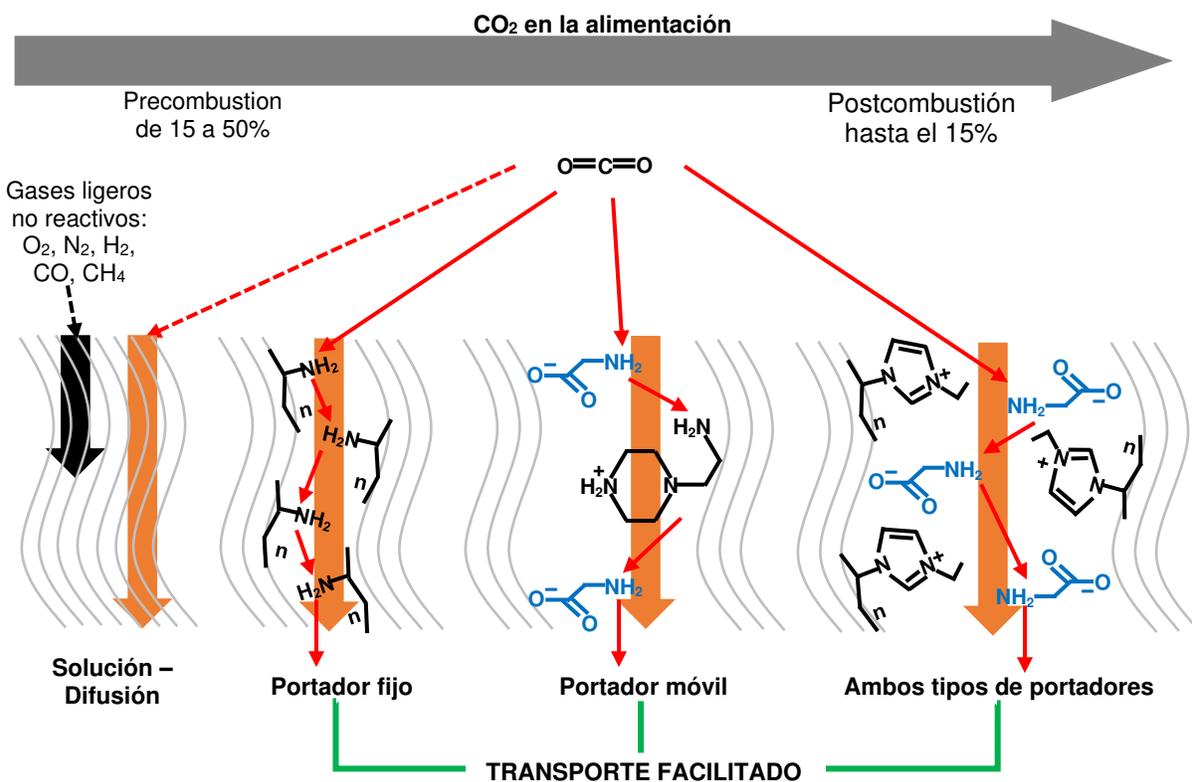


Figura 13. Tipos de transporte facilitado en las membranas compuestas con sustancias químicas afines al CO₂ (Fuente: Xie *et al.*, 2019; Klemm *et al.*, 2020).

En el portador fijo, los grupos funcionales se encuentran anclados a las paredes de las cadenas poliméricas, lo que le proporciona una mejor integridad estructural en comparación con el tipo móvil. En cambio, el portador móvil brinda una mayor movilidad de CO₂, pero con la desventaja de tener una difusión lenta del CO₂ por la alta viscosidad que puede presentar el LI o sustancia química. En el caso del tipo combinado, no se tiene registro del uso específico de LIs, pero sí el empleo de polialilamina, como portador fijo, y sales de aminas sólidas, como portador móvil, en membranas compuestas en plantas piloto (Klemm *et al.*, 2020).

2.11. Modelo de transferencia de masa (leyes de Fick)

Respecto a este tema, de forma previa, se hace una distinción breve entre lo que es el movimiento de masas de un fluido (o flujo de fluidos) y la transferencia de masa. En el primero se presenta en niveles macroscópicos en el cual un fluido se

transporta de un punto a otro. En cambio, la transferencia de masa es catalogada como un fenómeno de transporte que estudia el movimiento molecular de especies químicas presentes en regiones de diferente composición, donde el desplazamiento es de una región con alta concentración hacia una de baja concentración. La diferencia de concentraciones es la fuerza impulsora primaria que busca, como los demás fenómenos de transporte (momentum y calor), el de establecer un equilibrio (Çengel *et al.*, 2011; Fernández-Moreno *et al.*, 2013).

Cuando ocurre la transferencia de masa, ya sea en fase líquida, gas o sólida, está presente una redistribución de las moléculas mediante flujos, al cual se le denomina difusión. La difusión es identificada como una medida de rapidez con la que se dispersa un determinado componente en el medio. Por ejemplo, en la figura 14 se muestra una cámara, dividida por una pared, en el que contiene una mezcla de nitrógeno (N_2) y oxígeno (O_2) en el lado derecho, mientras que en el lado izquierdo únicamente cuenta con N_2 . Al retirar la pared habrá un flujo neto por parte del N_2 hacia la derecha, al mismo tiempo que el O_2 fluirá hacia la izquierda, esto como consecuencia de la baja concentración de los componentes con respecto a la otra cámara. Finalmente, después de transcurrido un determinado tiempo, se tendrá una mezcla homogénea en toda la cámara (Çengel *et al.*, 2011; Fernández-Moreno *et al.*, 2013).

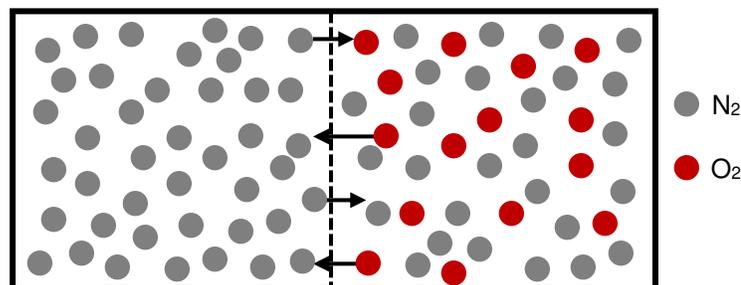


Figura 14. Ejemplo de transferencia de masa donde hay difusión del N_2 hacia la derecha y del O_2 hacia la izquierda (Fuente: Çengel *et al.*, 2011).

Debido a la complejidad que presenta la transferencia de masa, realizar una predicción precisa del comportamiento de la concentración resulta complicado. Es por lo que se proponen modelos matemáticos para interpretar la información experimental y simular para aproximarse lo más cerca de la realidad. De los

modelos existentes el que más destaca es el relacionado con las leyes de Fick, las cuales describen que la razón de difusión de una especie química en el espacio de una mezcla gaseosa (o de solución líquida o sólida) es proporcional al gradiente de concentración de esa especie en ese lugar (Çengel *et al.*, 2011; Arias *et al.*, 2017). Con esta definición de flujo difusivo, la primera ley de Fick (considerando un estado estacionario) puede expresarse como:

Flujo de masa = Constante de proporcionalidad × Gradiente de concentración

A lo que hace a la primera ley de Fick capaz de interpretarse matemáticamente de muchas maneras. Una de ellas es en términos de fracción molar tomando en cuenta la difusión de una especie A en una mezcla binaria en reposo de las especies A y B, en una dirección x (Ding, 2019). La ecuación 3 es representada bajo este concepto.

$$J_A = \frac{\dot{N}_A}{A} = -CD_{AB} \frac{d(C_A/C)}{dx} \quad \left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right) \quad (3)$$

Donde J_A es la densidad de flujo molar de la especie A en la dirección (x). \dot{N}_A es el flujo molar, A es el área activa de la membrana, C la concentración y D_{AB} es la difusión de A en B. No obstante, en el caso donde la concentración se considere constante (por soluciones sólidas o líquidas diluidas), la ecuación 3 se puede simplificar en la ecuación 4.

$$J_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} \quad (4)$$

Combinando la ecuación 4 con la ley de la conservación de especies (ecuación 5), para la especie A, se puede obtener la segunda ley de Fick (ecuación 6) que predice la forma en que la difusión afecta a la concentración en un estado transitorio (Ospina *et al.*, 2009). Para su resolución se recomienda recurrir a métodos analíticos y numéricos y, en el caso de un medio de difusión irregular, se pueden determinar parámetros implícitos en el coeficiente de difusividad (Ullauri, 2010).

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot J_A = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(-D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) = 0 \quad \text{o bien} \quad \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (6)$$

2.12. Modelado del mecanismo de solución-difusión

De acuerdo con lo descrito por Favvas *et al.* (2018) en función de cómo esté conformada estructuralmente la membrana densa, pueden definirse tres distintos sistemas en relación con la difusión y la concentración:

- En polímeros amorfos (donde el fenómeno del hinchamiento es bajo), el efecto de cómo se encuentran conformadas las cadenas poliméricas es tan insignificante que la difusión del gas es considerada como constante.
- En polímeros elastómeros donde ingresan moléculas de mayor tamaño y provocan el fenómeno de la plastificación a gran velocidad, la difusión depende de la concentración del gas permeado.
- En polímeros cristalinos de cadenas poliméricas más rígidas, la plastificación suele ser más lenta y, por tanto, la difusión se encuentra en función tanto de la concentración del gas permeado como del tiempo.

Ante estos escenarios, el modelo matemático adecuado para caracterizar y valorizar el rendimiento de membranas densas, para la separación del CO₂ de una corriente de mezcla de gas, es la relacionada con la segunda ley de Fick sobre difusividad representada por la ecuación 7 (Solís-Jácome, 2020).

$$\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 C_{CO_2}}{\partial x^2} \quad (7)$$

En este caso particular, el coeficiente de difusión es considerado como efectivo (D_{eff}) al tener implícitos parámetros relacionados con la inclusión de una

sustancia química como líquidos iónicos en la matriz polimérica, por lo que fue necesario plantear, posteriormente, un método de estimación paramétrica.

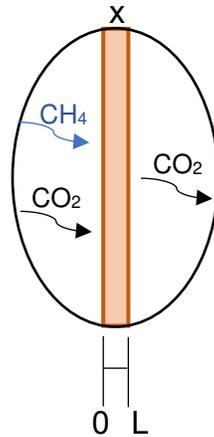


Figura 15. Mecanismo de transporte del CO₂ través de la membrana compuesta (Fuente: Propia).

Tomando la figura 15 como representación del sistema por el cual el CO₂ atraviesa la membrana, las condiciones a las que se encuentra sujeta son las siguientes.

Condición inicial:

$$C_{\text{CO}_2}(t = 0) = 0 \quad \text{en} \quad 0 < x < L \quad (8)$$

Condiciones frontera:

$$\text{En } x = 0 \quad \text{con} \quad C_{\text{CO}_2} = S_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} \quad \text{para} \quad t > 0 \quad (9)$$

$$\text{En } x = L \quad \text{con} \quad \frac{dC_{\text{CO}_2}}{dx} = 0 \quad \text{para} \quad t > 0 \quad (10)$$

En un tiempo 0, se asume que no hay concentración de CO₂ en toda la membrana. En el caso de la frontera izquierda, donde entran en contacto el CO₂ del gas de mezcla y la superficie de la membrana, se considera la presencia de un coeficiente de solubilidad (S_{CO_2}) que permite la absorción del CO₂ y cuya concentración se encuentra en equilibrio (Kim y Hong, 2000; Minelli *et al.*, 2013;

Tomé y Marrucho, 2015). Mientras tanto, en la frontera derecha se asume que la concentración se estabiliza durante su tránsito a través de la membrana para alcanzar un valor finito. El parámetro L representa el grosor de la membrana.

Tanto la difusión molecular como la solubilidad pueden determinarse a partir de datos experimentales de las evaluaciones de permeabilidad de membranas compuestas, mientras que los parámetros que conforman la difusión efectiva se estiman mediante un ajuste paramétrico.

2.13. Estimación paramétrica sobre modelados

Cuando se lleva a cabo un modelado para simular eventos discretos, suele ocurrir que en la mayoría de los casos se recopilan datos experimentales para asociarlos con base en un sistema que se esté considerando como, por ejemplo, el de la difusión o la convención. A menudo es deseable que, al construir el modelo, este sea sencillo para su análisis matemático, pero sin dejar de ser consistente con los datos obtenidos. Es normal que al empezar se ocupen modelos paramétricos comunes como la distribución exponencial, para posteriormente aplicar una técnica de estimación puntual y definir parámetros con valores razonables y, finalmente, realizar una prueba de calidad en la que se muestre la variación de los resultados entre la simulación y los datos recopilados. Por ejemplo, el coeficiente de determinación (R^2) (Weber *et al.*, 2006; Donoso-Bravo *et al.*, 2011).

No obstante, este enfoque de modelado tiene dos principales inconvenientes. El primero es que toma como base la experiencia del usuario al elegir el modelo, seleccionar los parámetros de forma razonable y tener en cuenta que los datos experimentales registrados sean de confianza. El segundo inconveniente tiene que ver con la estimación paramétrica, ya que al implicar técnicas analíticas en las que se ve envuelto el cálculo para evaluar múltiples parámetros, puede exigir un nivel complejo de programación, pero que al final pueda garantizar la corrección y la eficiencia en los resultados. Así que, el mejorar un modelo junto con sus parámetros, es una tarea tediosa de ensayo y error (Ximénez *et al.*, 2005; Weber *et al.*, 2006). Para evitar esto, se han desarrollado métodos de búsqueda numérica que aproximan, lo más posible, el valor de los parámetros en sus mejores condiciones

de funcionamiento para el modelado mediante una función objetivo (Donoso-Bravo *et al.*, 2011).

Los métodos locales tienen la característica de que, al iniciar la búsqueda del valor de los parámetros, se proponen valores basados en la literatura que puedan ser aproximados a lo que se quiere determinar. En caso de estar alejado el valor, existe el riesgo de que el algoritmo, perteneciente al método, quede atrapado en un mínimo local. Ante esto se recomienda que, al empezar la estimación de un modelado complejo, este se descomponga en varios más simples y se utilice la solución de estos pasos intermedios, como conjeturas iniciales, para el modelo más complejo. Entre los métodos locales se distinguen aquellos que se basan en gradientes, a continuación, se mencionan los métodos locales más relevantes (Donoso-Bravo *et al.*, 2011).

➤ **Optimización simple y sin restricciones**

- **Gradiente descendiente (GD).** Es un método iterativo que se basa en la búsqueda de la raíz de una ecuación no lineal a partir del cálculo del gradiente en cada iteración, esta información hace que se desplace con pendiente negativa, en la dirección del gradiente. Su desventaja es el tiempo empleado para llevar a cabo una cantidad alta de iteraciones y lograr así la convergencia (Donoso-Bravo *et al.*, 2011; Solís-Jácome, 2020).
- **Gauss-Newton (GN).** Este método es particularmente adecuado cuando se trata de minimizar la función objetivo mediante la reducción de la suma de cuadrados no lineales a uno de mínimos cuadrados lineales. Gracias a esto, se evita la evaluación de información proveniente de segundo orden, ya que se construye una aproximación basada en el jacobiano, mientras se conserva la convergencia cuadrática del método original de Newton, lo que lo vuelve más rápido en comparación con el GD, pero con el inconveniente de presentar divergencia cuando la función del error es grande (Chapra *et al.*, 2006; Donoso-Bravo *et al.*, 2011).

- **Levenberg-Marquardt (LM)**. Este método tiene la característica de combinar los dos métodos anteriores, lo que lo vuelve más estable. Comienza siendo GD y, a medida que se acerca progresivamente al valor óptimo del parámetro, se transforma en GN. Su particularidad es la adaptabilidad a diferentes actualizaciones para la búsqueda del valor del parámetro en las mejores condiciones, debido a que cuenta con un criterio de amortiguamiento, lo que hace que sea más lento y complejo que GN, pero logrando una mejor convergencia que los métodos descritos anteriormente (Donoso-Bravo *et al.*, 2011; Solís-Jácome, 2020).

Capítulo 3

Metodología

La metodología consistió en la síntesis del LI, elaboración y caracterización de las membranas compuestas, estimación de propiedades como la permeabilidad y selectividad de las membranas y, finalmente, el modelado matemático, el cual validó el comportamiento de los datos experimentales de concentración del CO₂ capturado, con base en la segunda ley de Fick. En la figura 16 se establece el orden de las etapas.



Figura 16. Etapas que comprende la metodología.

En la tabla T1 del anexo 1 se indica a detalle la procedencia de cada uno de los materiales y las sustancias que se emplearon para el desarrollo de las membranas.

3.1. Síntesis del butanoato de colina

Para la síntesis de [Ch⁺][But⁻], se aplicó el método de titulación potenciométrica para determinar, por medio del potencial (voltaje), la proporción equimolar entre la base y el ácido. Esto debido a que un indicador visual no era viable para la valoración de neutralización (Romero *et al.*, 2012; Morataya *et al.*, 2014; Lorenzana-Licea, 2019; Martínez, 2019). La síntesis se llevó a cabo en condiciones a temperatura ambiente en el Instituto de Química Aplicada (IQA) de la Universidad Veracruzana, en Xalapa, Ver.

Los reactivos químicos fueron hidróxido de colina al 37.6% w/w en agua y ácido butírico con una pureza $\geq 99\%$ de ensayo. La reacción se llevó a cabo en una

parrilla con agitación magnética (*Thermo Scientific* SP135930-33Q) y se empleó un potenciómetro previamente calibrado (*OAKTON* y sensor *Electrode*) para determinar el punto de neutralización.

El procedimiento se describe de manera gráfica en la figura 17. A la solución de hidróxido de colina se le añadieron, gradualmente, alícuotas de ácido butírico y se mantuvo la agitación mediante un agitador magnético por varios minutos, para luego medir el pH. Esta acción se repitió hasta el punto en que la relación entre la diferencia de pH y la diferencia de concentración del ácido butírico ($\Delta\text{pH}/\Delta\text{mol}_{\text{AB}}$) tuvo una tendencia positiva. Finalmente, se removió el agua de la mezcla aplicando calor mediante un baño de aceite y presión reducida para obtener así el $[\text{Ch}^+][\text{But}^-]$.

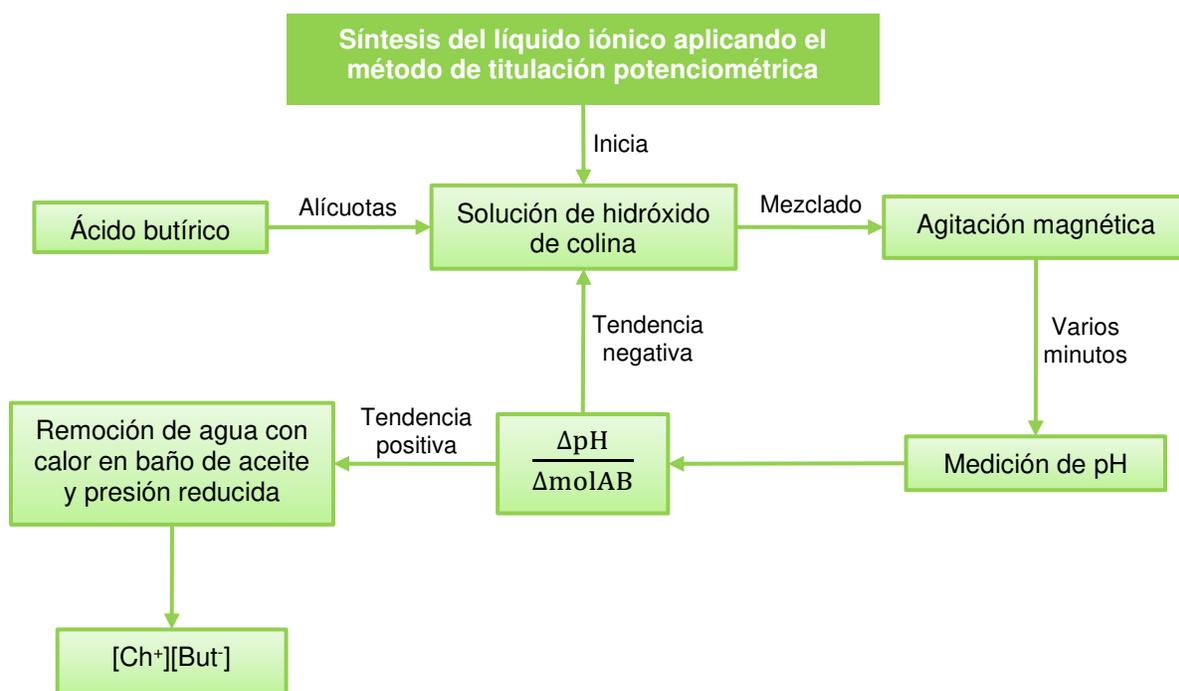


Figura 17. Metodología de la síntesis del $[\text{Ch}^+][\text{But}^-]$ (Fuente: Lorenzana-Licea, 2019).

3.2. Elaboración y caracterización de las membranas compuestas

Para la elaboración y caracterización de las membranas compuestas se empleó el método de vaciado en placa, el cual consiste básicamente en la disolución y secado del copolímero para dar forma a la película, pero con la modificación particular de incluir al LI y mezclarlo con la PEBA $\text{X}^{\text{®}}$ 2533, mediante el uso de propanol. La

elaboración de las membranas compuestas se llevó a cabo en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) en Satillo, Coahuila.

El procedimiento se describe de manera gráfica en la figura 18. Inicialmente, se pesaron en una balanza analítica compacta (HR-250A), de forma separada, 1.5 g de la PEBAX® 2533 y 15, 30 y 45 mg del [Ch⁺][But⁻] que representan los distintos porcentajes (tomando como referencia la masa del copolímero de cada membrana) desde el 0 al 15% con incrementos del 5%.

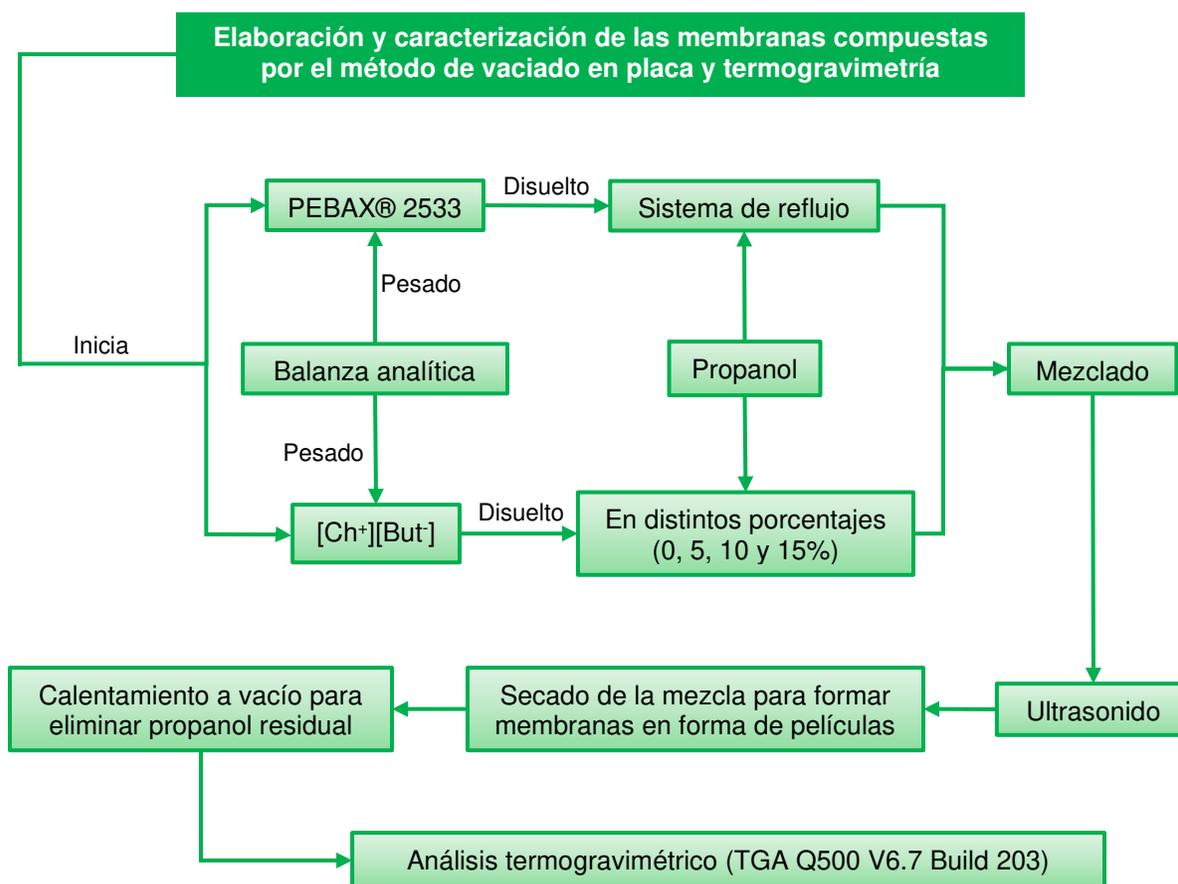


Figura 18. Metodología de la elaboración y caracterización de las membranas compuestas a partir de la PEBAX® 2533 y el [Ch⁺][But⁻] (Fuente: Solís-Jácome, 2020).

Posteriormente, el copolímero se disolvió en 17.5 mL de propanol con ayuda de un sistema de reflujo con agitación magnética durante 6 horas. Mientras tanto, cada porción de masa del LI se disolvió, sin agitar, en 0.5 mL de propanol en solo 20 minutos. Con ambos componentes disueltos, se procedió de inmediato a mezclarlos mediante agitación magnética durante toda una noche. Al finalizar, la

mezcla copolímero/líquido iónico fue puesta en un equipo de ultrasonido (VWR® *Symphony* 97043-934) durante 30 minutos, para eliminar burbujas formadas durante la agitación. Más adelante, se vertió la mezcla en cajas Petri niveladas y colocadas sobre una parrilla (*Thermo Scientific* SP135930-33Q) a 35 °C en el interior de una campana de extracción para realizar un secado controlado durante dos días. Finalmente, las membranas con forma de películas fueron puestas en un horno a vacío (Yamato® ADP300C) para someterlas a una rampa de calentamiento por dos días entre temperaturas de 60 y 80 °C, y con ello eliminar el propanol residual en la matriz polimérica. Una vez calentadas, todas las membranas fueron almacenadas en un desecador para posteriormente ser utilizadas en la prueba de permeabilidad.

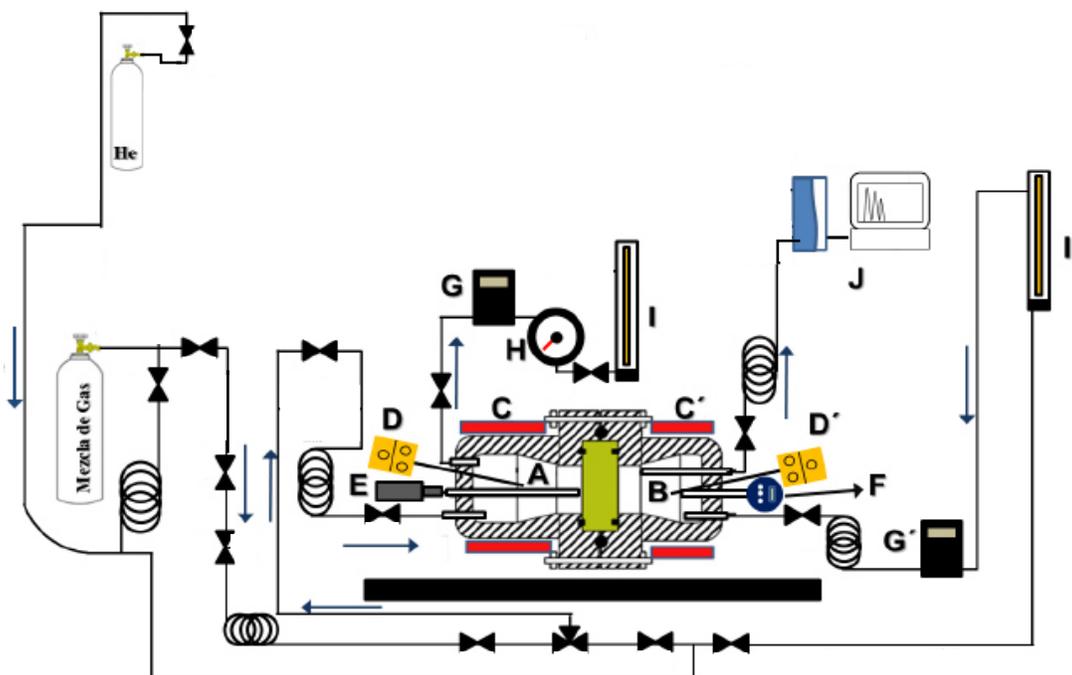
Para asegurar que el propanol residual fue eliminado, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA Q500) a una muestra de membrana compuesta con 10% de LI bajo una atmósfera inerte. Durante el análisis se midió la pérdida de masa, respecto al aumento de la temperatura, en un intervalo de 0 a 800 °C.

3.3. Evaluación de las membranas compuestas

La estimación de la permeabilidad y selectividad mediante pruebas de permeación también se realizaron en el CIQA con un equipo denominado como dispositivo para evaluación de desempeño de membranas para separar gases mezclados, a temperatura constante de 35 °C y diferentes presiones de operación que comprendieron 50, 150 y 250 psi.

En la figura 19 se muestra a detalle la conformación del equipo. Inicialmente, la membrana compuesta fue colocada en el interior de una carcasa de acero inoxidable para dividirla en dos cámaras: una de alta presión (**A**), por donde ingresa el gas con mezcla; y una de baja presión (**B**), donde se permearon los componentes en función de la selectividad de la membrana con arrastre de gas inerte (helio, He). No obstante, previo al ensayo de permeabilidad de la membrana con la mezcla de gases, se realizó una línea base utilizando He a una presión de 50 psi con la finalidad de estabilizar el sistema y validar la integridad física de la membrana compuesta. Una vez finalizado este proceso, se inició con la prueba de

permeabilidad, tanto el gas de mezcla como el helio provienen de tanques presurizados y cuyo flujo hacia ambas cámaras (**A** y **B**) fue controlado mediante un juego de válvulas accionadas secuencialmente. El flujo permeado (de la cámara **B**) fue analizado por cromatografía de gases (**J**) (Agilent Technologies 490 Micro GC) y los datos se almacenaron en un sistema de cómputo.



- A** [=] Cámara de alta presión (alimentación).
- B** [=] Cámara de baja presión (permeado).
- J** [=] Cromatógrafo.

Cámara alta

- C** [=] Manta calefactora de silicona.
- D** [=] Termopar.
- E** [=] Sensor de presión.
- G** [=] Flujómetro digital.
- H** [=] Medidor de presión analógico.
- I** [=] Rotámetro.

Cámara baja

- C'** [=] Manta calefactora de silicona.
- D'** [=] Termopar.
- F** [=] Medidor de presión digital.
- G'** [=] Flujómetro digital.
- I'** [=] Rotámetro.

Figura 19. Diagrama del dispositivo para evaluación de desempeño de membranas para separar gases de mezclado (Fuente: Castruita de León *et al.*, 2019).

Por otro lado, para mantener monitoreada la temperatura y presión en ambas cámaras, el equipo contó con una serie de dispositivos como: termopares (**D** y **D'**) que indicaban la temperatura en el interior de la cámara, inducida por mantas

calefactoras de silicona (**C** y **C'**) con controladores (OMEGA® CSC32); un sensor de presión (**E**) (WIKA® 8610007) conectado a la computadora para mantener a la cámara **A** bajo una presión de operación estable, mediante una válvula controladora; medidores de presión analógico (**H**) y digital (**F**) (SSI Technologies, Inc. MG1-200-A-9V-R) que permitieron monitorear la presión de operación, tanto en la cámara **A** como en la **B**, respectivamente. Para el flujo de gases, de alimentación y de arrastre, estos eran controlados mediante flujómetros digitales (**G** y **G'**) (AALBORG® GFM17), cuyo ajuste se realizó con la ayuda de rotámetros (**I** y **I'**).

3.3.1. Estimación de la permeabilidad y selectividad de las membranas compuestas

La permeabilidad del CO₂ y del CH₄ se calculó a través de la ecuación 11.

$$\frac{\mathcal{P}}{L} = \frac{QN}{A(p_{in} - p_{out})} \quad (11)$$

Donde \mathcal{P} es la permeabilidad, Q es la velocidad del flujo volumétrico del gas permeado, A el área activa de la membrana, L el grosor de la membrana, p_{in} y p_{out} son las presiones parciales de entrada y del permeado, respectivamente, y N es la concentración del gas permeado (Lin *et al.*, 2005; Ahmad *et al.*, 2012; Lin *et al.*, 2014; Santos-Santamaría, 2014; Fam *et al.*, 2017).

Para la selectividad (α), esta se calculó a través de la ecuación 12.

$$\alpha_{CO_2/CH_4} = \frac{\mathcal{P}_{CO_2}}{\mathcal{P}_{CH_4}} \quad (12)$$

Donde α_{CO_2/CH_4} es la relación de la permeabilidad del CO₂ con respecto a la del CH₄ (Adewole *et al.*, 2013; Clarizia *et al.*, 2018; Villeneuve, 2018; Liang *et al.*, 2019).

3.3.2. Estimación de la difusión, solubilidad y transferencia global de masa de las membranas compuestas

También se pudo determinar, con los datos experimentales, coeficientes como la difusión molecular (D), la solubilidad (S) y un coeficiente de transferencia global de masa (k_g) con las ecuaciones 13, 14 y 15, respectivamente (García-Guadarrama, 2007).

$$D_{CO_2} = \frac{L^2}{6\theta} \quad (13)$$

$$S_{CO_2} = \frac{\mathcal{P}_{CO_2}}{D_{CO_2}} \quad (14)$$

$$\frac{Q}{A}(C_{CO_2,in} - C_{CO_2,out}) = k_g \left(\frac{\Delta y_{lm} P_T}{\mathcal{R}T} \right) \quad (15)$$

El coeficiente D_{CO_2} se calculó a partir de la relación del grosor de la membrana (L), elevada al cuadrado, entre seis veces el lapso (θ) en el que la concentración del gas permeado alcanzará un estado estacionario. El coeficiente S_{CO_2} se calculó mediante la relación de la permeabilidad del CO_2 y su difusión a través de la membrana (Lin *et al.*, 2001; Luis *et al.*, 2012; Gomez-Coma *et al.*, 2016a; Kalantari *et al.*, 2020).

En el caso del coeficiente k_g , los términos $C_{CO_2,in}$ y $C_{CO_2,out}$ corresponden a la concentración de CO_2 de la cámara alta y baja, o permeado, respectivamente, P_T es la presión de operación a la que fue sometida la membrana, \mathcal{R} es la constante universal de los gases, T es la temperatura del sistema y Δy_{lm} es la media logarítmica de la fuerza impulsora sobre las fracciones molares de la fase gas (Albo *et al.*, 2010; Gomez-Coma *et al.*, 2014, 2016a y 2016b). De acuerdo con Luis *et al.* (2012) y Gomez-Coma (2016a), la media logarítmica se puede determinar a través de la ecuación 16, con la suposición de una saturación lejana del CO_2 en el LI.

$$\Delta y_{lm} = \frac{y_{CO_2,in} - y_{CO_2,out}}{\ln \left(\frac{y_{CO_2,in}}{y_{CO_2,out}} \right)} \quad (16)$$

Donde los términos $y_{\text{CO}_2,\text{in}}$ y $y_{\text{CO}_2,\text{out}}$ representan las fracciones de CO_2 de la cámara alta y baja, o permeado, respectivamente. Cabe destacar que el cálculo del coeficiente k_g , se realizó debido a que este parámetro se consideró en el modelado como influencia significativa de la transferencia de masa del CO_2 a través de la membrana, cuando existe líquido en la estructura polimérica. De tal manera que, es de relevancia su inclusión en el modelado matemático (Wang *et al.*, 2004; Faiz *et al.*, 2009; Bravo-Valero, 2009; Zeng *et al.*, 2017).

3.4. Modelado matemático del rendimiento en membranas compuestas

En este trabajo, se considera el mecanismo de solución-difusión en membranas densas, con la difusión en el interior de la matriz polimérica y la solubilidad en los límites de la membrana. La ecuación 17 es el modelo matemático propuesto, la cual se enfoca en la determinación del comportamiento del CO_2 en la membrana, y tiene como base la segunda ley de Fick sobre la difusión, pero con la modificación de considerar a este coeficiente como efectivo (D_{eff}). Además, considera un término adicional de transferencia de masa que implica un coeficiente de transferencia de masa (k_g). Esto, debido a que ambos términos pueden representar físicamente el efecto de la inclusión de un LI, tanto en la estructura polimérica como en el movimiento del gas permeado a través de la membrana, respectivamente (Cussler, 2009). Específicamente, el coeficiente k_g es el que refleja el efecto directo del LI en el movimiento de las moléculas del CO_2 , desde una zona de alta concentración hacia una de baja concentración, tomando en cuenta el área superficial y de volumen de la membrana compuesta.

$$\frac{\partial C_{\text{CO}_2}}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 C_{\text{CO}_2}}{\partial x^2} + k_g \frac{A}{V} (C_{\text{CO}_2}|_{x=0} - C_{\text{CO}_2}) \quad (17)$$

Donde V es el volumen activo de la membrana y D_{eff} es la difusividad efectiva que, en este trabajo de investigación, se define como la difusión molecular del CO_2

a través de la membrana, con la influencia de parámetros que afectan el libre tránsito de las moléculas entre las cadenas poliméricas de la membrana.

En la ecuación 18 se define el coeficiente D_{eff} con respecto a la difusión molecular del CO_2 acompañada de una función f que depende de la presión de operación (P) y la carga de LI (\mathcal{L}) presente en la matriz polimérica.

$$D_{\text{eff}} = D_{\text{CO}_2} f(P, \mathcal{L}) \quad (18)$$

Posteriormente, sustituyendo el coeficiente de difusión efectiva de la ecuación 18 en la 17, se evidencia que fue necesario estimar los parámetros que intervienen con la difusión molecular del CO_2 (ecuación 19).

$$\frac{\partial C_{\text{CO}_2}}{\partial t} = D_{\text{CO}_2} f(P, \mathcal{L}) \frac{\partial^2 C_{\text{CO}_2}}{\partial x^2} + k_g \frac{A}{V} (C_{\text{CO}_2}|_{x=0} - C_{\text{CO}_2}) \quad (19)$$

Para esto, se recurrió a la estimación paramétrica de $f(P, \mathcal{L})$ por el método de Levenberg-Marquardt (ecuación 20), en el cual fueron empleados los datos de concentración de CO_2 medidos en la cámara baja.

$$\mathbb{P}_{k,i+1} = \mathbb{P}_{k,i} + (J^T J + \lambda I)^{-1} J^T (y_i - y_{m,i}^k) \quad (20)$$

Donde \mathbb{P} representa el parámetro que se desea estimar, k e i son contadores, J y J^T la matriz jacobiana y jacobiana transpuesta, respectivamente, λ es el factor de amortiguamiento, I una matriz de identidad, y_i los datos reales y y_m datos con base en el modelado.

En el anexo 2 se presenta el procedimiento en el cual se obtuvo la ecuación 20 y en el cual se basó para calcular los parámetros del modelo propuesto.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Obtención del butanoato de colina

El rendimiento final del $[\text{Ch}^+][\text{But}^-]$, elaborado a partir del hidróxido de colina y el ácido butírico, fue del 98%. En la figura 20 se muestra el LI obtenido a condiciones estándar de laboratorio, con un tono de color marrón característico.



Figura 20. $[\text{Ch}^+][\text{But}^-]$ sintetizado en laboratorio por el método de titulación potenciométrica.

La certidumbre alrededor de la síntesis de esta sustancia química orgánica se sustenta por lo descrito en el método de la titulación potenciométrica, que relaciona los datos del pH medido y la concentración del ácido butírico añadido ($\Delta\text{pH}/\Delta\text{mol}_{\text{AB}}$). De manera gráfica, en la figura 21 se puede apreciar que hacia el final de la última alícuota añadida, el cambio en la pendiente fue un indicativo de una reacción de neutralización, debido a la proporción equimolar alcanzada entre el ácido y la base que componen el $[\text{Ch}^+][\text{But}^-]$. La caracterización espectroscópica de este LI fue reportada por Lorenzana-Licea (2019).

El rendimiento del $[\text{Ch}^+][\text{But}^-]$ fue consistente con lo reportado por Lorenzana-Licea (2019), quien empleó el mismo método y obtuvo porcentajes en un rango entre 84 y 98% con líquidos iónicos a partir de hidróxido de colina, aminoácidos (L-alanina, DL-leucina y glicina) y ácidos orgánicos (propanoico y butírico). También, es importante señalar que estos porcentajes mencionados, superan a los de otros líquidos iónicos a base de colina encontrados en la literatura. Por ejemplo, Tao *et al.* (2013), quienes emplearon ácidos orgánicos como la glicina, alanina y prolina, obtuvieron rendimientos aproximados de un 80% a pesar de presentar una pureza del 99% en los reactivos, incluyendo al hidróxido de colina.

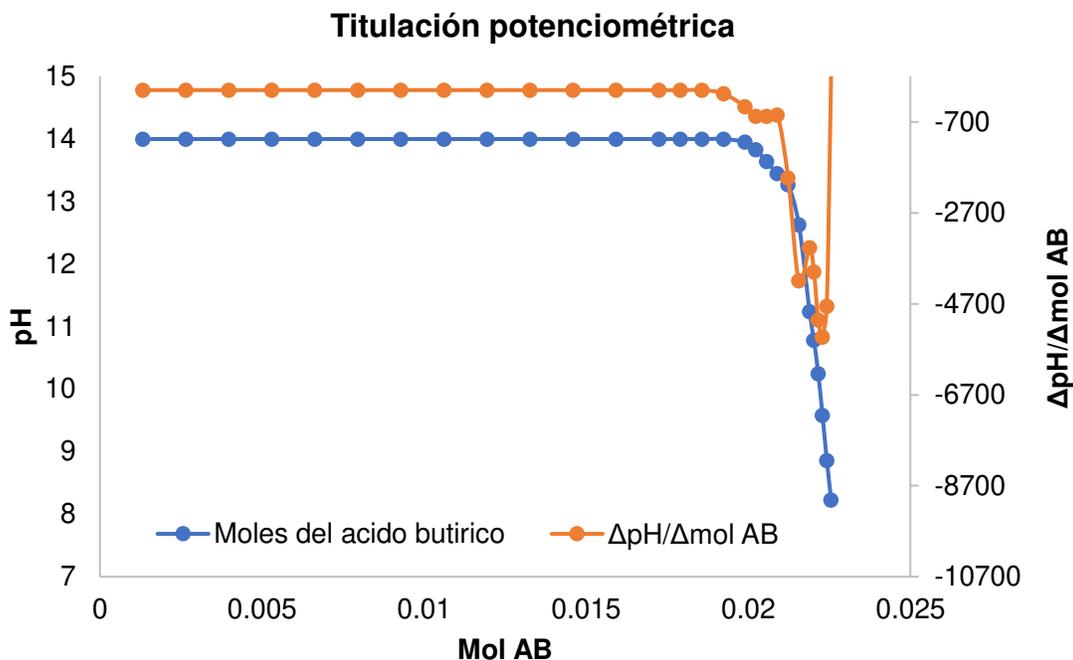


Figura 21. Gráfico de la relación entre la medición del pH y la concentración de las alícuotas para la obtención del líquido iónico.

Por otra parte, el bajo consumo energético le permite al método potenciométrico posicionarse frente a otras metodologías que requieren de equipos complejos como centrifugadoras y filtradores (Tao *et al.*, 2013) o evaporadores rotatorios (Muhammad *et al.*, 2012; Panda *et al.*, 2018), para la elaboración de líquidos iónicos a base de colina y ácidos orgánicos.

4.2. Obtención y caracterización térmica de las membranas compuestas

La elaboración de las membranas compuestas a partir del copolímero PEBA^X® 2533, con distintas cargas del [Ch⁺][But⁻] y propanol, resultó en una serie de películas densas, uniformes y flexibles. Su apariencia física se muestra en la figura 22, donde la membrana en blanco (figura 22a) presentó un tono transparente, mientras que las demás, con distintas cargas de [Ch⁺][But⁻] de 5, 10 y 15% en peso (figura 22b, c y d, respectivamente) reflejaron una coloración marrón, característica del LI (figura 20). El diámetro de cada membrana fue de 5.5 cm y el grosor varió en un rango de 0.145 a 0.212 mm, debido al incremento del LI en la matriz polimérica.

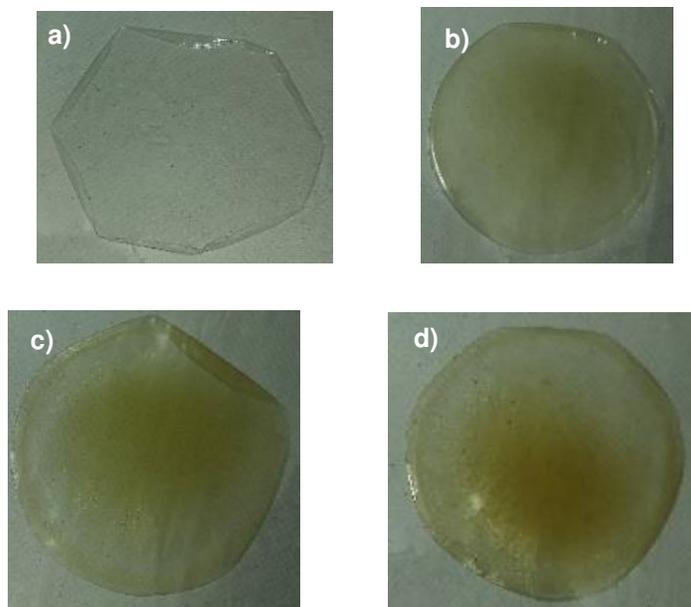


Figura 22. Membranas compuestas desarrolladas a partir de PEBAx® 2533 y distintas cargas en peso de [Ch⁺][But⁻]: a) blanco, b) 5%, c) 10%, y d) 15%.

Es importante señalar que, durante el desarrollo de las membranas compuestas por el método de vaciado en placa, ambos componentes (copolímero y LI) fueron completamente solubles en el propanol y que, durante el mezclado en solución, se obtuvo un sistema homogéneo, sin que se apreciara una separación de fases en la fase líquida. Esto resultó ser consistente con lo encontrado por Car *et al.* (2008), Feng *et al.* (2013), Fam *et al.* (2017), Clarizia *et al.* (2018) y Meshkat *et al.* (2019) quienes, de forma similar, obtuvieron membranas compuestas mezclando el mismo tipo de copolímero PEBAx®, pero con diferentes sustancias químicas afines al CO₂ (PEG, LI y ácidos carboxílicos) y etanol como solvente.

4.2.1. Efecto del propanol en la poliéter amida en bloque 2533

La solubilidad del copolímero en propanol, en un sistema de reflujo de agitación magnética (figura 23), fue posible debido a que existe una proximidad en los valores del parámetro de Hansen de solubilidad entre la PEBAx® 2533 y el propanol con 20.3 y 24.5 MPa^{0.5}, respectivamente (UTN, 2009). Además, este resultado fue consistente con lo reportado en la literatura, donde emplearon al etanol y al butanol en el desarrollo de membranas para separación de CO₂ (Clarizia *et al.*, 2018).



Figura 23. Disolución de la PEBAx® 2533 en propanol con sistema de reflujo y agitación magnética.

Dado el alto punto de ebullición del propanol (97 °C) se consideró la posibilidad del efecto plantilla, es decir, la reorganización de las cadenas poliméricas de la PEBAx® 2533 conformadas en su mayoría por segmentos blandos (84% de PTMO), para formar una estructura un poco más cristalina que le permitirá ser más selectiva respecto al CO₂ en la corriente de mezcla de gas (figura 24).

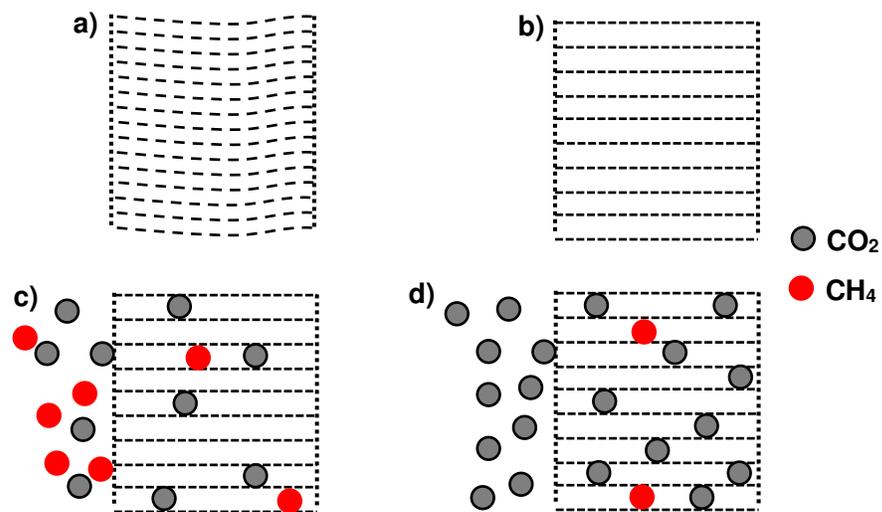


Figura 24. Consideración del posible efecto plantilla en la PEBAx® 2533 para separar el CO₂ en una membrana a) sin propanol, b) con propanol, c) en baja presión, y d) en alta presión (Fuente: modificado de Favvas *et al.*, 2018 y Clarizia *et al.*, 2018).

4.2.2. Efecto del solvente propanol en el butanoato de colina

En la figura 25 se puede apreciar que las distintas cargas de LI se lograron solubilizar en el propanol sin la necesidad de aplicar una agitación.



Figura 25. Disolución del $[Ch^+][But^-]$ en propanol con cargas de 0, 5, 10 y 15% en peso.

Esto probablemente ocurrió por la formación de puentes de hidrógeno entre el alcohol y los iones del $[Ch^+][But^-]$, dado que ambos poseen un grupo funcional hidroxilo (-OH), que se encuentra representado en la figura 26 (Tovar-Rubiano *et al.*, 2019).

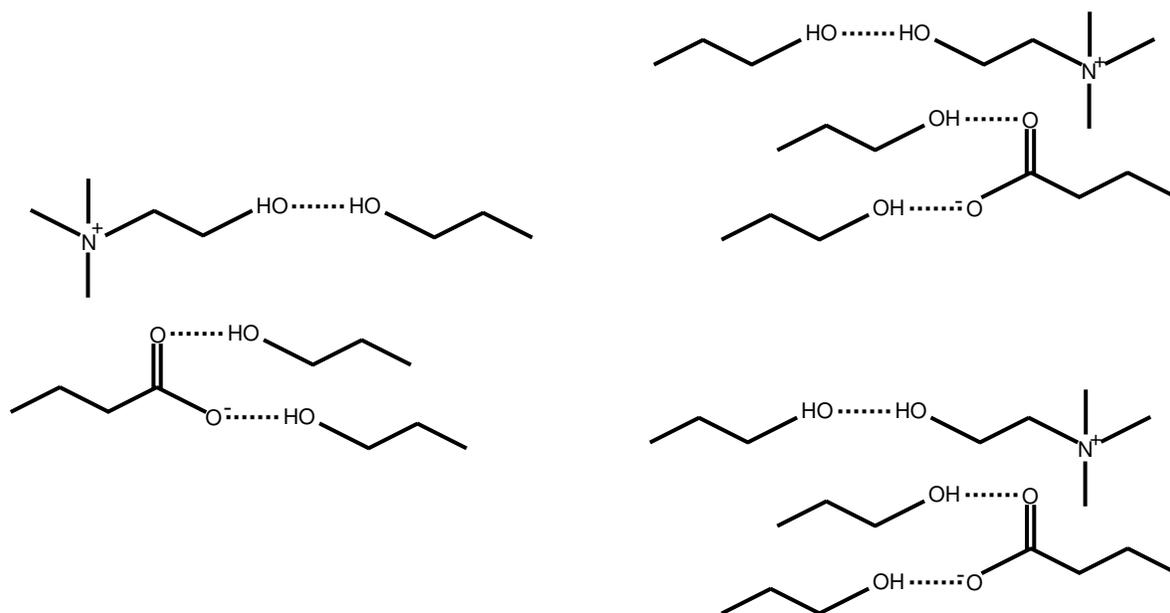


Figura 26. Formación de puentes de hidrógeno entre los iones del líquido iónico y el propanol (Fuente: Propia).

Con base en lo mostrado en la figura 26, se puede afirmar que el $[\text{Ch}^+][\text{But}^-]$ es una sustancia altamente hidrofílica, lo cual fue corroborado por estudios realizados por Panda *et al.* (2018) y Lorenzana-Licea (2019). Debido a lo anterior, fue posible lograr una mezcla homogénea con el copolímero, como se muestra en la figura 27.



Figura 27. Mezclado homogéneo entre la PEBA $\text{X}^{\text{®}}$ 2533 y el $[\text{Ch}^+][\text{But}^-]$ usando propanol.

4.2.3. Caracterización de la membrana compuesta por análisis termogravimétrico

Con el propósito de determinar algún rastro de propanol residual en las membranas compuestas, se llevó a cabo una prueba por TGA de una membrana con 10% en contenido de $[\text{Ch}^+][\text{But}^-]$. La caracterización reveló un comportamiento de descomposición térmica en tres etapas a 42.82 °C, 200.86 °C y 414.90 °C con pérdidas de peso de la muestra de 3.27%, 9.08% y 85.13%, respectivamente. El resultado se muestra en la figura 28, donde se relacionan dos curvas: una azul, referente al termograma, que indica la pérdida de peso en función de la temperatura y que exhibe el comportamiento de la muestra respecto al calentamiento, siendo en este caso una evaporación seguida de una descomposición; y la curva roja, que corresponde a la derivada de la curva azul, donde se indica la temperatura a la cual se presentan precisamente las pérdidas o caídas de peso.

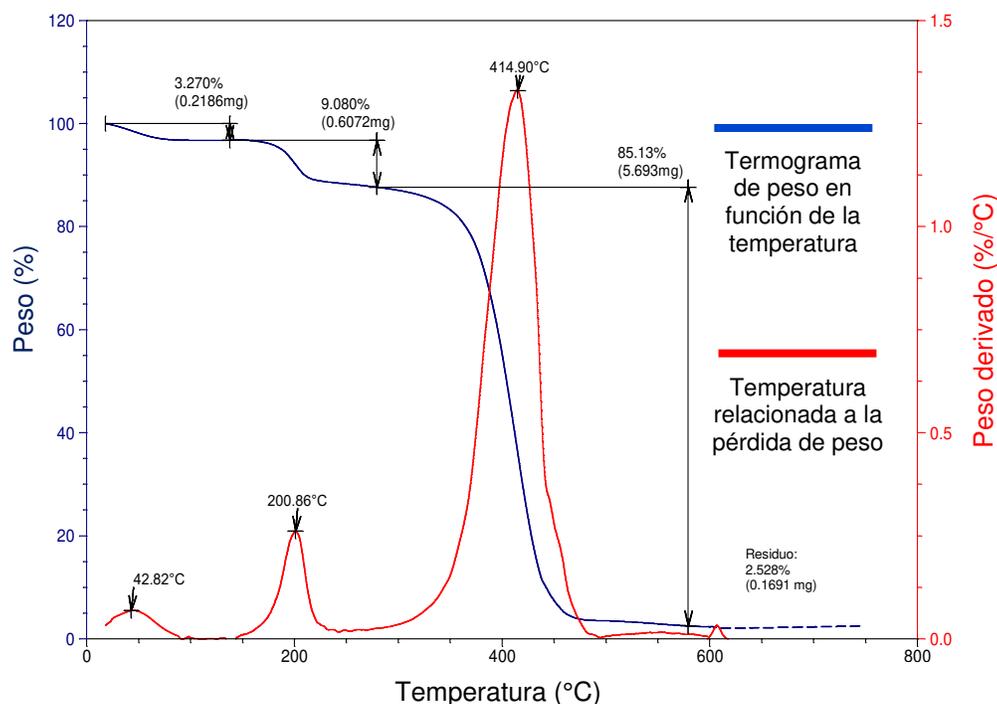


Figura 28. Análisis termogravimétrico (TGA) de membrana con contenido de 10% en peso de LI con respecto al polímero (Fuente: Propia).

De acuerdo con la prueba de caracterización térmica, la mayor pérdida de peso corresponde al PEBA^X® 2533, debido a que su descomposición térmica comienza desde los 350 °C. Esto es consistente con lo reportado en la literatura acerca del copolímero en pruebas por TGA (Dong *et al.*, 2016; Kardani *et al.*, 2018; Ghadimi *et al.*, 2019). Por otro lado, la segunda pérdida significativa de peso correspondería al del [Ch⁺][But⁻] en la membrana. Los líquidos iónicos desarrollados a base de colina y aminoácidos o ácidos orgánicos como el ácido propanoico, reportan su descomposición en pruebas de TGA alrededor de los 200 °C (Tao *et al.*, 2013; Rengstl *et al.*, 2014). Además, los LIs poseen temperaturas de ebullición de hasta 300 °C (Lozano *et al.*, 2011; Lu *et al.*, 2014).

Sin embargo, el reporte de una pérdida de peso (por evaporación) alrededor de los 40 °C indicó la presencia de un tercer componente. Se asumió que pudiera ser presencia de agua proveniente de humedad del ambiente, absorbida por el LI contenido en la membrana y por su característica hidrofílica. Como evidencia, en la figura 29 se ilustra una de las membranas compuestas impregnada de humedad.



Figura 29. Membranas compuestas con presencia de agua impregnada sobre la superficie.

De tal manera que, para evitar la presencia de humedad, además del resguardo en un desecador antes de cada prueba de permeabilidad, cada membrana compuesta se calentó previamente por una noche a 60 °C en un horno a vacío para retirar cualquier cantidad de agua que pudiera haberse almacenado en su superficie. La presencia de agua es considerada perjudicial al rendimiento de la membrana, puesto que se prioriza la formación de enlaces entre átomos de hidrógeno del agua y el catión del [Ch⁺][But⁻] (Luis *et al.*, 2012; Zeng *et al.*, 2017; Panda *et al.*, 2018), afectando así los posibles enlaces factibles entre las moléculas del CO₂ y el LI.

Cabe señalar que no se realizó una segunda prueba por TGA a las membranas calentadas a 60 °C. Lo anterior, debido a que los resultados de las evaluaciones de permeabilidad mostraron ser más estables que aquellas membranas que no se sometieron a este calentamiento previo y que tuvieron que descartarse inmediatamente después de iniciada la evaluación de permeabilidad.

4.3. Pruebas de permeabilidad de las membranas compuestas para separar el dióxido de carbono

En la figura 30 se muestran los resultados obtenidos durante las pruebas de permeabilidad, donde se señala la concentración del gas CO₂ y CH₄ (en ppm) en función del tiempo (h). Estos resultados corresponden a una membrana con carga de 10% de LI, sometida a una presión de 50 psi y una temperatura de 35 °C con concentraciones finales de 3700 y 40 ppm del CO₂ y CH₄, respectivamente.

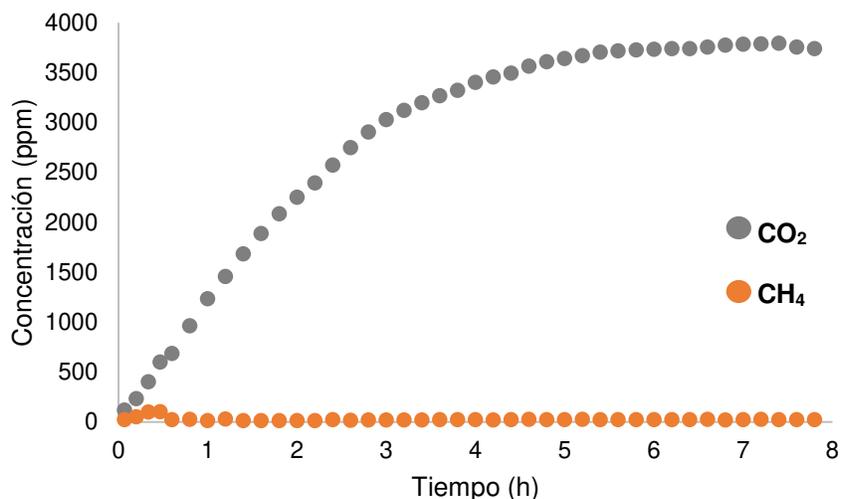


Figura 30. Perfil de concentración de CO₂ y CH₄ a 35 °C, 50 psi y 10% del líquido iónico.

En todas las pruebas de permeabilidad, se presentó una alta concentración de CO₂ en comparación con el CH₄, lo cual fue consistente con lo reportado en la literatura acerca del uso de PEBA[®] pura en forma de membrana y su mejoramiento mediante la inclusión de LIs, para separar el CO₂ de una corriente de mezcla de gas (Noble y Gin, 2011; Dai *et al.*, 2016). En el anexo 3 se encuentran registrados todos los resultados de las pruebas de permeabilidad realizados. Por cuestiones fortuitas y más allá del control del autor (situación de contingencia sanitaria por pandemia, 2020) no pudieron llevarse por triplicado.

4.3.1. Efecto de la carga de líquido iónico sobre la permeabilidad del dióxido de carbono

El cálculo de la permeabilidad se realizó mediante la ecuación 11 y los resultados se muestran en la tabla 5, donde se especifican las distintas presiones de operación a la cual fue sometida la membrana compuesta y la carga de LI contenida dentro de estas. De forma global, los valores de permeabilidad del CO₂ estuvieron dentro de un rango entre 154.70 a 1726.13 Barrer. Por un lado, los correspondientes al blanco (0% de LI), estuvieron entre 40 a 400 Barrer, lo cual fue consistente con lo reportado en la literatura (Luis *et al.*, 2012; Ghadimi, *et al.*, 2019; Solís-Jácome, 2020). Por otro lado, las membranas con contenido de [Ch⁺][But⁻] también fueron consistentes,

al mostrar un incremento respecto al blanco (Dai *et al.*, 2015; Yan *et al.*, 2019). En este conjunto de datos, el valor más alto fue encontrado a condiciones de 50 psi y 10% de contenido de LI, lo cual representó un incremento de más del 100%.

Tabla 5. Permeabilidad del CO₂ y CH₄ en las membranas compuestas a distintas cargas de líquido iónico y presiones de operación.

Carga de líquido iónico (% en peso)	Presión de operación (psi)	$\mathcal{P}_{\text{CO}_2}$ (Barrer)	$\mathcal{P}_{\text{CH}_4}$ (Barrer)
0	50	201.48	0.61
	150	169.02	0.28
	250	157.93	0.17
5	50	876.08	1.04
	150	434.61	0.42
	250	316.92	0.25
10	50	1726.13	1.10
	150	602.17	0.38
	250	423.52	0.24
15	50	157.03	0.51
	150	160.43	0.36
	250	154.70	0.26

En la figura 31 se puede apreciar que la permeabilidad fue cada vez mayor conforme incrementaba el contenido del [Ch⁺][But⁻], lo que llevó a inferir que la inclusión del LI redujo la rigidez de las cadenas poliméricas de la membrana para volverlas más flexibles y permitir un mayor flujo de moléculas de CO₂. Esto es consistente con lo indicado en la literatura (Car *et al.*, 2008; Fam *et al.*, 2017; Meshkat *et al.*, 2019) acerca de cómo sustancias químicas afines al CO₂, usadas en membranas compuestas, tienden a reducir la cristalinidad de la PEBAX® para modificar la morfología y volverlas más amorfas.

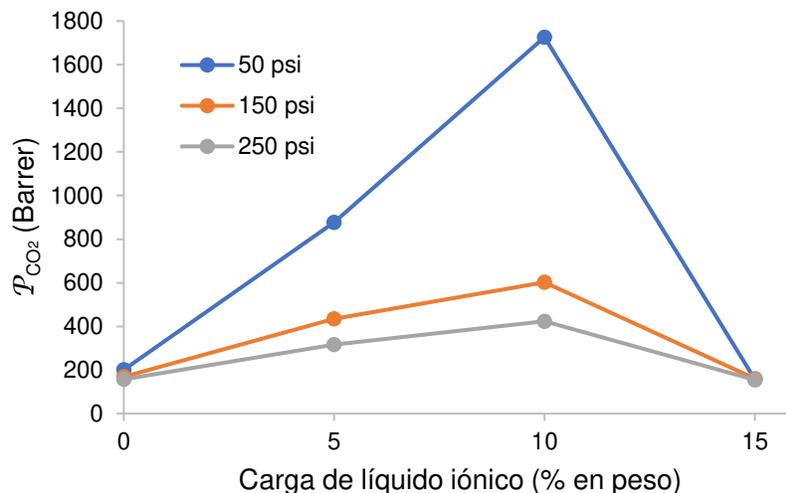


Figura 31. Permeabilidad del CO₂ en las membranas compuestas respecto a la carga de LI.

En la figura 32 se ilustra como el [Ch⁺][But⁻] aumentó la flexibilidad de las cadenas poliméricas al ligarse con el propanol (característica hidrofílica) para transitar de una estructura ordenada (figura 32a), reordenamiento cristalino ocasionado por el efecto plantilla al usar solo propanol, a una más desordenada o amorfa en donde el LI se encuentra impregnado en las cadenas (figura 32b).

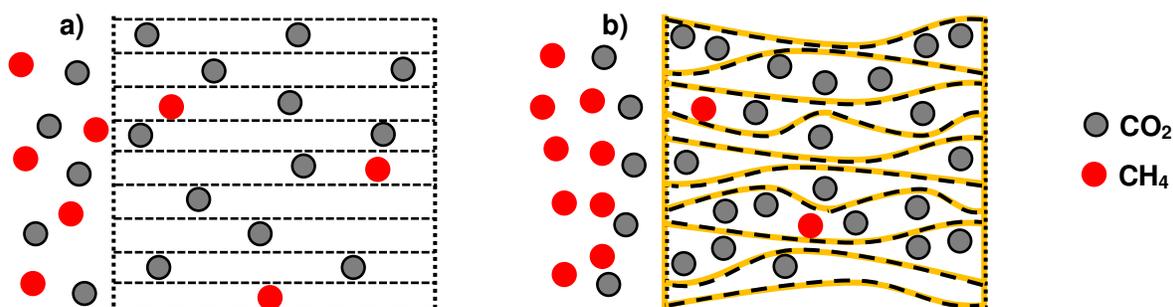


Figura 32. Estructura y selectividad entre membranas de PEBAx® 2533 a) en blanco y b) con [Ch⁺][But⁻] (Fuente: modificado de Favvas *et al.*, 2018 y Clarizia *et al.*, 2018).

Sin embargo, cuando la concentración fue del 15% de LI, la permeabilidad sufrió una reducción que la posicionó en valores similares al blanco. Así que, tomando en cuenta lo expuesto acerca de la impregnación del LI en las cadenas poliméricas, se dedujo entonces que el exceso de LI provocó un aumento en la resistencia a la difusividad del CO₂ por la alta viscosidad del líquido y redujo, al mismo tiempo, el volumen libre. Esto también resulta ser consistente con lo

reportado en la literatura (Horne *et al.*, 2014; Horne *et al.*, 2015; Tome y Marrucho, 2016) acerca de que la permeabilidad depende de factores termodinámicos, de absorción, de interacción con el material polimérico, de volumen libre y cinéticos en función del tamaño de la molécula de CO₂.

En la figura 33 se ilustra un posible escenario del interior de la membrana cuando el exceso de [Ch⁺][But⁻] reduce el libre tránsito de la molécula de CO₂ y lo refleja en la disminución de su permeabilidad.

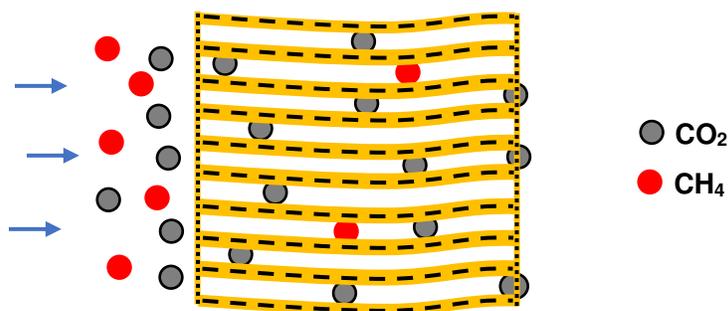


Figura 33. Saturación de la membrana compuesta por parte del [Ch⁺][But⁻]
(Fuente: modificado de Favvas *et al.*, 2018; Horne *et al.*, 2014).

4.3.2. Efecto de la presión de operación sobre la permeabilidad del dióxido de carbono

En la figura 34 se muestra que, conforme aumenta la presión de operación sobre la membrana compuesta, la permeabilidad tiende a disminuir. Esto es consistente con lo reportado por Solís-Jácome (2020) en membranas de PEBAX® 2533 libres de sustancias afines al CO₂, pero es contradictorio con lo reportado en otros trabajos (Adewole *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2013; Liang *et al.*, 2019; Siagian *et al.*, 2019; Pazani *et al.*, 2020) donde la permeabilidad tiende a aumentar por efecto del fenómeno de la plastificación. Como ya se describió, este fenómeno es ocasionado por componentes como el CO₂ y el H₂S, que deforman las cadenas poliméricas, e incrementan el volumen libre al verse aumentada la presión de operación. Ante esto, una posible explicación a este comportamiento se pudo hallar en lo mencionado en trabajos de investigación de Feng *et al.* (2013), Fam *et al.* (2017) y Meshkat *et al.* (2019), donde se reporta que existe una presión alterna a la de plastificación, la cual es denominada como presión hidrostática. Esta indica que la presión de operación también puede impactar de manera directa sobre la estructura de la membrana,

hasta el punto de compactar los espacios entre las cadenas poliméricas y reducir así el volumen libre.

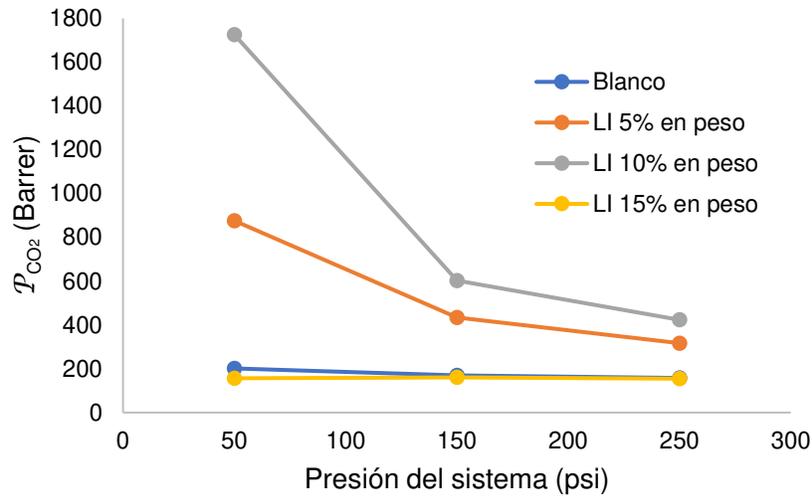


Figura 34. Permeabilidad del CO₂ en las membranas compuestas respecto a la presión de operación.

Por lo tanto, de acuerdo con la figura 35, si se tiene en cuenta que el LI aumentó significativamente la estructura amorfa de la membrana, la presión hidrostática (o de operación) ejerció tal fuerza sobre las cadenas poliméricas que compactaron el volumen libre, provocando la reducción de permeabilidad, específicamente, cuando las cargas del [Ch⁺][But⁻] fueron del 5 y 10%.

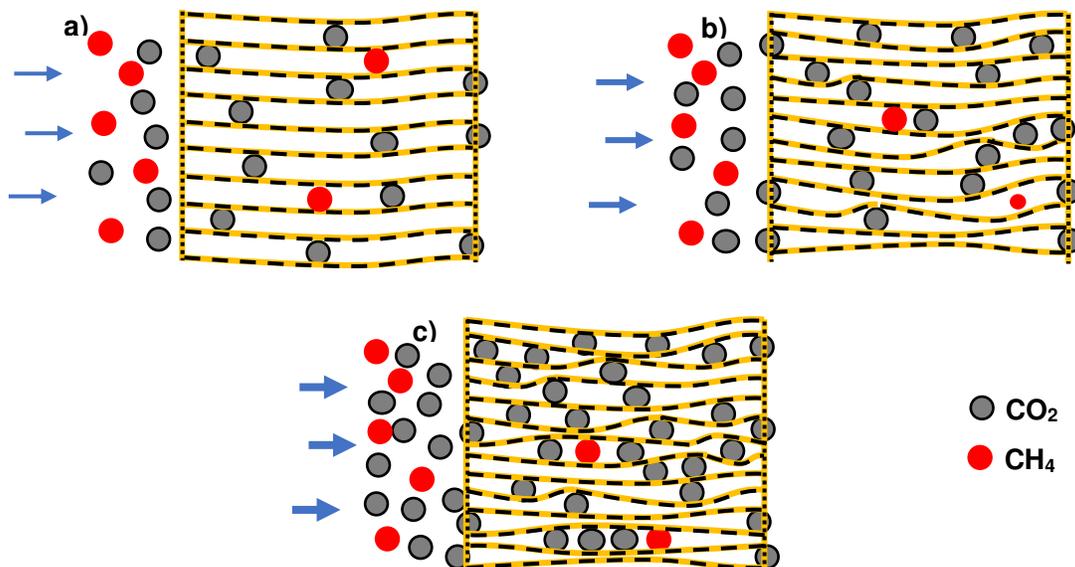


Figura 35. Efecto de la presión hidrostática sobre la estructura de la membrana a) a 50 psi, b) a 150 psi y c) 250 psi (Fuente: modificado de Favvas *et al.*, 2018 y Clarizia *et al.*, 2018).

Como sustento a esta afirmación, acerca de la compactación del volumen libre por efecto de la presión de operación en una membrana densa hecha de material polimérico, se tiene lo descrito por Taguchi y Saito (2016), quienes reportaron la reducción en la permeación de CO₂ de una membrana hecha de polimetacrilato de metilo (PMMA), mediante medición dieléctrica y en la que se demostró una clara restricción del tránsito molecular del CO₂ a través de la membrana, conforme se aumentaba la presión de operación. Por otra parte, Taguchi y Saito (2016) agregaron también que en una membrana densa existe una competencia entre la presión hidrostática (o de operación) y la de plastificación, lo cual se ve reflejado en las cadenas poliméricas. En la figura 36a se ilustra cómo una cadena polimérica se puede distorsionar por efecto de la presión de plastificación, ocasionado por el tránsito de CO₂, y provocar aumento de la permeabilidad y disminución de la selectividad. En cambio, cuando la presión hidrostática resulta ser mayor que la plastificación, como se ilustra en la figura 36b, la distorsión puede ser controlada para orientar la cadena polimérica a su forma original, lo que trae como consecuencia que la selectividad del CO₂ incremente y la permeabilidad disminuya.

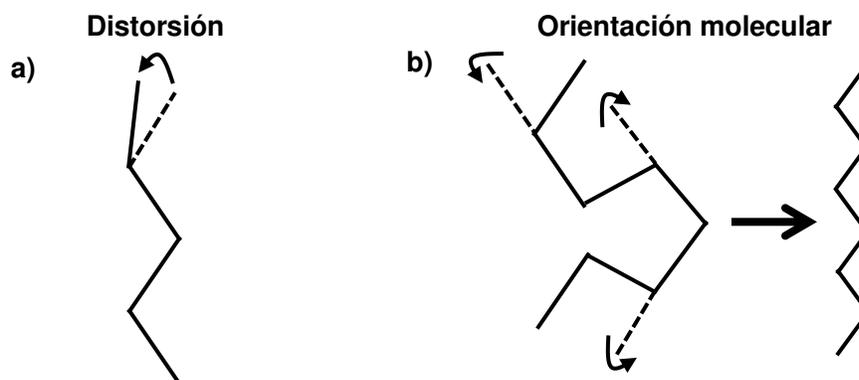


Figura 36. a) Efecto de la presión de plastificación que distorsiona la cadena polimérica, y b) efecto de la presión hidrostática que suprime la presión de plastificación (Fuente: Taguchi y Saito, 2016).

4.3.3. Efecto de la carga de líquido iónico sobre la selectividad del dióxido de carbono y metano

Posteriormente, con los datos de permeabilidad del CO₂ y del CH₄, se realizó el cálculo de la selectividad mediante la ecuación 12; los resultados respecto a la relación CO₂/CH₄ se muestran en la tabla 6, donde están indicadas a distintas

presiones de operación y carga de LI. De forma global, los valores de selectividad adimensional de CO₂ se encontraron en un rango de entre 307.53 a 1762.74. Los valores correspondientes al blanco (0% de LI) fueron consistentes con lo reportado en la literatura de 40 a 1200 (Luis *et al.*, 2012; Ghadimi, *et al.*, 2019; Solís-Jácome, 2020), mientras que las membranas con contenido del [Ch⁺][But⁻] fueron también consistentes (Dai *et al.*, 2015; Yan *et al.*, 2019). En este conjunto de datos, el valor más alto fue encontrado a condiciones de 250 psi y 10% de contenido de LI.

Tabla 6. Selectividad del CO₂/CH₄ en las membranas compuestas a distintas cargas de líquido iónico y presiones de operación.

Carga de líquido iónico (% en peso)	Presión de operación (psi)	α (CO ₂ /CH ₄) (adimen.)
0	50	329.73
	150	604.66
	250	934.04
5	50	846.25
	150	1033.33
	250	1266.47
10	50	1564.33
	150	1576.64
	250	1762.74
15	50	307.53
	150	445.85
	250	591.99

En la figura 37 se puede apreciar que la selectividad fue cada vez mayor conforme se incrementaba el contenido del [Ch⁺][But⁻], lo que evidencia que esto se debió al establecimiento de más interacciones electrostáticas intensas entre los iones que componen al LI y la molécula del CO₂, formando con ello complejos LI-CO₂. Esto resulta ser consistente con lo reportado en la literatura (Dai *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2016; Román-Montalvo, 2019) acerca de que los LIs tienen la tendencia de aumentar la selectividad por solubilidad en membranas poliméricas y que la formación de complejos se encuentra respaldada por cálculos de química computacional.

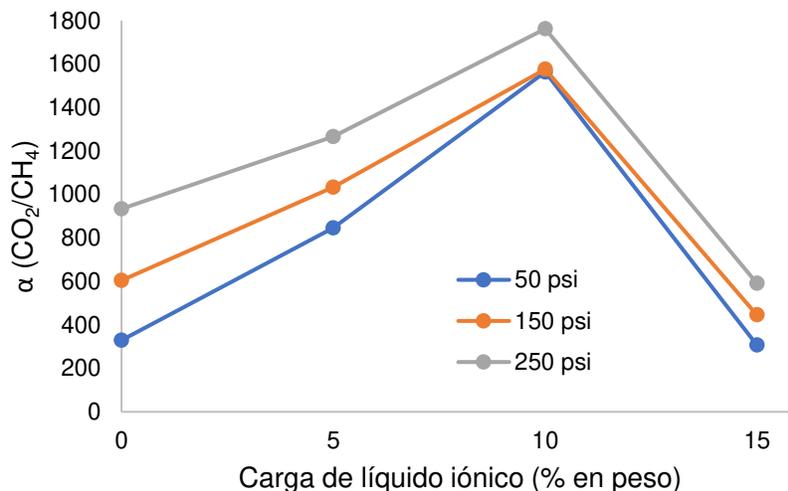


Figura 37. Selectividad del CO₂/CH₄ en las membranas compuestas respecto a la carga de LI.

En la figura 38 se ilustra un esquema de las posibles interacciones entre el LI y el CO₂ mediante interacciones electrostáticas, tomando como base los esquemas de trabajos realizados por Dong *et al.* (2014), Meshkat *et al.* (2019) y Román-Montalvo (2019) en las que emplearon estudios espectroscópicos experimentales (rayos X, rayos infrarrojos, resonancia magnética nuclear, entre otros), espectrofotometría de transformada de Fourier y cálculos de química computacional con el método PBE-D con base 6-311++G** (Funcional Burke-Ernzerhof-Perdew), respectivamente.

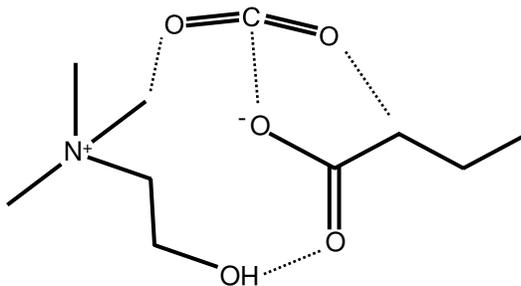


Figura 38. Propuesta de interacciones electrostáticas entre la molécula de CO₂ y el [Ch⁺][But⁻] (Fuente: basado en Dong *et al.*, 2014; Meshkat *et al.*, 2019; Román-Montalvo, 2019).

En este caso en particular, se puede observar la formación de un enlace intenso entre el oxígeno, con carga negativa del anión, y el átomo del carbono perteneciente al CO₂. Mientras que, débiles puentes de hidrogeno son formados

entre el grupo hidroxilo (perteneciente al catión) y un átomo de oxígeno (del anión), y entre los átomos de oxígeno del CO₂ e hidrógenos de ambos iones que permiten deformar la molécula del CO₂ y con ello facilitar la absorción.

Una vez que se absorbe el CO₂, y mediante un gradiente de concentración, se libera como gas permeado en condiciones donde la presión parcial es baja. Esto último también es una referencia a lo establecido en la literatura (McDanel *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2019; Klemm, *et al.*, 2020) acerca del transporte facilitado en membranas poliméricas, en donde la inclusión de LIs tiende a mejorar la permeabilidad y selectividad del CO₂ al proporcionar una fase líquida dentro de la matriz polimérica, que facilita el tránsito del CO₂ a través de la membrana y es liberada en una zona de baja presión. Por lo anterior, en un modelado matemático se debe de tomar en cuenta el efecto del LI para predecir el comportamiento de la concentración del CO₂ en este tipo de membranas de una manera más precisa.

Sin embargo, una vez llegando al 15% en contenido de LI, la selectividad sufrió una reducción que la posicionó en valores por debajo del blanco. Esto pudo deberse al exceso de LI, que saturó a la matriz polimérica, lo cual redujo el volumen libre destinado para el libre tránsito de las moléculas de CO₂ a través de la membrana. Cabe recordar y mencionar que esta situación también se presentó en el caso de la permeabilidad.

4.3.4. Efecto de la presión de operación sobre la selectividad del dióxido de carbono y metano

En la figura 39 se presenta un incremento de la selectividad conforme aumenta la presión de operación. Este efecto puede atribuirse a la presión hidrostática que se abordó anteriormente en el caso de la permeabilidad. A medida que se va compactando el espacio entre las cadenas poliméricas, la reducción de volumen libre trae consigo una mayor restricción de las moléculas de CH₄ que cuentan con un diámetro cinético mayor respecto al CO₂.

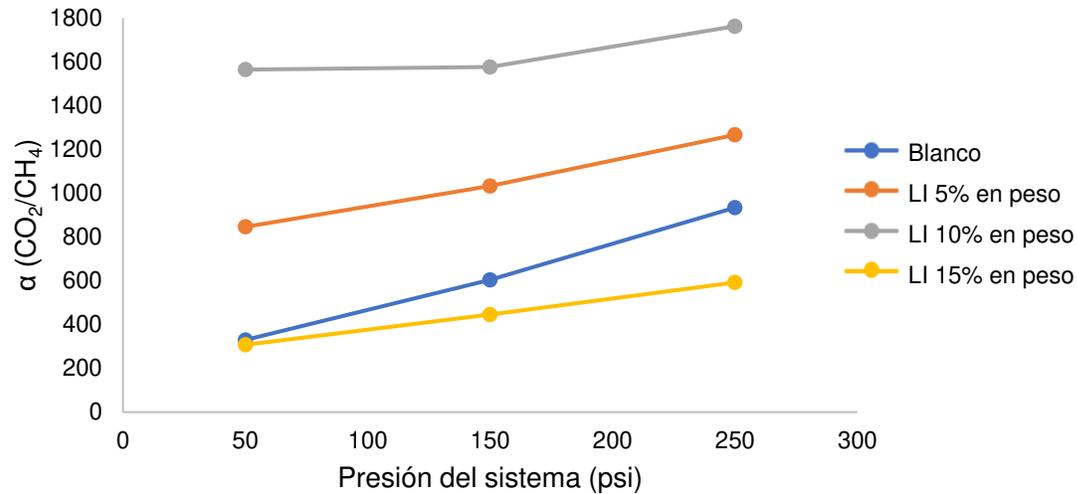


Figura 39. Selectividad del CO₂/CH₄ en las membranas compuestas respecto a la presión de operación.

4.3.5. Efecto de la carga de líquido iónico y la presión de operación sobre la difusión del dióxido de carbono

Con los datos de permeabilidad, se calculó el parámetro de la difusión molecular del CO₂ (D_{CO_2}) mediante la ecuación 13, cuyos resultados se muestran en la tabla 7, para las distintas presiones de operación y carga de LI. De forma global, los valores de difusión del CO₂ se encontraron dentro de un orden de magnitud de 10^{-9} cm²/s, los cuales fueron consistentes con lo reportado en la literatura (Zeng *et al.*, 2017; Abdulhamid *et al.*, 2019; Solís-Jácome, 2020) debido a que el proceso difusivo en membranas densas es más lento en comparación con las membranas porosas.

Tabla 7. Difusión del CO₂ en las membranas compuestas a distintas cargas de líquido iónico y presiones de operación.

Carga de líquido iónico (% en peso)	Presión de operación (psi)	D_{CO₂} × 10⁻⁹ (cm² s⁻¹)
0	50	5.04
	150	6.94
	250	8.59
5	50	2.73
	150	3.37
	250	3.12
10	50	2.60
	150	2.79
	250	4.09
15	50	14.90
	150	28.50
	250	44.30

En la figura 40 se muestra una reducción y posterior incremento de la difusión molecular de CO₂ en las membranas compuestas, conforme la carga de LI se incrementa. Este comportamiento puede deberse, en un principio, a la dificultad de la molécula de CO₂ de poder dispersarse en un medio en el que las cadenas poliméricas se encuentran impregnadas de LI y que las fuerzas de interacción electrostáticas combinadas dificultan la dispersión del CO₂ (Tomé y Marrucho, 2015). Cuando se presenta el exceso de LI (15%), es posible que para las moléculas de CO₂ les sea más sencillo dispersarse ahora que el medio se encuentra constituido en su mayoría por LI, es decir, es mayor su difusión en un medio líquido (Moganty y Baltus, 2010). Sin embargo, debe quedar claro que esto no significa que la permeabilidad del CO₂ aumente también, ya que se contradiría con lo anteriormente establecido acerca de la baja permeabilidad por el exceso de LI. Se debe recordar que la estimación de la permeabilidad es un efecto combinado de la difusión y la solubilidad.

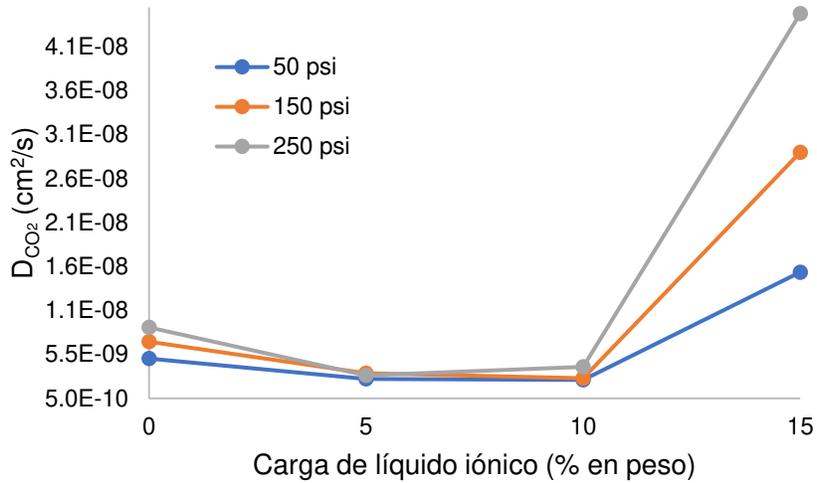


Figura 40. Difusión del CO₂ en las membranas compuestas respecto a la carga de LI.

En la figura 41 se muestra que la difusión molecular de CO₂ en la membrana compuesta incrementa conforme la presión de operación también incrementa. Este comportamiento puede deberse al aumento en el movimiento de las moléculas de CO₂, lo que da a lugar a una mayor rapidez de dispersión de las moléculas. Asimismo, si se agrega el hecho de que el aumento de carga de LI incrementa la movilidad de las cadenas poliméricas, es consistente con lo indicado en la literatura (Lin *et al.*, 2001; García-Guadarrama, 2007), y se podría explicar el incremento significativo de la D_{CO_2} cuando el porcentaje es del 15% de LI.

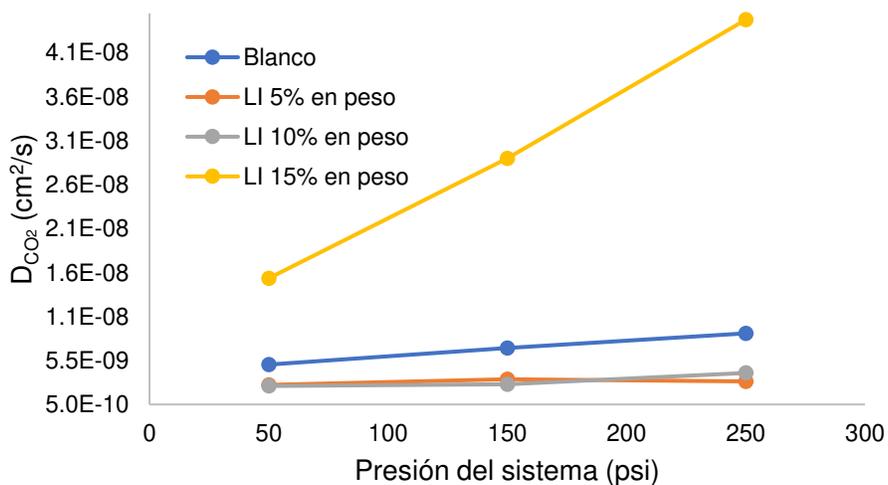


Figura 41. Difusión del CO₂ en las membranas compuestas respecto a la presión de operación.

4.3.6. Efecto de la carga de líquido iónico y la presión de operación sobre la solubilidad del dióxido de carbono

Para el cálculo de la solubilidad del CO₂ (S_{CO_2}), se empleó la ecuación 14 con los datos de permeabilidad y difusión, y los resultados se muestran en la tabla 8, para las distintas presiones de operación y carga de LI. De forma global, los valores del coeficiente S_{CO_2} se encontraron en un rango de entre 0.35 a 66.31 cm³_{STP} cm⁻³ cmHg⁻¹, los cuales son consistentes con lo reportado en la literatura (Kalantari *et al.*, 2020; Solís-Jácome, 2020). Se infirió que el incremento pudo deberse a las interacciones electrostáticas de la molécula del CO₂ con el copolímero PEBA^X@2533 para formar interacciones cuadrupolo-dipolo y complejos LI-CO₂ con el [Ch⁺][But⁻], como se mencionó anteriormente en el apartado referente al efecto del LI sobre la selectividad.

Tabla 8. Solubilidad del CO₂ en las membranas compuestas a distintas cargas de líquido iónico y presiones de operación.

Carga de líquido iónico (% en peso)	Presión de operación (psi)	S_{CO_2} (cm ³ _{STP} cm ⁻³ cmHg ⁻¹)
0	50	4.00
	150	2.44
	250	1.84
5	50	32.12
	150	12.90
	250	10.15
10	50	66.31
	150	21.56
	250	10.37
15	50	1.06
	150	0.56
	250	0.35

Analizando de forma gráfica los datos de la tabla 8, en las figuras 42a y 42b se puede apreciar el comportamiento del coeficiente de solubilidad S_{CO_2} cuando la carga de LI y presión de operación van en ascenso, respectivamente.

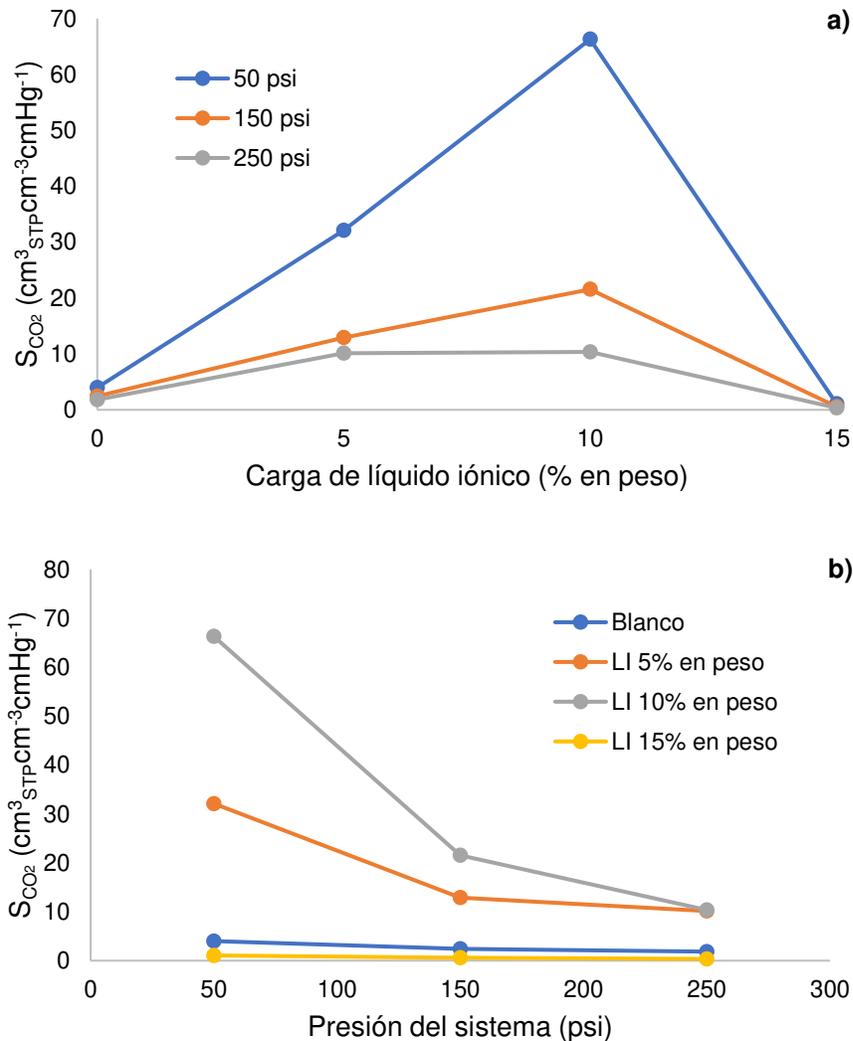


Figura 42. Solubilidad del CO₂ en las membranas compuestas respecto a a) la carga de LI y b) la presión de operación.

En el primer caso, el comportamiento de la solubilidad del CO₂ tiende a ser similar con el de la permeabilidad cuando el contenido de LI va ascendiendo, teniendo un valor máximo cuando se alcanza el 10% y, posteriormente, disminuyendo cuando llega al 15%. En principio, esto puede deberse a la fuerte afinidad del anión [But⁻] que tiene con el CO₂ sobre el CH₄, pero cuando se presenta el exceso, la solubilidad del CO₂ se complica cuando la molécula no tiene un libre tránsito a través de las cadenas poliméricas (reducción del volumen libre).

En el segundo caso, cuando la presión de operación tiende a incrementarse, la solubilidad sufre de una disminución cuando las cargas de LI fueron de 5% y 10%. Ante esto se puede inferir que, al disminuir el volumen libre por efecto de la presión

hidrostática, se reduce el posible contacto de moléculas de CO₂ que pueden tener con el LI impregnado en las cadenas poliméricas, reduciendo con ello la solubilidad. Por lo tanto, dada la compactación de las cadenas poliméricas, el coeficiente S_{CO₂} se encuentra ligado a la presión hidrostática.

4.3.7. Efecto de la carga de líquido iónico y la presión de operación sobre el coeficiente de transferencia global de masa del dióxido de carbono

Para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa del CO₂ (k_{g,CO_2}), se empleó la ecuación 15 junto con los datos obtenidos de las pruebas de permeabilidad. Los resultados se muestran en la tabla 9 para las distintas presiones de operación y carga de LI, donde los valores del coeficiente k_{g,CO_2} se encuentran en un orden de magnitud de 10⁻⁷ m/s. Este orden de magnitud es distinto a lo reportado en la literatura (Albo *et al.*, 2010; Gomez-Coma *et al.*, 2014; Gomez-Coma *et al.*, 2016a) quienes reportan un orden de magnitud de 10⁻⁴ m/s para membranas compuestas. Esta diferencia puede ser atribuida al tipo de membrana que se elaboró en dicho trabajo, las cuales fueron porosas.

Tabla 9. Coeficiente global de transferencia de masa del CO₂ en las membranas compuestas a distintas cargas de líquido iónico y presiones de operación

Carga de líquido iónico (% en peso)	Presión de operación (psi)	k_g experimental $\times 10^{-7}$ (m s ⁻¹)
0	50	5.54
	150	0.70
	250	0.28
5	50	3.71
	150	1.68
	250	0.56
10	50	4.20
	150	0.87
	250	0.49
15	50	5.14
	150	1.62
	250	1.22

Las membranas desarrolladas en este trabajo de investigación corresponden a un material denso. Por lo tanto, el bajo valor de k_g puede dar a entender que la transferencia de masa del CO_2 es más lenta y, como consecuencia, se presenta una reducción en el volumen libre, por efecto del aumento de la presión de operación. Este mismo efecto también se puede ver reflejado en el orden de magnitud del coeficiente de difusión entre membranas densas y porosas.

Analizando de forma gráfica los datos de la tabla 9, en las figuras 43a y 43b se puede apreciar el comportamiento del coeficiente k_{g,CO_2} variando la carga de LI y presión de operación, respectivamente.

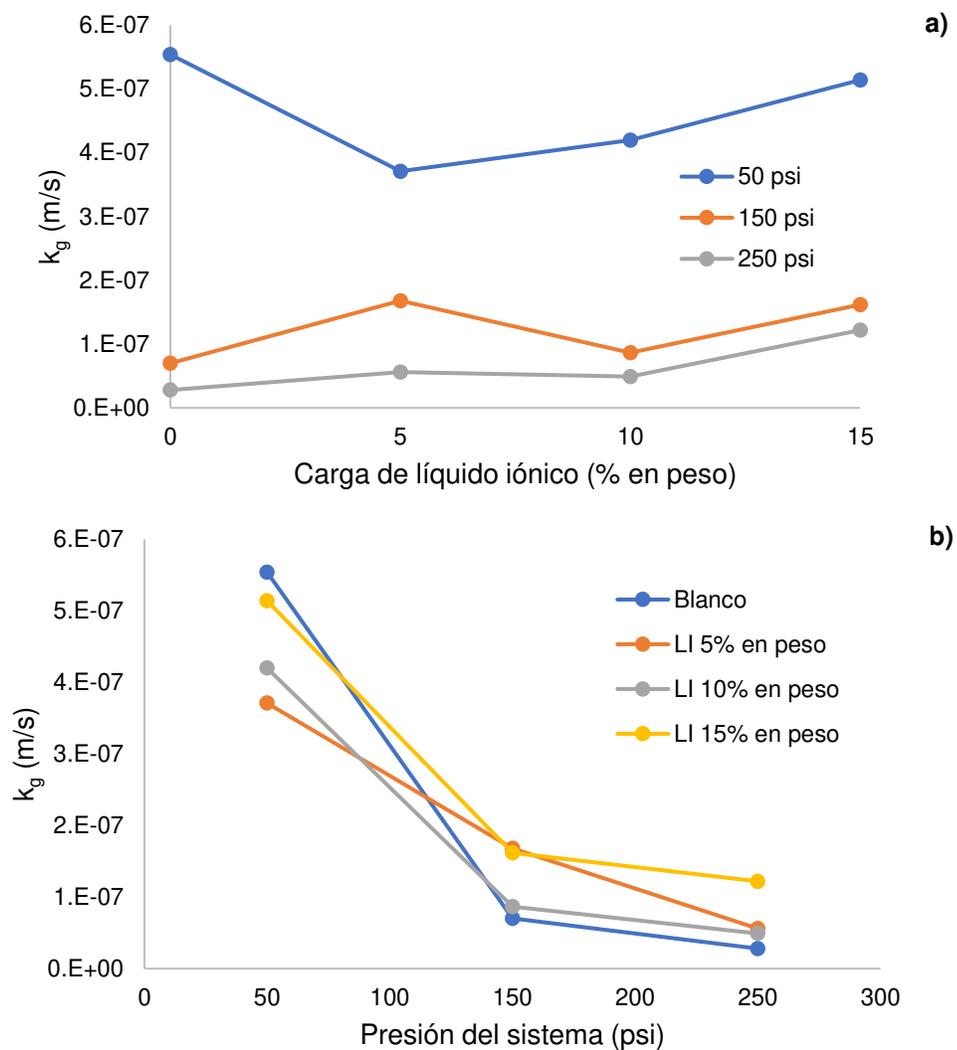


Figura 43. Transferencia global de masa del CO_2 en las membranas compuestas respecto a a) la carga de LI y b) la presión de operación.

En el primer caso, el coeficiente k_{g,CO_2} no muestra una tendencia definida en las tres curvas de presión cuando la carga es del 5 y 10%. Tiende a disminuir en una baja presión (50 psi), pero conforme esta incrementa (150 y 250 psi), la transferencia aumenta ligeramente para después disminuir. No obstante, cuando la carga es del 15%, está claro que el coeficiente de transferencia incrementa en los tres casos de presión. La explicación a este comportamiento puede ser el mismo abordado en la difusividad, en donde se menciona una dificultad de la molécula del CO_2 para transitar a través de la membrana, debido a la alta viscosidad del $[Ch^+][But^-]$; sin embargo, cuando hay exceso, el medio por el cual se desplaza la molécula le es más sencillo de transitar debido a que está constituido en su mayoría por líquido.

En el segundo caso, respecto a la presión de operación, el coeficiente k_{g,CO_2} muestra una clara disminución, que coincide con lo indicado en la literatura (Gomez-Coma *et al.*, 2014; Gomez-Coma *et al.*, 2016a) acerca de resistencias, tanto en la fase gas, como en el líquido (LI) y en el copolímero. Por lo que, al igual que en el caso de la solubilidad del CO_2 , se puede afirmar también que la disminución del volumen libre, por efecto de compactación de la presión hidrostática, obliga a que la velocidad de las moléculas de CO_2 vaya disminuyendo para ajustarse al nuevo espacio que existe entre las cadenas poliméricas.

4.3.8. Gráfica de Robeson

Para comparar los resultados de rendimiento de las membranas compuestas elaboradas en este trabajo de investigación, con los reportados en la literatura, se emplea la gráfica de Robeson, que relaciona la permeabilidad y la selectividad para separar el CO_2 de una corriente constituida en su mayoría por CH_4 .

Robeson establece que existe una relación de compensación entre la permeabilidad y la selectividad de una membrana polimérica, por lo que al irse desarrollando más tipos de materiales desde la década de los 90, se les tuvo que asignar una categoría específica para apreciar el impacto comercial de cada uno de estos materiales. Por lo anterior, se estableció un límite superior para

posteriormente fijar tres áreas de alto, medio y bajo impacto comercial para la relación CO_2/CH_4 (Robeson, 2008; McDanel *et al.*, 2015; Ding *et al.*, 2019).

En la figura 44 se muestra una gráfica de Robeson, la cual compara los datos de permeabilidad y selectividad de las membranas compuestas desarrolladas en este trabajo de investigación, con algunos otros trabajos mencionados en el apartado de antecedentes y resultados. La mayoría mencionan membranas densas que fueron hechas a partir de PEBA[®] y LI, pero en el caso de Bernardo *et al.* (2009) y Zhang *et al.* (2013) los materiales poliméricos fueron diversos, donde se destacan: el acetato de celulosa comercial, el teflón AF 2400, el Hyflon AD 80, el cytop, poliamidas, policarbonatos, entre otros. La presente comparación se realizó con la finalidad de marcar una diferencia con la PEBA[®].

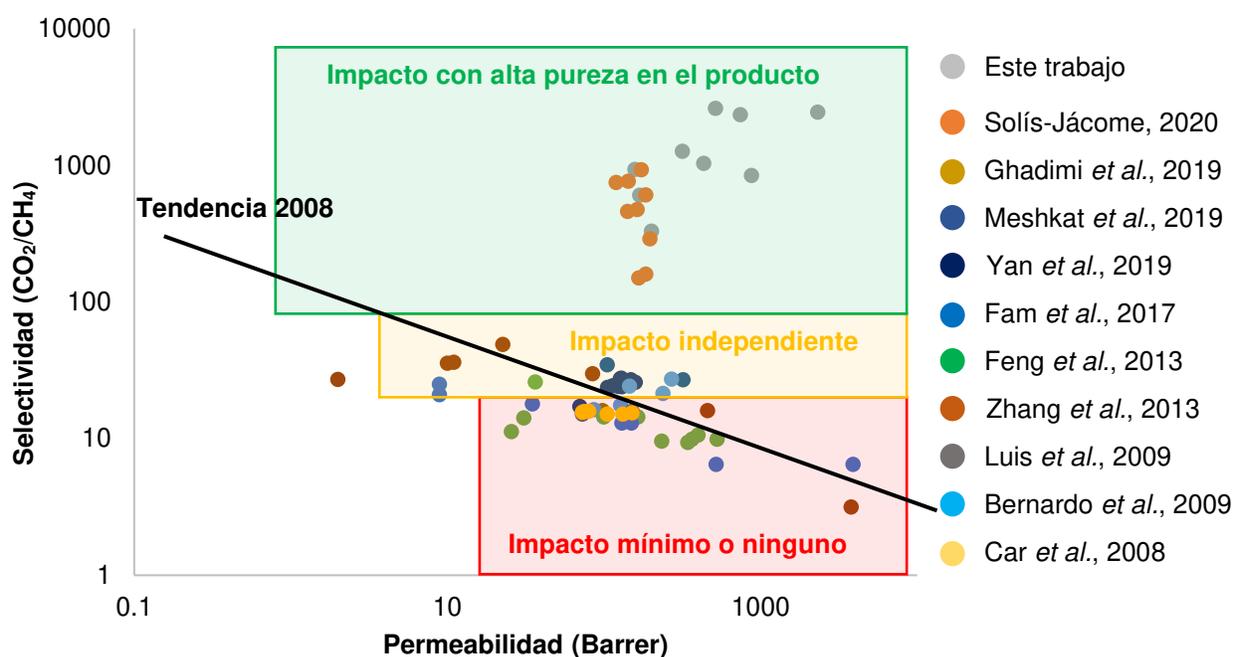


Figura 44. Gráfica de Robeson que relaciona permeabilidad y selectividad de membranas poliméricas con tres áreas de impacto comercial (Fuente: Propia).

Como se puede observar en la figura 44, los resultados de las membranas compuestas desarrolladas en este trabajo de investigación y las desarrolladas por Solís-Jácome (2020), se encuentran dentro del área designada como de alto impacto, lo que las vuelve comercialmente atractivas para su uso en la separación

del CO₂. Esta figura también ilustra la importancia de incorporar solventes (líquidos iónicos) para tratar de mejorar la selectividad y acelerar el mecanismo de solución-difusión de las moléculas del CO₂ a través de membranas densas.

4.4. Modelado matemático

Para comparar el modelo matemático propuesto con respecto a la segunda ley de Fick, se determinó la correlación de los datos de concentración de CO₂ permeado, obtenidos durante las pruebas de permeabilidad, con una difusión fickiana y una difusión efectiva que valora los efectos del cambio de presión, más un término de transporte convectivo que considera el efecto de la inclusión de LI.

4.4.1. Modelo a partir de la segunda ley de Fick

Se resolvió el modelo matemático representado por la ecuación 7, que únicamente toma en cuenta el coeficiente difusivo molecular calculado a partir de la ecuación 13. Se llevó a cabo la correlación entre la simulación y los datos experimentales de concentración de CO₂ permeado a través de la membrana compuesta. Los resultados se muestran en la figura 45 donde la presión de operación se mantiene a 50 psi y únicamente se varía la carga de LI en 0, 5, 10 y 15% para poder apreciar su impacto en la absorción del CO₂ de la corriente de mezcla de gas.

Analizando las correlaciones, se puede apreciar que en las distintas condiciones de presión y de contenido de LI, el modelo de la difusión fickiana no se ajustó con lo experimental. Los valores de R² para las distintas cargas de LI fueron de 0.1616, 0.1118, 0.0703 y 0.1660, respectivamente. Todos los valores de R² representan correlaciones significativamente bajas y, de acuerdo con la literatura (Dagnino, 2014; Laguna, 2014; Gordón-Mendoza *et al.*, 2015), se debe tener un valor de al menos de 0.9 para considerar que el modelo es capaz de predecir el proceso.

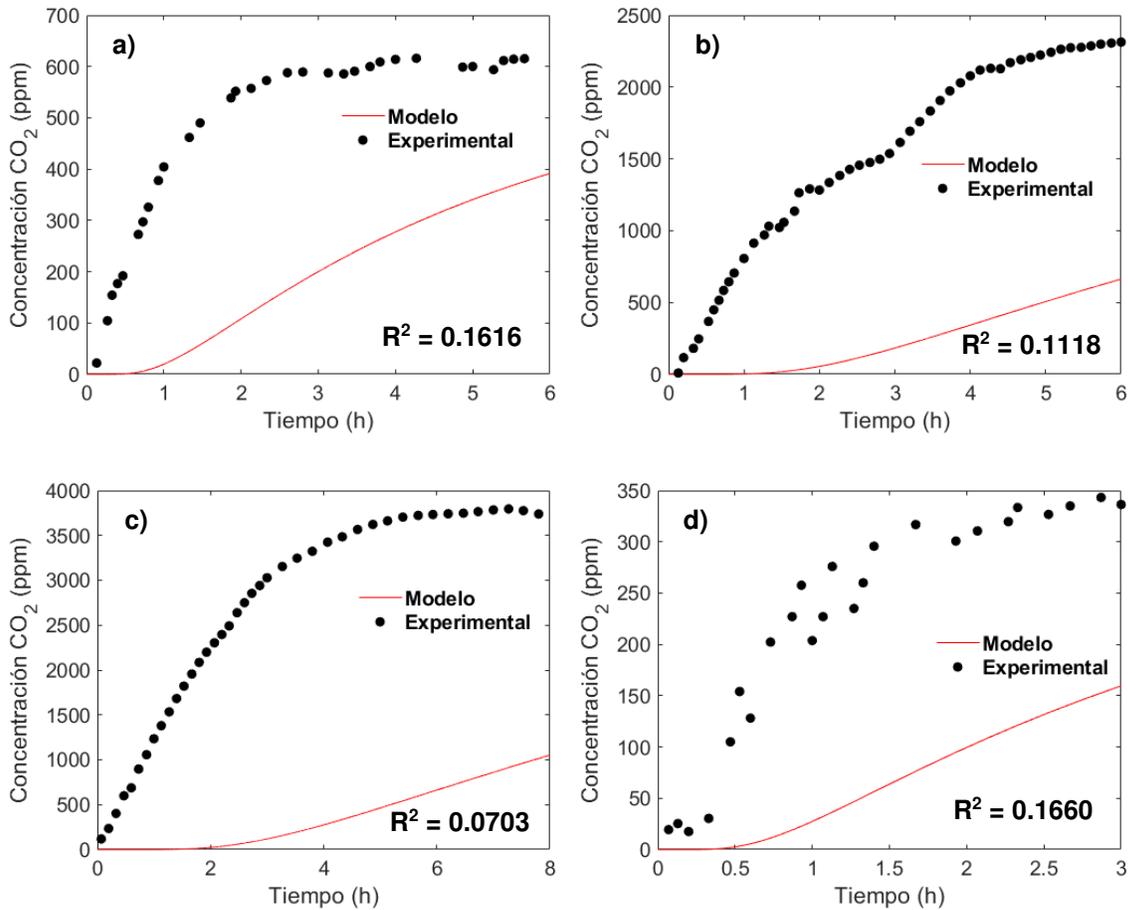


Figura 45. Correlaciones de la segunda ley de Fick respecto a los resultados experimentales de concentración de CO₂ a 50 psi y cargas de LI a a) 0%; b) 5%; c) 10%; y d) 15%.

Diversos modelos matemáticos se han propuesto en la literatura (Chen *et al.*, 2001; Abedini *et al.*, 2010; Minelli *et al.*, 2013), cuyas correlaciones acerca de la difusión en membranas densas resultan ser aceptables. Sin embargo, sólo describen procesos considerando un estado estacionario. En la figura 45 es claro apreciar que ni siquiera en el estado estacionario, el modelo de difusión fickiana fue capaz de ajustarse a los datos experimentales. Es por ello que resultó necesario llevar a cabo un modelado matemático basado en la segunda ley de Fick, pero con la modificación de considerar a la difusión como efectiva e incluir, además, un término de transporte de masa convectivo por la incorporación del LI en la matriz polimérica.

Chen *et al.* (2001) indicaron que en varios modelos matemáticos previos, que tuvieron el propósito de simular el comportamiento de la concentración de los gases permeados en membranas densas, se consideraban parámetros implícitos en el coeficiente de difusión. Mencionaron que estos parámetros se encontraban relacionados, de manera justificada, con aspectos que tuvieran algún efecto considerable sobre las cadenas poliméricas. Por ejemplo, los cambios de temperatura, presión de operación, concentración o interacción de los permeados con el material de la membrana.

Con base en lo anterior, se propusieron parámetros explícitos en la difusión efectiva y, mediante un ajuste paramétrico, se pudo definir el valor de dichos parámetros para determinar así la naturaleza de las membranas compuestas, en las que se incluye el $[\text{Ch}^+][\text{But}^-]$, respecto a los cambios de presión de operación y las cargas de LI.

Tomando en cuenta la inclusión del $[\text{Ch}^+][\text{But}^-]$, Tong y Ho (2017) señalaron que cuando se usan líquidos iónicos en el desarrollo de membranas para la separación del CO_2 , el mecanismo de solución-difusión se ve mejorado hasta el punto de que aumentan tanto la permeabilidad como la selectividad. De tal manera que, considerando el impacto que conlleva la introducción del $[\text{Ch}^+][\text{But}^-]$, se propuso un término de transporte de masa convectivo que valorara la transferencia global de masa del CO_2 calculado, considerando el área volumétrica de la membrana y la diferencia de concentración del CO_2 circulado.

4.4.2. Modelo a partir de una difusión irregular

Ahora, para el caso del modelo propuesto con difusión irregular o efectiva, se empleó la ecuación 17, que además considera el efecto del LI, mediante la incorporación del coeficiente de transferencia global de masa del CO_2 (ecuación 15). Este modelo también considera a los coeficientes de difusión molecular D_{CO_2} y solubilidad S_{CO_2} (ecuaciones 13 y 14, respectivamente). Se llevó a cabo una estimación paramétrica para calcular, tanto el valor del coeficiente de difusión efectiva (D_{eff}), como el de los parámetros implícitos $[f(P, \mathcal{L})]$, con el método de Levenberg-Marquardt (LM). En la figura 46, se presentan las correlaciones

empleando las mismas condiciones que se usaron con el modelo de difusión fickiana, donde la presión de operación se mantiene a 50 psi y únicamente se varía la carga de LI en 0, 5, 10 y 15%, para poder apreciar su impacto en la absorción del CO₂ de la corriente de mezcla de gas.

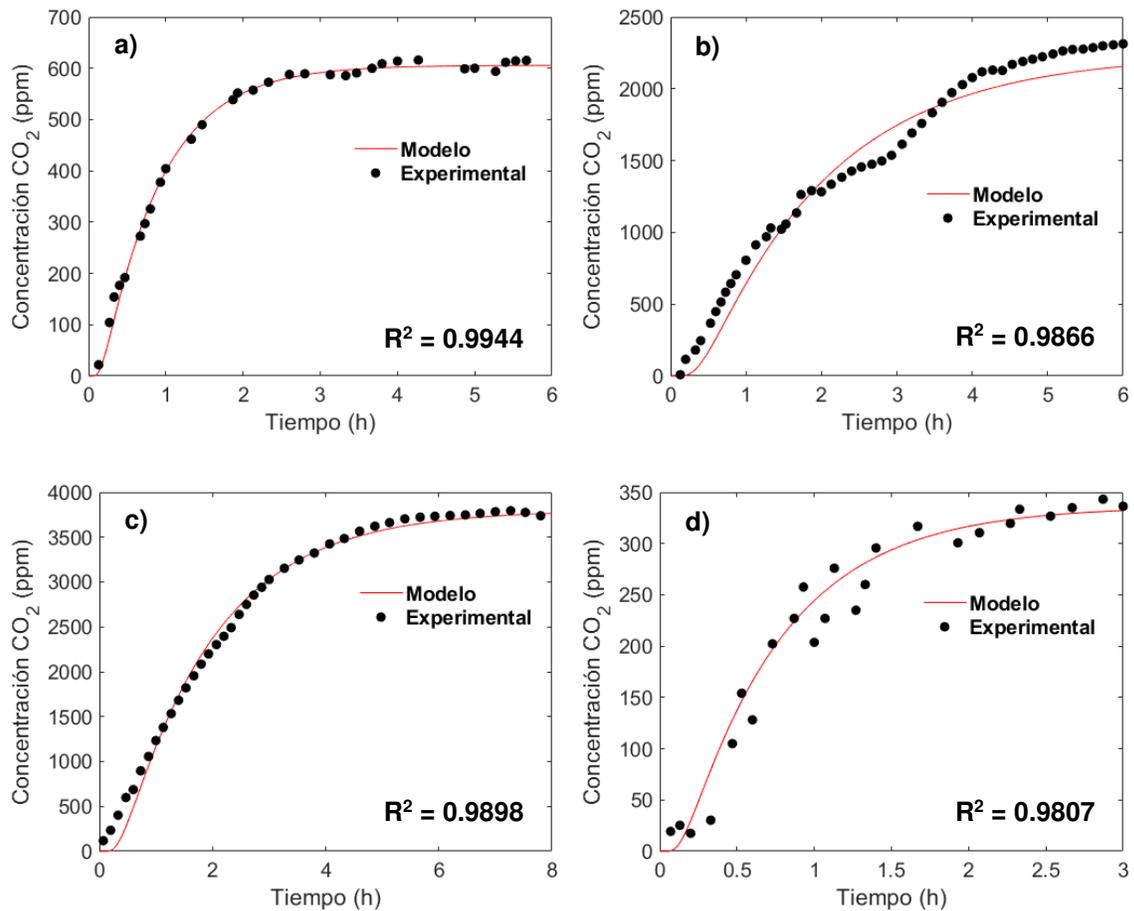


Figura 46. Correlaciones del modelado propuesto respecto a los resultados experimentales de concentración de CO₂ a 50 psi y cargas de LI a a) 0%; b) 5%; c) 10%; y d) 15%.

En todos los casos el coeficiente R² tuvo valores de 0.9944, 0.9866, 0.9898 y 0.9807, lo que significó que los parámetros determinados por el método de LM y el modelo propuesto se ajustaron satisfactoriamente a los datos experimentales de concentración de CO₂ permeado.

En la tabla 10 se muestra una comparativa de los valores de R² de ambos modelos presentados, evaluando todas las condiciones de presión y carga de LI. Se puede apreciar que todos los valores correspondientes a la precisión del modelo de solución-difusión considerando únicamente la segunda ley de Fick, se ubican en

un rango de 0.0014 a 0.7226, es decir por debajo del mínimo requerido. En contraste, en el modelo modificado que incorpora la difusividad efectiva y el transporte convectivo por el LI, los valores se ubican entre 0.9807 y 0.9980. Lo anterior asegura que el modelo matemático que se propone en este trabajo es el más apropiado para la descripción de la concentración de CO₂ capturado.

Tabla 10. Comparación de R² de los modelos a distintas presiones y cargas de líquido iónico.

Carga de líquido iónico (% en peso)	Presión de operación (psi)	R ² (Fick)	R ² (Irregular)
0	50	0.1616	0.9944
	150	0.4328	0.9890
	250	0.4990	0.9936
5	50	0.1118	0.9866
	150	0.0064	0.9980
	250	0.0014	0.9965
10	50	0.0703	0.9898
	150	0.1963	0.9917
	250	0.2249	0.9950
15	50	0.1660	0.9807
	150	0.6483	0.9813
	250	0.7226	0.9845

Una vez que se tuvo la certeza de que el modelo propuesto es apropiado por su ajuste con los datos experimentales, se procedió a identificar los parámetros implícitos en el coeficiente de difusión efectiva, es decir, la función f que tiene relación con los cambios de presión de operación y cargas de LI que afectan a las cadenas poliméricas de la membrana densa $[f(P, \mathcal{L})]$.

De manera inicial, se empleó el coeficiente de difusión molecular que se calculó mediante la ecuación 13 y se despejó la función f de la ecuación 19 para su estimación. En la tabla 11 se enlistan los valores del coeficientes de difusión molecular (D_{CO_2}), el coeficiente de difusión efectiva (D_{eff}) y el de la función f que se definió en la expresión de este último coeficiente de difusión. Analizando estos datos, se pueden establecer varios puntos: en primer lugar, los valores de la difusión efectiva son congruentes con lo reportado en la literatura (Lin *et al.*, 2001; Solís-

Jácome, 2020) al encontrarse en un orden de magnitud de 10^{-8} ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), característico de las membranas densas; y, en segundo lugar, los parámetros implícitos de la función f se correlacionan cuando se ve incrementada la presión de operación y carga de LI.

Tabla 11. Difusión molecular del CO_2 , efectiva y función f .

Carga de líquido iónico (% en peso)	Presión de operación (psi)	$D_{\text{CO}_2} \times 10^{-9}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	$D_{\text{eff}} \times 10^{-8}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	$f(P, \mathcal{L})$ (adimen.)
0	50	5.04	3.02	5.99
	150	6.94	16.82	24.23
	250	8.59	19.79	23.04
5	50	2.73	1.55	5.69
	150	3.37	16.83	49.93
	250	3.12	26.52	85.00
10	50	2.60	2.17	8.35
	150	2.79	21.46	76.92
	250	4.09	34.57	84.53
15	50	14.90	7.64	5.13
	150	28.50	25.39	8.91
	250	44.30	33.71	7.61

En resumen, con el análisis anterior, se propuso que los parámetros implícitos fueran la presión hidrostática (P_H) y la presión de plastificación (P_P), debido a que ambas tienen la capacidad de modificar las cadenas poliméricas. Además, estas permiten reducir o aumentar el volumen libre de la membrana y variar propiedades como la permeabilidad, la selectividad, la solubilidad y, por ende, la transferencia de masa, tal y como se pudo observar en las secciones anteriores. La ecuación 21 es la propuesta de cómo se correlacionan estos dos parámetros de presión, la cual toma como base la relación de la porosidad (ϵ) y tortuosidad (τ) en expresiones en las que se también se aborda la difusividad efectiva de un componente A ($D_{A,\text{eff}}$) en membranas porosas (ecuación 22) (Ortega-Viera, 2018).

$$f(P, \mathcal{L}) = \frac{P_H}{P_P} \quad (21)$$

$$D_{A,eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot D_{AB} \quad (22)$$

Donde ε representa la fracción de huecos, o espacios vacíos, en un material y cuyo valor se encuentra entre 0 y 1. Mientras que, τ es la dificultad de una partícula de fluido en recorrer el seno del medio poroso y, para su cálculo, se recurre a modelos como el presentado en la ecuación 23 (Ortega-Viera *et al.*, 2016).

$$\tau = \frac{1}{\varepsilon} \quad (23)$$

Ya con la expresión propuesta de la función $f(P, \mathcal{L})$, representada en la ecuación 21, se reescribió el modelo matemático propuesto (ecuación 19) quedando como:

$$\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} = D_{CO_2} \left(\frac{P_H}{P_P} \right) \frac{\partial^2 C_{CO_2}}{\partial x^2} + k_g \frac{A}{V} (C_{CO_2, in} - C_{CO_2}) \quad (24)$$

Empleando una vez más el método de LM se determinaron los valores de los parámetros P_H y P_P , cuyos resultados se muestran en la tabla 12, donde los datos de P_H se encontraron en un intervalo de 0.0103 a 0.2203 psi y P_P , en un rango de 0.0020 a 0.0026 psi. Con estos valores se pudo evidenciar que la presión hidrostática, ejercida por la presión de operación, mantiene un dominio en todas las evaluaciones hechas a las membranas compuestas. Esto explicaría que al verse compactado el volumen libre, se apreciaron disminuciones en propiedades como la \mathcal{P}_{CO_2} , la S_{CO_2} y el k_{g,CO_2} , pero un aumento de la α_{CO_2/CH_4} .

En cambio, al compararse estos resultados con los de una membrana porosa, por ejemplo, del trabajo de Ortega-Viera *et al.* (2016) donde los valores de ε y τ se encuentran en rangos de entre 0 – 1 y 1 – 3, respectivamente, se puede afirmar que hay una similitud con los parámetros P_H y P_P . Esto cuando se compara τ y P_P , en el que representan, ambos, la dificultad de una partícula de desplazarse a través de la membrana, siendo el caso de un medio denso el más complicado debido a que el espacio entre cadenas poliméricas es más reducido que el de un material poroso.

Tabla 12. Parámetros de presión hidrostática y de plastificación.

Carga de líquido iónico (% en peso)	Presión de operación (psi)	P_H (psi)	P_P (psi)
0	50	0.0120	0.0020
	150	0.0533	0.0022
	250	0.0595	0.0026
5	50	0.0121	0.0021
	150	0.1199	0.0024
	250	0.2203	0.0026
10	50	0.0186	0.0022
	150	0.1813	0.0024
	250	0.2199	0.0026
15	50	0.0103	0.0020
	150	0.0205	0.0023
	250	0.0199	0.0026

Analizando los resultados de la tabla 12, se puede observar que el parámetro P_H tendió a incrementar conforme aumentó la carga de LI y lo mismo sucedió con la presión de operación, excepto cuando la carga de LI fue del 15%, donde el incremento se vio interrumpido y los valores se encontraron, ligeramente, por debajo de lo encontrado en el blanco. Asimismo, en el caso de carga de LI del 15%, se presentó una disminución de P_H cuando la presión cambió de 150 a 250 psi, por lo que la posible explicación a esta reducción pudo deberse al exceso del LI en la membrana compuesta, lo que evidencia que el 10% del $[Ch^+][But^-]$ representa el límite máximo para mejorar el rendimiento de una membrana compuesta con PEBA^X® 2533.

Del mismo modo, el parámetro P_P mostró un incremento mínimo, respecto al aumento del LI en la membrana, siendo más significativo cuando la presión de operación ascendió. Con esto se pueden considerar dos aspectos: el primero es acerca de la presencia constante del fenómeno de la plastificación, al separar el CO₂ por medio de membranas densas, que depende de la presión de operación; el segundo es referente al LI, en el que su inclusión solo mejora los efectos del parámetro P_H . Por lo tanto, se puede inferir que la resistencia a la plastificación se incrementa en las cadenas poliméricas bajo la presencia del LI.

Capítulo 5

Conclusiones y perspectivas

5.1. Conclusiones

En este trabajo de investigación se elaboraron membranas compuestas a partir de PEBA^X® 2533 y [Ch⁺][But⁻], las cuales se sometieron a una estimación de permeabilidad de CO₂. Asimismo, se realizó un modelado matemático para evaluar características de las membranas compuestas con el LI, mediante una validación con los datos experimentales medidos del gas permeado.

La caracterización de las membranas por TGA reveló un comportamiento de descomposición térmica en tres etapas, a 42.82 °C, 200.86 °C y 414.90 °C, con pérdidas de masa de la muestra de 3.27%, 9.08% y 85.13%, respectivamente. Sin embargo, también se confirmó que las membranas presentaron una absorción de humedad del ambiente, debido a la característica hidrofílica del LI.

Las membranas se evaluaron a distintas presiones de operación y porcentajes de masa de LI. Se comprobó que en las membranas con un 10% de LI, las propiedades como la permeabilidad, selectividad y solubilidad del CO₂ mejoraron en más del 100% respecto al blanco. Cuando la presión de operación fue de 50 psi, la permeabilidad se incrementó de 201.48 Barrer a 1726.13 Barrer, con 0% y 10% de LI, respectivamente. El aumento de la presión de operación evidenció, en todos los casos, una disminución de propiedades tales como la permeabilidad, la solubilidad y la transferencia global de masa, por su efecto directo en la matriz polimérica.

Por su parte, se desarrolló un modelo matemático con base en la segunda ley de Fick, considerando un coeficiente de difusión efectiva y la inclusión de un término de transferencia de masa convectivo, para considerar el efecto del [Ch⁺][But⁻], el cual fue validado con los datos experimentales. El modelo de solución-difusión de CO₂ modificado, junto con la estimación paramétrica, empleando el método de LM, presentó un mejor ajuste comparado con el modelo que solo considera difusión fickiana, obteniéndose valores de R² superiores al 0.98 en todos los casos evaluados experimentalmente.

Del mismo modo, se realizó una reestimación paramétrica, donde se propuso que los parámetros implícitos en el coeficiente de difusión efectiva del modelo fueran la presión hidrostática y la presión de plastificación, ambos con efectos directos

sobre las cadenas poliméricas de la membrana, puesto que dan una posible explicación al comportamiento de la permeabilidad, selectividad, solubilidad y difusión del CO₂ mostrado gráficamente. Se concluyó que la presión de plastificación no fue relevante en comparación con la presión hidrostática. Los valores estimados de dichos parámetros, revelaron el tipo de presión dominante sobre la estructura polimérica densa. Lo anterior, podría servir para determinar el escenario idóneo para una selectividad estable del CO₂/CH₄, sin riesgo latente de una plastificación de la membrana. En este caso, las condiciones óptimas del sistema se presentan cuando la carga es de 5% del [Ch⁺][But] a 250 psi y 35 °C; lo anterior es debido a la diferencia entre P_H y P_P, esto es, 22.0322 psi contra 0.2592 psi.

Finalmente, se puede concluir que el modelo matemático propuesto, que incluye el coeficiente de difusión efectiva, podría ser empleado para el desarrollo de equipos de separación de gases con membranas densas compuestas.

5.2. Perspectivas

Con base en lo desarrollado en este trabajo de investigación, se establecieron las siguientes perspectivas con el propósito de poder generar mayor conocimiento.

En principio, se recomienda realizar un análisis de la cinética de reacción entre el $[\text{Ch}^+][\text{But}^-]$ y el CO_2 , para poder estimar parámetros cinéticos. De este modo, dicho modelo cinético podría ser incluido en un mecanismo de solución-difusión con transporte facilitado, que es el fenómeno que se presenta con base en los resultados de este trabajo mostrados en la gráfica de Robenson.

Así mismo, en trabajos posteriores, donde se empleen de manera parcial o completa los componentes como la PEBA[®] 2533 y el $[\text{Ch}^+][\text{But}^-]$, es recomendable que se emplee una composición de mezcla de gas que incluya al H_2S , para lograr una corriente de gas lo más parecido al gas natural. Esto permitiría evaluar de manera más apropiada la selectividad y permeabilidad de las membranas con posible atractivo comercial.

Bibliografía

Abanades, J. C., Arias, B., Lyngfelt, A., Mattisson, T., Wiley, D. E., Li, H., Ho, M. T., Mangano, E. & Brandani, S. (2015). Emerging CO₂ capture systems. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 40, 126-166.

Abd El-Lateef, H. M., Abbasov, V. M., Aliyeva, L. I., & Ismayilov, T. A. (2012). Corrosion protection of steel pipelines against CO₂ corrosion-a review. *Chemistry Journal*, 2(2), 52-63.

Abdulhamid, M. A., Genduso, G., Wang, Y., Ma, X., & Pinnau, I. (2019). Plasticization-resistant carboxyl-functionalized 6FDA-polyimide of intrinsic microporosity (PIM-PI) for membrane-based gas separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(12), 5247-5256.

Abedini, R., & Nezhadmoghadam, A. (2010). Application of membrane in gas separation processes: its suitability and mechanisms. *Petroleum y Coal*, 52(2), 69-80.

Adewole, J. K., Ahmad, A. L., Ismail, S., & Leo, C. P. (2013). Current challenges in membrane separation of CO₂ from natural gas: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 17, 46-65.

Ahmad, F., Lau, K. K., Shariff, A. M., & Murshid, G. (2012). Process simulation and optimal design of membrane separation system for CO₂ capture from natural gas. *Computers & Chemical Engineering*, 36, 119-128.

Albo, J., Luis, P., & Irabien, A. (2010). Carbon dioxide capture from flue gases using a cross-flow membrane contactor and the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(21), 11045-11051.

Arias, L., Perea, Y., & Zapata, J. E. (2017). Cinética de la transferencia de masa en la deshidratación osmótica de mango (*Mangifera indica L.*) var. Tommy Atkins en función de la temperatura. *Información Tecnológica*, 28(3), 47-58.

Asghari, M., & Afsari, M. (2018). Effect of ethylene oxide functional groups in PEBA-CNT membranes on CO₂/CH₄ mixed gas separation. *Journal of Membrane Science and Research*, 4(1), 34-40.

Bernardo, P. & Drioli, E. (2010). Membrane gas separation progresses for process intensification strategy in the petrochemical industry. *Petroleum Chemistry*, 50(4), 271-282.

Bernardo, P., Drioli, E. & Golemme, G. (2009). Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(10), 4638-4663.

Bondar, V. I., Freeman, B. D., & Pinnau, I. (1999). Gas sorption and characterization of poly (ether-b-amide) segmented block copolymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37(17), 2463-2475.

Bravo-Valero, A. (2009). *Evaluación del efecto de la concentración y flujo de hidróxido de sodio en la absorción química del dióxido de carbono puro en la columna de relleno del laboratorio de operaciones y procesos unitarios de la FIQ* (Tesis de licenciatura). Universidad Emprendedora, Perú.

Car, A., Stropnik, C., Yave, W. & Peinemann, K. V. (2008). PEG modified poly(amide-b-ethylene oxide) membranes for CO₂ separation. *Journal of Membrane Science*. 307(1), 88-95.

Castruita de León, G., Montes-Luna, A. J. & Yeverino-Miranda, C. Y. (2019). *Manual de operación de dispositivo para evaluación de desempeño de membranas para separación de gases*. México: Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA).

Çengel, Y. A., Ghajar, A. J., & D'Orneville, E. J. H. (2011). *Transferencia de calor y masa: fundamentos y aplicaciones*. México. McGraw-Hill.

Cetin, M., Ecevit, E., & Yucel, A. G. (2018). The impact of economic growth, energy consumption, trade openness, and financial development on carbon emissions: empirical evidence from Turkey. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(36), 36589-36603.

Chapra, S. C., Canale, R. P., Ruiz, R. S. G., Mercado, V. H. I., Díaz, E. M., & Benites, G. E. (2007). *Métodos numéricos para ingenieros*. México: McGraw-Hill.

Chen, C., Han, B., Li, J., Shang, T., Zou, J., & Jiang, W. (2001). A new model on the diffusion of small molecule penetrants in dense polymer membranes. *Journal of Membrane Science*, 187(1-2), 109-118.

Clarizia, G., Bernardo, P., Gorrasi, G., Zampino, D. & Carroccio, S. C. (2018). Influence of the preparation method and photo-oxidation treatment on the thermal and gas transport properties of dense films based on a poly(ether-block-amide) copolymer. *Materials*. 11(8), 1-18.

Cussler, E. L. (2009). *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. United States of America: Cambridge University Press.

Dagnino, J. (2014). Coeficiente de correlación lineal de Pearson. *Chil Anest*, 43, 150-153.

Dai, Z., Noble, R. D., Gin, D. L., Zhang, X., & Deng, L. (2016). Combination of ionic liquids with membrane technology: A new approach for CO₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 497, 1-20.

Datta, A. K., & Sen, P. K. (2006). Optimization of membrane unit for removing carbon dioxide from natural gas. *Journal of Membrane Science*, 283(1-2), 291-300.

de Gouw, J. A., Parrish, D.D., Frost, G. J., & Trainer, M. (2014), Reduced emissions of CO₂, NO_x, and SO₂ from U.S. power plants owing to switch from coal to natural gas with combined cycle technology, *Earth's Future*, 2, 75–82.

Ding, Y. (2019). Perspective on gas separation membrane materials from process economics point of view. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(2), 556-568.

Dong, K., Wang, Q., Lu, X., Zhou, Q., & Zhang, S. (2014). Structure, interaction and hydrogen bond. *Structures and Interactions of Ionic Liquids*, 151, 1-38.

Dong, L., Chen, M., Li, J., Shi, D., Dong, W., Li, X., & Bai, Y. (2016). Metal-organic framework-graphene oxide composites: A facile method to highly improve the CO₂ separation performance of mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 520, 801-811.

Donoso-Bravo, A., Mailier, J., Martin, C., Rodríguez, J., Aceves-Lara, C. A., & Wouwer, A. V. (2011). Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: a review. *Water Research*, 45(17), 5347-5364.

Drioli, E. & Giorno, L. (2016). *Encyclopedia of Membranes*. Italy: Springer Reference.

Environmental Protection Agency. (2011), *Guidance for determining best available control technology for reducing carbon dioxide emissions from bioenergy production*, United States of America: U. S. Environmental Protection Agency office of air and radiation.

Faiz, R., & Al-Marzouqi, M. (2009). Mathematical modeling for the simultaneous absorption of CO₂ and H₂S using MEA in hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science*, 342(1-2), 269-278.

Fam, W., Mansouri, J., Li, H. & Chen, V. (2017). Improving CO₂ separation performance of thin film composite hollow fiber with Pebax® 1657/ionic liquid gel membranes. *Journal of Membrane Science*. 537, 54-68.

Favvas, E. P., Figoli, A., Castro-Muñoz, R., Fíla, V. & He, X. (2018). Polymeric membrane materials for CO₂ separations, (Ed.) *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Carbon Dioxide Separation/Capture by Using Membranes*. Elsevier. 3-50.

Feng, S., Ren, J., Hua, K., Li, H., Ren, X. & Deng, M. (2013). Poly (amide-12-b-ethylene oxide)/polyethylene glycol blend membranes for carbon dioxide separation. *Separation and Purification Technology*. 116, 25-34.

Fernández-Moreno, J. W., & Munsibay-Cruz, E. L. (2013). *Efecto de los coeficientes de difusión de Fick y Stefan Maxwell en la transferencia de masa en mezclas líquidas ternarias*. (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional de Trujillo, Perú.

Gamez-Valero, N. E., & Cobo Ángel, M. I. (2018). Purificación de dióxido de carbono emitido en plantas de tratamiento de gas. *Ciencia en Desarrollo*. 9(2), 137-148.

García-Guadarrama, B. (2007). *Determinación de los coeficientes de solubilidad, difusión y permeabilidad de gases en polímeros mediante la técnica de decaimiento de la presión*. (Tesis de Maestría). Universidad Iberoamericana, México.

Ghadimi, A., Gharibi, R., Yeganeh, H., & Sadatnia, B. (2019). Ionic liquid tethered PEG-based polyurethane-siloxane membranes for efficient CO₂/CH₄ separation. *Materials Science and Engineering: C*, 102, 524-535.

Giannakis, E., Serghides, D., Dimitriou, S., & Zittis, G. (2020). Land transport CO₂ emissions and climate change: evidence from Cyprus. *International Journal of Sustainable Energy*, 39(7), 634-647.

Gomez-Coma, L., Garea, A., & Irabien, A. (2014). Non-dispersive absorption of CO₂ in [emim][EtSO₄] and [emim][Ac]: Temperature influence. *Separation and Purification Technology*, 132, 120-125.

Gomez-Coma, L., Garea, A., & Irabien, A. (2016a). Carbon dioxide capture by [emim][Ac] ionic liquid in a polysulfone hollow fiber membrane contactor. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 52, 401-409.

Gomez-Coma, L., Garea, A., Rouch, J. C., Savart, T., Lahitte, J. F., Remigy, J. C., & Irabien, A. (2016b). Membrane modules for CO₂ capture based on PVDF hollow fibers with ionic liquids immobilized. *Journal of Membrane Science*, 498, 218-226.

González-Miquel, M. (2013). *Captura de gases sobre líquidos iónicos: aplicación a los casos del CO₂ y NH₃* (Tesis doctoral). Universidad Complutense de Madrid, España.

Gordón-Mendoza, R., & Camargo-Buitrago, I. (2015). Selección de estadísticos para la estimación de la precisión experimental en ensayos de maíz. *Agronomía Mesoamericana*, 26(1), 56-63.

Guizard, C. (2008). *Clasificación de las membranas y de los procesos que las utilizan*. Venezuela: Facultad de Ingeniería, Universidad de los Andes.

Hernández-Martínez, E. (2020). *Estimación de parámetros*. Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas.

Horne, W. J., Andrews, M. A., Shannon, M. S., Terrill, K. L., Moon, J. D., Hayward, S. S., & Bara, J. E. (2015). Effect of branched and cycloalkyl functionalities on CO₂ separation performance of poly (IL) membranes. *Separation and Purification Technology*, 155, 89-95.

Horne, W. J., Shannon, M. S., & Bara, J. E. (2014). Correlating fractional free volume to CO₂ selectivity in [Rmim][Tf₂N] ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 77, 190-196.

Hussain, A., & Hägg, M. B. (2010). A feasibility study of CO₂ capture from flue gas by a facilitated transport membrane. *Journal of Membrane Science*, 359(1-2), 140-148.

Ibrahim, M. H., El-Naas, M. H., Zhang, Z. & Van der Bruggen, B. (2018). CO₂ capture using hollow fiber membranes: A review of membrane wetting. *Energy y fuels*, 32(2), 963-978.

Jiménez, M. H. (2017). *Recuperación de metano disuelto en el efluente de un reactor anaerobio de lecho expandido mediante contactores de membranas* (Tesis Doctoral). Universidad de Valencia, España.

Kalantari, S., Omidkhah, M., Amooghin, A. E., & Matsuura, T. (2020). Superior interfacial design in ternary mixed matrix membranes to enhance the CO₂ separation performance. *Applied Materials Today*, 18, 1-17.

Kardani, R., Asghari, M., Mohammadi, T., & Afsari, M. (2018). Effects of nanofillers on the characteristics and performance of PEBA-based mixed matrix membranes. *Reviews in Chemical Engineering*, 34(6), 797-836.

Kim, H. J., & Hong, S. I. (2000). Gas permeabilities of CO₂ and CH₄ for polysulfones substituted with bromo and trimethylsilyl groups. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 17(1), 122-127.

Klemm, A., Lee, Y. Y., Mao, H., & Gurkan, B. (2020). Facilitated transport membranes with ionic liquids for CO₂ separations. *Frontiers in Chemistry*, 8(637), 1-8.

Koçak, E., Ulucak, R., & Ulucak, Z. Ş. (2020). The impact of tourism developments on CO₂ emissions: An advanced panel data estimation. *Tourism Management Perspectives*, 33, 1-10.

Laguna, C. (2014). Correlación y regresión lineal. *Instituto Aragonés de Ciencias de la Salud*, 4, 1-18.

Liang, C. Z., Chung, T. S., & Lai, J. Y. (2019). A review of polymeric composite membranes for gas separation and energy production. *Progress in Polymer Science*, 97, 1-18.

Liguori, S. & Wilcox, J. (2018). Design Considerations for post combustion CO₂ capture with membranes. *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Carbon Dioxide Separation/Capture by Using Membranes*, 385-413.

Lin, H. & Freeman, B. D. (2005). Materials selection guidelines for membranes that remove CO₂ from gas mixtures. *Journal of Molecular Structure*, 739(1-3), 57-74.

Lin, H., He, Z., Sun, Z., Vu, J., Ng, A., Mohammed, M., Kniep, J., Merkel, T. C., Wu, T., & Lambrecht, R. C. (2014). CO₂-selective membranes for hydrogen production and CO₂ capture—Part I: Membrane development. *Journal of membrane science*, 457, 149-161.

Lin, W. H., & Chung, T. S. (2001). Gas permeability, diffusivity, solubility, and aging characteristics of 6FDA-durene polyimide membranes. *Journal of Membrane Science*, 186(2), 183-193.

Liu, L., Chakma, A., & Feng, X. (2004). A novel method of preparing ultrathin poly (ether block amide) membranes. *Journal of Membrane Science*, 235(1-2), 43-52.

Lorenzana-Licea, E. (2019). *Síntesis y caracterización espectroscópica de líquidos iónicos ecoamigables derivados de colina para la captura de CO₂* (Tesis de licenciatura) Universidad Veracruzana, México.

Lozano, L. J., Godínez, C., de los Ríos, A. P., Hernández-Fernández, F. J., Sánchez-Segado, S. & Alguacil, F. J. (2011). Recent advances in supported ionic liquid membrane technology. *Journal of Membrane Science*, 376(1-2), 1-14.

Lu, J.-G., Lu, C.-T., Chen, Y., Gao, L., Zhao, X., Zhang, H. & Xu, Z. W. (2014). CO₂ capture by membrane absorption coupling process: Application of ionic liquids. *Applied Energy*. 115, 573-581.

Luis, P., Van Gerven, T., & Van der Bruggen, B. (2012). Recent developments in membrane-based technologies for CO₂ capture. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(3), 419-448.

Maciel-Cerda, A. (2016). *Membranes: Materials, Simulations, and Applications*. México: Springer.

Martínez, R. (2019). *Titulación potenciométrica. Universidad de Puerto Rico-Humacao*. Puerto Rico: Departamento de Química, Universidad de Puerto Rico.

McDanel, W. M., Cowan, M. G., Chisholm, N. O., Gin, D. L., & Noble, R. D. (2015). Fixed-site-carrier facilitated transport of carbon dioxide through ionic-liquid-based epoxy-amine ion gel membranes. *Journal of Membrane Science*, *492*, 303-311.

Mena, I. F., Diaz, E., Palomar, J., Rodríguez, J. J., & Mohedano, A. F. (2020). Cation and anion effect on the biodegradability and toxicity of imidazolium–and choline–based ionic liquids. *Chemosphere*, *240*, 1-9.

Merkel, T. C., Lin, H., Wei, X., & Baker, R. (2010). Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes. *Journal of Membrane Science*, *359(1-2)*, 126-139.

Meshkat, S., Kaliaguine, S. & Rodrigue, D. (2019). Enhancing CO₂ separation performance of Pebax® MH-1657 with aromatic carboxylic acids. *Separation and Purification Technology*. *212*, 901-912.

Minelli, M., & Sarti, G. C. (2013). Permeability and diffusivity of CO₂ in glassy polymers with and without plasticization. *Journal of Membrane Science*, *435*, 176-185.

Moganty, S. S., & Baltus, R. E. (2010). Diffusivity of carbon dioxide in room-temperature ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *49(19)*, 9370-9376.

Mondal, M. K., Balsora, H. K., & Varshney, P. (2012). Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: a review. *Energy*, *46(1)*, 431-441.

Morataya, G., Castañeda, M., Cruz, L., Marroquín, K., & Castañeda, F. (2014). *Titulación potenciométrica de ácido fólico en comprimidos*. Guatemala: Departamento de Fisicoquímica, Universidad de San Carlos de Guatemala.

Muhammad, N., Hossain, M. I., Man, Z., El-Harbawi, M., Bustam, M. A., Noaman, Y. A., Alitheen, N. B. M., Ng, M. K., Hefter, G., & Yin, C. Y. (2012). Synthesis and physical properties of choline carboxylate ionic liquids. *Journal of Chemical y Engineering Data*, 57(8), 2191-2196.

Nakao, S. I., Yogo, K., Goto, K., Kai, T., & Yamada, H. (2019). *Advanced CO₂ Capture Technologies: Absorption, Adsorption, and Membrane Separation Methods*. Japan: Springer.

Noble, R. D. & Gin, D. L. (2011). Perspective on ionic liquids and ionic liquid membranes. *Journal of Membrane Science*. 369(1-2), 1-4.

Comisión Reguladora de Energía (2010). *Norma Oficial Mexicana NOM-001-SECRE-2010, Especificaciones del gas natural*. México: Diario Oficial de la Federación.

Ortega-Viera, L. (2018). *Purificación de biogás empleando membranas vítreas y de zeolita natural cubana*. Universidad Internacional de Andalucía.

Ortega-Viera, L., Rodríguez-Muñoz, S., Fernández-Santana, E, Martínez-Ramírez, Y., Crespo-Artigas, A., & Viera-Gallardo, Y. (2016). Membranas vítreas empleadas en la purificación de biogás. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 55(1), 24-28.

Ospina, J. F. A., & Castro, R. A. F. (2009). Aplicación de la ley de Fick y el modelo de Peleg para estudiar la absorción de agua en el frijol cargamanto ombligo amarillo

(*phaseolus vulgaris l.*) y la arveja seca (*pisan sativa*) durante la rehidratación. *Publicaciones e Investigación*, 3, 15-28.

Palomeque-Santiago, J. F., Guzmán, J., Guzmán-Lucero, D. J., & Jiménez-Martínez, C. (2018). Design of a membrane plant for gas sweetening based on new polyimide membranes. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 17(3), 1083-1093.

Panda, S., Singh, V., Islam, N., & Gardas, R. L. (2018). Molecular interactions of choline based ionic liquids with water at different temperatures: An experimental study. *Journal of Molecular Liquids*, 259, 124-133.

Pazani, F., & Aroujalian, A. (2020). High-performance gas separation using mixed-matrix composite membranes containing graphene nanoplatelets. *Polymer Bulletin*, 1-20.

Pebax® by Arkema (2018). *A polymer in motion Pebax® elastomers*. France: ARKEMA Innovative Chemistry.

Peters, L., Hussain, A., Follmann, M., Melin, T., & Hägg, M. B. (2011). CO₂ removal from natural gas by employing amine absorption and membrane technology—A technical and economical analysis. *Chemical Engineering Journal*, 172(2-3), 952-960.

Plechkova, N. V. & Seddon, K. R. (2008). Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Soc. Rev.* 37(1), 123-150.

Purkait, M. K., & Singh, R. (2018). *Membrane Technology in Separation Science*. United States of America: CRC Press.

Ramdin, M., de Loos, T. W. & Vlugt, T. J. H. (2012). State-of-the-Art of CO₂ capture with Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(24), 8149-8177.

Rengstl, D., Fischer, V., & Kunz, W. (2014). Low-melting mixtures based on choline ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(41), 22815-22822.

Robeson, L. M. (2008). The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*, 320(1-2), 390-400.

Rodríguez-Heredia, B. (2016). *Líquidos iónicos para adsorción de nitrógeno en diésel ultra bajo azufre*. (Tesis de Maestría). Instituto Politécnico Nacional, México.

Román-Montalvo D. (2019). *Estudio de química computacional en la absorción de CO₂ con líquidos iónicos*. (Tesis de Licenciatura). Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, México.

Romero, G., López, A., Rincón, S., Pérez, J. J., Pescador, J. C., & Pérez, A. J. (2012). Comparación entre electrodos POSAI y electrodos comerciales en la titulación potenciométrica de sulfametoxazol y trimetoprima. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(2), 107-114.

Saldívar Esparza, S., Cabrera Robles, J. S., & Reta Hernández, M. (2017). Tecnologías de captura y almacenamiento de dióxido de carbono. *Revista de Ciencias Naturales y Agropecuarias*, 4(12), 22-34

Sánchez-Banda, F. (2018). Tecnología de membranas para purificar gas natural. Saltillo, Coahuila: *Cienciamx Noticias*.

Santos-Santamaría, E. (2014). *Separación de dióxido de carbono utilizando membranas soportadas con líquidos iónicos*. (Tesis Doctoral). Universidad de Cantabria, España.

Sasikumar, B., Arthanareeswaran, G., & Ismail, A.F. (2018). Recent progress in ionic liquid membranes for gas separation. *Journal of Molecular Liquids*, 266, 330-341.

Scholes, C. A., Smith, K. H., Kentish, S. E., & Stevens, G. W. (2010). CO₂ capture from pre-combustion processes—Strategies for membrane gas separation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(5), 739-755.

Servicios para la industria (2018). Saltillo, Coahuila, Mex. *Centro de Investigación en Química Aplicada*.

Siagian, U. W., Raksajati, A., Himma, N. F., Khoiruddin, K., & Wenten, I. G. (2019). Membrane-based carbon capture technologies: Membrane gas separation vs. membrane contactor. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 67, 172-195.

Solís, C. A., Vélez, C. A., & Ramírez, J. S. (2016). Tecnología de membranas: desarrollo histórico. *Entre Ciencia e Ingeniería*, 10(19), 89-98.

Solís-Jácome, A. (2020). *Modelado del mecanismo de solución-difusión del CO₂ a través de membranas densas de poliéter amida en bloque*. (Tesis de Maestría). Universidad Veracruzana, México.

Taguchi, T., & Saito, H. (2016). Effects of plasticization and hydrostatic pressure on tensile properties of PMMA under compressed carbon dioxide and nitrogen. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(20), 1-7.

Tan, H., Wu, Y., Zhou, Y., Liu, Z., & Li, T. (2014). Pervaporative recovery of n-butanol from aqueous solutions with MCM-41 filled PEBA mixed matrix membrane. *Journal of membrane science*, 453, 302-311.

Tao, D. J., Cheng, Z., Chen, F. F., Li, Z. M., Hu, N., & Chen, X. S. (2013). Synthesis and thermophysical properties of biocompatible cholinium-based amino acid ionic liquids. *Journal of Chemical y Engineering Data*, *58*(6), 1542-1548.

Tomé, L. C., & Marrucho, I. M. (2016). Ionic liquid-based materials: A platform to design engineered CO₂ separation membranes. *Chemical Society Reviews*, *45*(10), 2785-2824.

Tong, Z. & Ho, W. W. (2017). Facilitated transport membranes for CO₂ separation and capture. *Separation Science and Technology*, *52*(2), 156-167.

Tovar-Rubiano, J. S. & Grande-Verdugo, J. C. (2019). *Propiedades físicas y químicas de alcoholes, fenoles y esteres*. Colombia: Facultad de Ciencias – Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander.

Ullauri, P. G. (2010). Transporte de masa en extracción fase sólido-líquido. *ReCiTeIA*, *10*(2), 1-13.

UTN (2009). *Protección de materiales*. Argentina: Universidad Tecnológica Nacional.

Villeneuve, K., Zaidiza, D. A., Roizard, D., & Rode, S. (2018). Modeling and simulation of CO₂ capture in aqueous ammonia with hollow fiber composite membrane contactors using a selective dense layer. *Chemical Engineering Science*, *190*, 345-360.

Wang, J., & Wang, H. (2014). Aggregation in systems of ionic liquids. In *Structures and Interactions of Ionic Liquids*, 39-77

Wang, J., Luo, J., Feng, S., Li, H., Wan, Y., & Zhang, X. (2016). Recent development of ionic liquid membranes. *Green Energy y Environment*, *1*(1), 43-61.

Wang, R., Li, D. F., & Liang, D. T. (2004). Modeling of CO₂ capture by three typical amine solutions in hollow fiber membrane contactors. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(7), 849-856.

Wang, Z., Dong, S., Li, N., Cao, X., Sheng, M., Xu, R., Wang, B., Wu, H., Ma, C., Yuan, Y., Xu, H., Chen, F., & Zhao, S. (2018). CO₂-Selective membranes: how easy is their moving from laboratory to industrial scale? *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Carbon Dioxide Separation/Capture by Using Membranes*, 75-102.

Weber, M. D., Leemis, L. M., & Kincaid, R. K. (2006). Minimum kolmogorov–smirnov test statistic parameter estimates. *Journal of Statistical Computation and Simulation*, 76(3), 195-206.

Xie, K., Fu, Q., Qiao, G. G., & Webley, P. A. (2019). Recent progress on fabrication methods of polymeric thin film gas separation membranes for CO₂ capture. *Journal of Membrane Science*, 572, 38-60.

Ximénez, M. C., & García, A. G. (2005). Comparación de los métodos de estimación de máxima verosimilitud y mínimos cuadrados no ponderados en el análisis factorial confirmatorio mediante simulación Monte Carlo. *Psicothema*, 17(3), 528-535.

Yan, X., Anguille, S., Bendahan, M., & Moulin, P. (2019). Ionic liquids combined with membrane separation processes: A review. *Separation and Purification Technology*, 222, 230-253.

Zeng, S., Zhang, X., Bai, L., Zhang, X., Wang, H., Wang, J., Bao, D., Li, M., Liu, X., & Zhang, S. (2017). Ionic-liquid-based CO₂ capture systems: structure, interaction and process. *Chemical Reviews*, 117(14), 9625-9673.

Zhang, X., Xiong, W., Tu, Z., Peng, L., Wu, Y., & Hu, X. (2019). Supported ionic liquid membranes with dual-site interaction mechanism for efficient separation of CO₂. *ACS Sustainable Chemistry y Engineering*, 7(12), 10792-10799.

Zhang, Y. Sunarso, J., Liu, S. & Wang, R. (2013). Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 12, 84-107.

Zhao, D., Ren, J., Wang, Y., Qiu, Y., Li, H., Hua, K., Li, X., Ji, J., & Deng, M. (2016). High CO₂ separation performance of Pebax®/CNTs/GTA mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 521, 104-113.

Zhao, S., Feron, P. H., Deng, L., Favre, E., Chabanon, E., Yan, S., Hou, J., Chen, V., & Qi, H. (2016). Status and progress of membrane contactors in post-combustion carbon capture: A state-of-the-art review of new developments. *Journal of Membrane Science*, 511, 180-206.

Anexos

Anexo 1. Materiales utilizados en la metodología

Tabla T1. Materiales utilizados en la metodología.

Material	Compañía
Poliéter amida en bloque grado 2533 (PEBAX® 2533)	Arkema
Solución de hidróxido de colina al 37.6% w/w en agua	Aldrich
Ácido butírico con una pureza \geq 99% de ensayo	Aldrich
Propanol con una pureza \geq 99% de ensayo	Aldrich
Mezcla de dióxido de carbono-metano (relación 5/95 porcentaje molar)	Infra

Anexo 2. Aplicación del método de Levenberg-Marquardt

Para la estimación paramétrica, empleando el método de LM, se emplea el procedimiento realizado por Hernández-Martínez (2020) la cual toma como base inicial un modelo de tipo línea recta (ecuación E1) que representa, por ejemplo, el comportamiento de un conjunto de datos (figura A1).

$$y_{m,i} = mx_i + b \quad (E1)$$

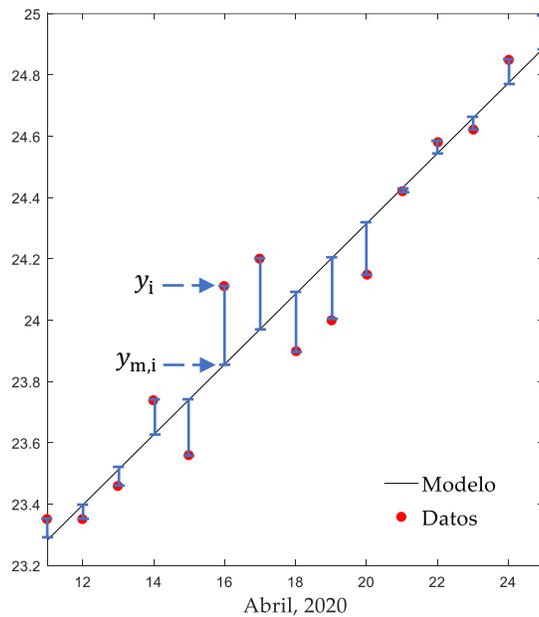


Figura A1. Modelo de tipo línea recta que representa el comportamiento de un conjunto de datos (Fuente: Hernández-Martínez, 2020).

Asimismo, en la figura A1, se muestra que existe una diferencia entre el valor del dato real (y_i) y el dato perteneciente al modelado ($y_{m,i}$), el cual es definido como error (e_i) y se determina mediante la ecuación E2.

$$e_i = y_i - y_{m,i} \quad (E2)$$

Por lo tanto, para el resto de los datos, el error se puede calcular mediante la ecuación E3, sin embargo, para tener la mejor aproximación se debe obtener se eleva al cuadrado la expresión, lo que resulta la ecuación E4.

$$\sum_{i=1}^n e_i = \sum_{i=1}^n (y_i - y_{m,i}) \quad (E3)$$

$$\sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - y_{m,i})^2 \quad (E4)$$

Sustituyendo la ecuación E1 en E4 se obtiene la ecuación E5.

$$\sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n [y_i - (mx_i + b)]^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - mx_i - b)^2 \quad (E5)$$

No obstante, de la ecuación E5, se desconocen los valores de m y b, por lo que para determinarlos, y generar con ello el mínimo error, se calcula la derivada de la función respecto a m y b con igualación a cero. Resultando en las ecuaciones E6 y E7.

$$\frac{d}{dm} \sum_{i=1}^n e_i^2 = 0 \quad \text{sustituyendo} \quad \frac{d}{dm} \sum_{i=1}^n (y_i - mx_i - b)^2 = 0$$

$$\text{Derivando} \quad 2 \sum_{i=1}^n (y_i - mx_i - b)(-x_i) = 0 \quad (E6)$$

$$\frac{d}{db} \sum_{i=1}^n e_i^2 = 0 \quad \text{sustituyendo} \quad \frac{d}{db} \sum_{i=1}^n (y_i - mx_i - b)^2 = 0$$

$$\text{Derivando} \quad 2 \sum_{i=1}^n (y_i - mx_i - b)(-1) = 0 \quad (E7)$$

Simplificando las ecuaciones E6 y E7 obtenemos dos expresiones (E8 y E9) que representan la regresión por mínimos cuadrados.

$$\sum_{i=1}^n (y_i - mx_i - b)(-x_i) = 0 \quad \text{simplificando} \quad \sum_{i=1}^n (-x_i y_i + mx_i^2 + x_i b) = 0$$

$$\sum_{i=1}^n (y_i - mx_i - b)(-1) = 0 \quad \text{simplificando} \quad \sum_{i=1}^n (-y_i + mx_i + b) = 0$$

$$-\sum_{i=1}^n x_i y_i + \sum_{i=1}^n mx_i^2 + \sum_{i=1}^n x_i b = 0 \quad (\text{E8})$$

$$-\sum_{i=1}^n y_i + \sum_{i=1}^n mx_i + \sum_{i=1}^n b = 0 \quad (\text{E9})$$

Ya teniendo esta regresión por mínimos cuadrados, se pueden calcular los valores de m y b resolviendo un número determinado de ecuaciones. Por otro lado, en el caso de un modelo no lineal de segundo orden, el cual está representado en la ecuación E10.

$$y_{m,i} = a_2 x_i^2 + a_1 x_i + a_0 \quad (\text{E10})$$

Aplicando la ecuación E4 al modelo no lineal se obtiene la ecuación E11 donde los valores a_2 , a_1 y a_0 son desconocidos.

$$\sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n [y_i - (a_2 x_i^2 + a_1 x_i + a_0)]^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - a_2 x_i^2 - a_1 x_i - a_0)^2 \quad (\text{E11})$$

Aplicando la derivada en la ecuación E11 respecto a los valores a_2 , a_1 y a_0 con igualación a cero, se obtiene las ecuaciones E12, E13 y E14 que representan la regresión por mínimos cuadrados.

$$\frac{d}{da_2} \sum_{i=1}^n (y_i - a_2 x_i^2 - a_1 x_i - a_0)^2 = 0 \quad \text{en} \quad 2 \sum_{i=1}^n (-y_i x_i^2 + a_2 x_i^4 + a_1 x_i^3 + a_0 x_i^2) = 0$$

$$\frac{d}{da_1} \sum_{i=1}^n (y_i - a_2 x_i^2 - a_1 x_i - a_0)^2 = 0 \quad \text{en} \quad 2 \sum_{i=1}^n (-y_i x_i + a_2 x_i^3 + a_1 x_i^2 + a_0 x_i) = 0$$

$$\frac{d}{da_0} \sum_{i=1}^n (y_i - a_2 x_i^2 - a_1 x_i - a_0)^2 = 0 \quad \text{en} \quad 2 \sum_{i=1}^n (-y_i + a_2 x_i^2 + a_1 x_i + a_0) = 0$$

$$a_2 \sum_{i=1}^n x_i^4 + a_1 \sum_{i=1}^n x_i^3 + a_0 \sum_{i=1}^n x_i^2 = \sum_{i=1}^n y_i x_i^2 \quad (\text{E12})$$

$$a_2 \sum_{i=1}^n x_i^3 + a_1 \sum_{i=1}^n x_i^2 + a_0 \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i x_i \quad (\text{E13})$$

$$a_2 \sum_{i=1}^n x_i^2 + a_1 \sum_{i=1}^n x_i + a_0 \sum_{i=1}^n 1 = \sum_{i=1}^n y_i \quad (\text{E14})$$

Determinar los valores de a_2 , a_1 y a_0 puede resultar complejo e implicar un alto consumo de tiempo al resolver un numero grande de ecuaciones, en comparación del modelo lineal. Por lo que se recurre al uso de matrices, como se muestra a continuación, para definir expresiones más sencillas (ecuación E15).

$$F = \begin{vmatrix} \sum_{i=1}^n x_i^4 & \sum_{i=1}^n x_i^3 & \sum_{i=1}^n x_i^2 \\ \sum_{i=1}^n x_i^3 & \sum_{i=1}^n x_i^2 & \sum_{i=1}^n x_i \\ \sum_{i=1}^n x_i^2 & \sum_{i=1}^n x_i & \sum_{i=1}^n 1 \end{vmatrix} \quad w = \begin{vmatrix} a_2 \\ a_1 \\ a_0 \end{vmatrix} \quad d = \begin{vmatrix} \sum_{i=1}^n y_i x_i^2 \\ \sum_{i=1}^n y_i x_i \\ \sum_{i=1}^n y_i \end{vmatrix}$$

$$Fw = d \quad (\text{E15})$$

No obstante, extender este procedimiento a un sistema de ecuaciones diferenciales no resulta ser tan sencillo, debido a que el termino de $y_{m,i}$ no puede ser sustituido ya que involucra un numero de parámetros (\mathbb{P}_k) que influyen de diferente manera a las variables del sistema. Por ejemplo, aplicando la ecuación E4 a un caso donde se tenga tres parámetros por calcular ($k = 3$), se obtiene las siguientes expresiones.

$$\sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - y_{m,i})^2$$

$$\frac{d}{dP_1} \sum_{i=1}^n e_i^2 = \frac{d}{dP_1} \sum_{i=1}^n (y_i - y_{m,i})^2 = 0 \quad \text{en} \quad -2 \sum_{i=1}^n (y_i - y_{m,i}) \frac{dy_{m,i}}{dP_1} = 0 \quad (\text{E16})$$

$$\frac{d}{dP_2} \sum_{i=1}^n e_i^2 = \frac{d}{dP_2} \sum_{i=1}^n (y_i - y_{m,i})^2 = 0 \quad \text{en} \quad -2 \sum_{i=1}^n (y_i - y_{m,i}) \frac{dy_{m,i}}{dP_2} = 0 \quad (\text{E17})$$

$$\frac{d}{dP_3} \sum_{i=1}^n e_i^2 = \frac{d}{dP_3} \sum_{i=1}^n (y_i - y_{m,i})^2 = 0 \quad \text{en} \quad -2 \sum_{i=1}^n (y_i - y_{m,i}) \frac{dy_{m,i}}{dP_3} = 0 \quad (\text{E18})$$

Extendiendo las ecuaciones E16, E17 y E18 de acuerdo con la expresión de sumatoria, se pueden obtener las siguientes matrices.

$$2(y_1 - y_{m,1}) \frac{dy_{m,1}}{dP_1} + 2(y_2 - y_{m,2}) \frac{dy_{m,2}}{dP_1} \cdots \cdots 2(y_n - y_{m,n}) \frac{dy_{m,n}}{dP_1} = 0$$

$$2(y_1 - y_{m,1}) \frac{dy_{m,1}}{dP_2} + 2(y_2 - y_{m,2}) \frac{dy_{m,2}}{dP_2} \cdots \cdots 2(y_n - y_{m,n}) \frac{dy_{m,n}}{dP_2} = 0$$

$$2(y_1 - y_{m,1}) \frac{dy_{m,1}}{dP_3} + 2(y_2 - y_{m,2}) \frac{dy_{m,2}}{dP_3} \cdots \cdots 2(y_n - y_{m,n}) \frac{dy_{m,n}}{dP_3} = 0$$

$$J^T = \begin{vmatrix} \frac{dy_{m,1}}{dP_1} & \frac{dy_{m,2}}{dP_1} & \cdots & \frac{dy_{m,n}}{dP_1} \\ \frac{dy_{m,1}}{dP_2} & \frac{dy_{m,2}}{dP_2} & \cdots & \frac{dy_{m,n}}{dP_2} \\ \frac{dy_{m,1}}{dP_3} & \frac{dy_{m,2}}{dP_3} & \cdots & \frac{dy_{m,n}}{dP_3} \end{vmatrix} \quad y_i - y_{m,i} = \begin{vmatrix} (y_1 - y_{m,1}) \\ (y_2 - y_{m,2}) \\ \vdots \\ (y_n - y_{m,n}) \end{vmatrix}$$

Una matriz Jacobiana transpuesta (J^T) y una segunda que representa la diferencia entre los datos reales (y_i) y los pertenecientes al modelado que se está proponiendo ($y_{m,i}$). Con ambas matrices se define la ecuación E19.

$$J^T (y_i - y_{m,i}) = 0 \quad (\text{E19})$$

A diferencia de los anteriores modelos, lineal y no lineal, la ecuación E19 no cuenta con una matriz de valores constantes para poder resolverlas, por lo que en un sistema de ecuaciones, donde se involucren 2 variables (X y S) y 3 parámetros (\mathbb{P}_1 , \mathbb{P}_2 y \mathbb{P}_3) por calcular, se usa la linealización mediante series de Taylor (ecuación E20) y, con ello, obtener las ecuaciones E21 y E22.

$$g(w) = g(w)|_{w=w_i} + \left. \frac{dg(w)}{dw} \right|_{w=w_i} \frac{(w - w_i)}{1!} \quad (\text{E20})$$

$$\begin{aligned} X_{m,j}(\mathbb{P}_1, \mathbb{P}_2, \mathbb{P}_3) &= X_{m,j}(\mathbb{P}_{1,i}, \mathbb{P}_{2,i}, \mathbb{P}_{3,i}) + \frac{\partial X_{m,j}(\mathbb{P}_{1,i}, \mathbb{P}_{2,i}, \mathbb{P}_{3,i})}{\partial \mathbb{P}_1} (\mathbb{P}_1 - \mathbb{P}_{1,i}) \\ &+ \frac{\partial X_{m,j}(\mathbb{P}_{1,i}, \mathbb{P}_{2,i}, \mathbb{P}_{3,i})}{\partial \mathbb{P}_2} (\mathbb{P}_2 - \mathbb{P}_{2,i}) + \frac{\partial X_{m,j}(\mathbb{P}_{1,i}, \mathbb{P}_{2,i}, \mathbb{P}_{3,i})}{\partial \mathbb{P}_3} (\mathbb{P}_3 - \mathbb{P}_{3,i}) \end{aligned} \quad (\text{E21})$$

$$\begin{aligned} S_{m,j}(\mathbb{P}_1, \mathbb{P}_2, \mathbb{P}_3) &= S_{m,j}(\mathbb{P}_{1,i}, \mathbb{P}_{2,i}, \mathbb{P}_{3,i}) + \frac{\partial S_{m,j}(\mathbb{P}_{1,i}, \mathbb{P}_{2,i}, \mathbb{P}_{3,i})}{\partial \mathbb{P}_1} (\mathbb{P}_1 - \mathbb{P}_{1,i}) \\ &+ \frac{\partial S_{m,j}(\mathbb{P}_{1,i}, \mathbb{P}_{2,i}, \mathbb{P}_{3,i})}{\partial \mathbb{P}_2} (\mathbb{P}_2 - \mathbb{P}_{2,i}) + \frac{\partial S_{m,j}(\mathbb{P}_{1,i}, \mathbb{P}_{2,i}, \mathbb{P}_{3,i})}{\partial \mathbb{P}_3} (\mathbb{P}_3 - \mathbb{P}_{3,i}) \end{aligned} \quad (\text{E22})$$

En ambas ecuaciones (E21 y E22) el subíndice m, j indica que la variable toma un determinado valor en base a los valores de los parámetros (\mathbb{P}_1 , \mathbb{P}_2 y \mathbb{P}_3) del modelo propuesto mientras se sigue un contador, el cual es distinto al subíndice i en los parámetros. Continuando, ahora se agrupan los términos de ambas ecuaciones y se forman las siguientes matrices.

$$y_{m,i} = \begin{bmatrix} X_{m,1}(\mathbb{P}_1, \mathbb{P}_2, \mathbb{P}_3) \\ \vdots \\ X_{m,n}(\mathbb{P}_1, \mathbb{P}_2, \mathbb{P}_3) \\ S_{m,1}(\mathbb{P}_1, \mathbb{P}_2, \mathbb{P}_3) \\ \vdots \\ S_{m,n}(\mathbb{P}_1, \mathbb{P}_2, \mathbb{P}_3) \end{bmatrix} \quad y_{m,i}^k = \begin{bmatrix} X_{m,1}(\mathbb{P}_{1,i}, \mathbb{P}_{2,i}, \mathbb{P}_{3,i}) \\ \vdots \\ X_{m,n}(\mathbb{P}_{1,i}, \mathbb{P}_{2,i}, \mathbb{P}_{3,i}) \\ S_{m,1}(\mathbb{P}_{1,i}, \mathbb{P}_{2,i}, \mathbb{P}_{3,i}) \\ \vdots \\ S_{m,n}(\mathbb{P}_{1,i}, \mathbb{P}_{2,i}, \mathbb{P}_{3,i}) \end{bmatrix}$$

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial X_{m,1}}{\partial P_1} & \frac{\partial X_{m,1}}{\partial P_2} & \frac{\partial X_{m,1}}{\partial P_3} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial X_{m,n}}{\partial P_1} & \frac{\partial X_{m,n}}{\partial P_2} & \frac{\partial X_{m,n}}{\partial P_3} \\ \frac{\partial S_{m,1}}{\partial P_1} & \frac{\partial S_{m,1}}{\partial P_2} & \frac{\partial S_{m,1}}{\partial P_3} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial S_{m,n}}{\partial P_1} & \frac{\partial S_{m,n}}{\partial P_2} & \frac{\partial S_{m,n}}{\partial P_3} \end{bmatrix} \quad h = \begin{bmatrix} P_1 - P_{1,i} \\ P_2 - P_{2,i} \\ P_3 - P_{3,i} \end{bmatrix}$$

Con los términos que representan las matrices, se define la ecuación E23.

$$y_{m,i} \approx y_{m,i}^k + Jh \quad (E23)$$

En esta ecuación el término de k es un contador que distingue al término $y_{m,i}^k$ de $y_{m,i}$ por tener valores distintos de los parámetros (P_1 , P_2 y P_3). Con la ecuación E23 se puede sustituir en la ecuación E19 y simplificando la expresión, nos resulta en la ecuación E24.

$$J^T(y_i - y_{m,i}^k - Jh) = 0$$

$$h = (J^T J)^{-1} J^T (y_i - y_{m,i}^k) \quad \text{también} \quad P_{k,i+1} = P_{k,i} + (J^T J)^{-1} J^T (y_i - y_{m,i}^k) \quad (E24)$$

Por último, para tener un estado dinámico como lo describe el método de LM, se le agrega el término de λI que representa el producto de un factor de amortiguamiento y una matriz de identidad lo que volverá más estable a la ecuación al momento de determinar los parámetros en menos tiempo.

$$P_{k,i+1} = P_{k,i} + (J^T J + \lambda I)^{-1} J^T (y_i - y_{m,i}^k) \quad (E25)$$

Anexo 3. Pruebas de permeabilidad de las membranas compuestas

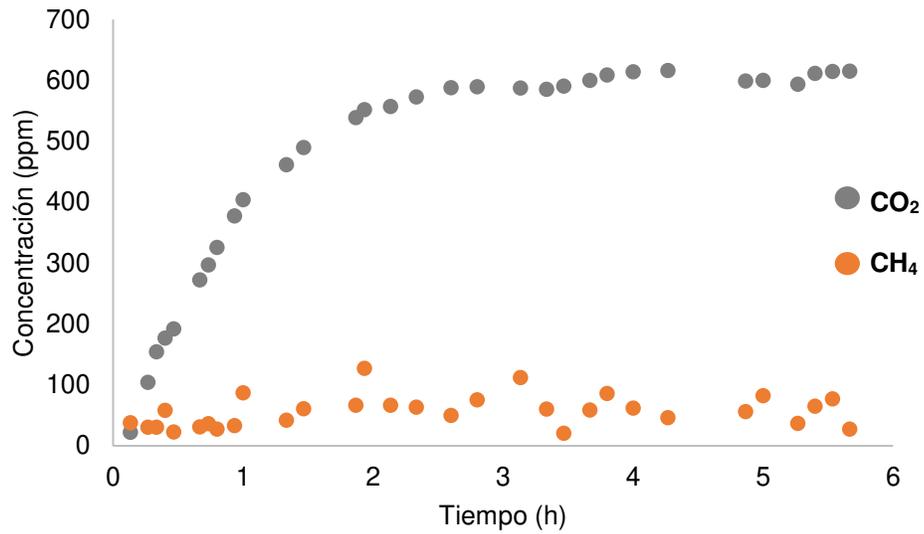


Figura A2. Perfiles de concentración de CO₂ y CH₄ a 35 °C, 50 psi y 0% del líquido iónico.

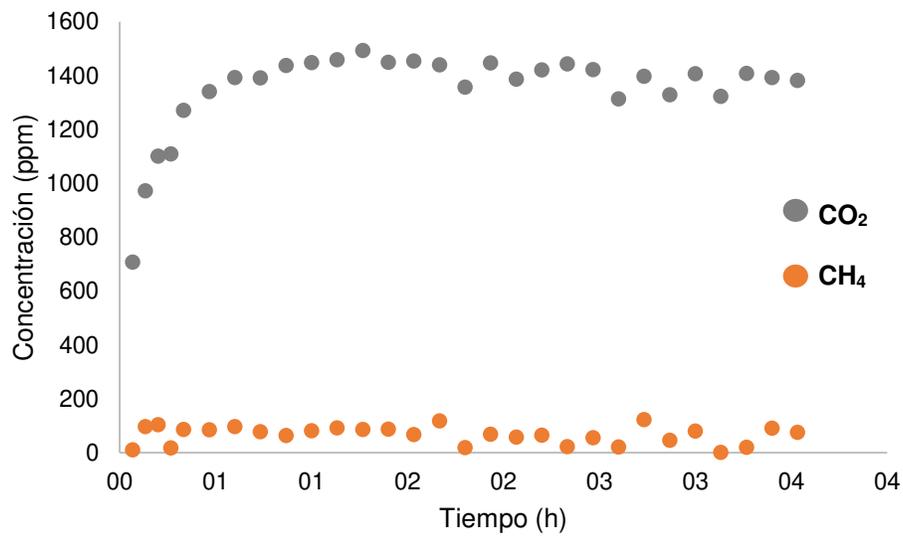


Figura A3. Perfiles de concentración de CO₂ y CH₄ a 35 °C, 150 psi y 0% del líquido iónico.

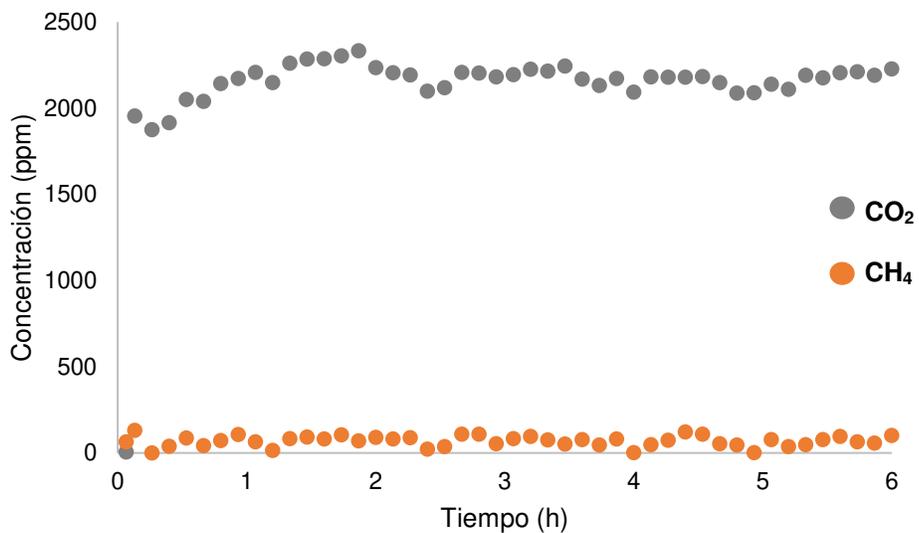


Figura A4. Perfiles de concentración de CO₂ y CH₄ a 35 °C, 250 psi y 0% del líquido iónico.

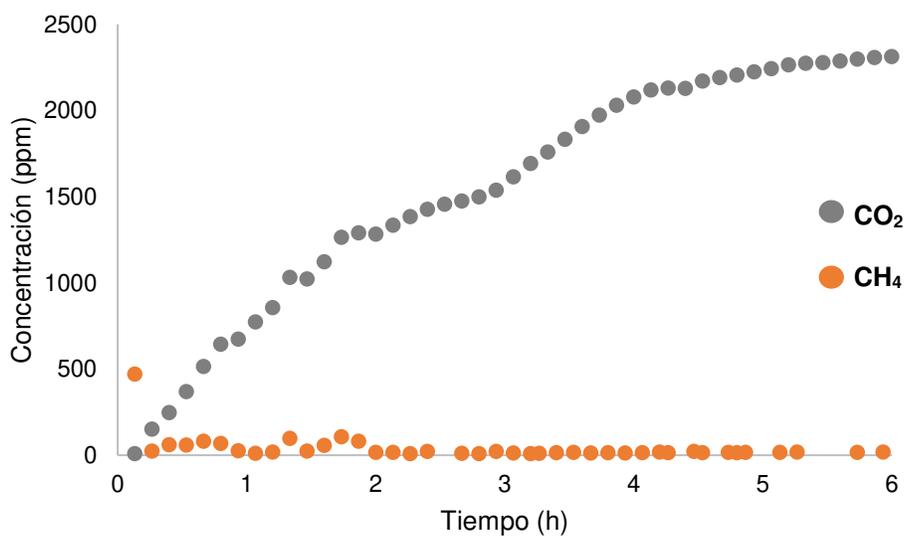


Figura A5. Perfiles de concentración de CO₂ y CH₄ a 35 °C, 50 psi y 5% del líquido iónico.

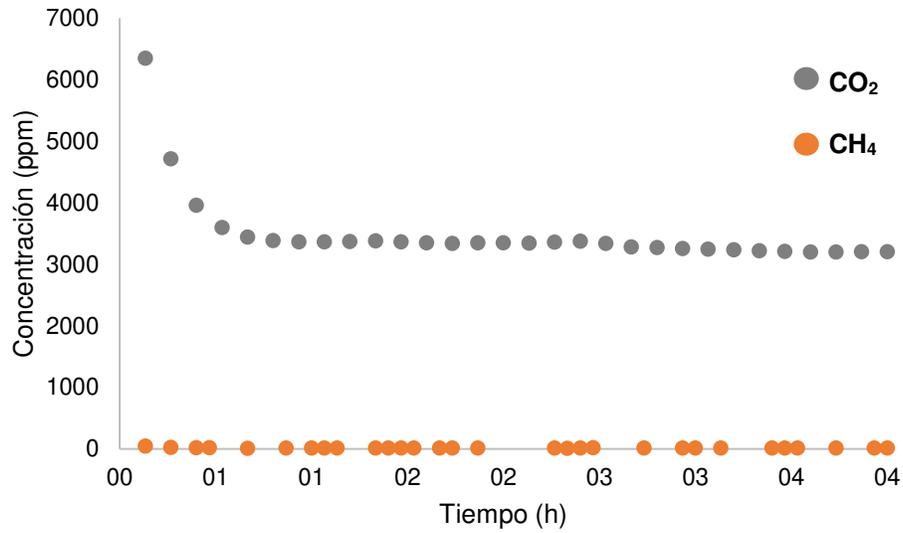


Figura A6. Perfiles de concentración de CO₂ y CH₄ a 35 °C, 150 psi y 5% del líquido iónico.

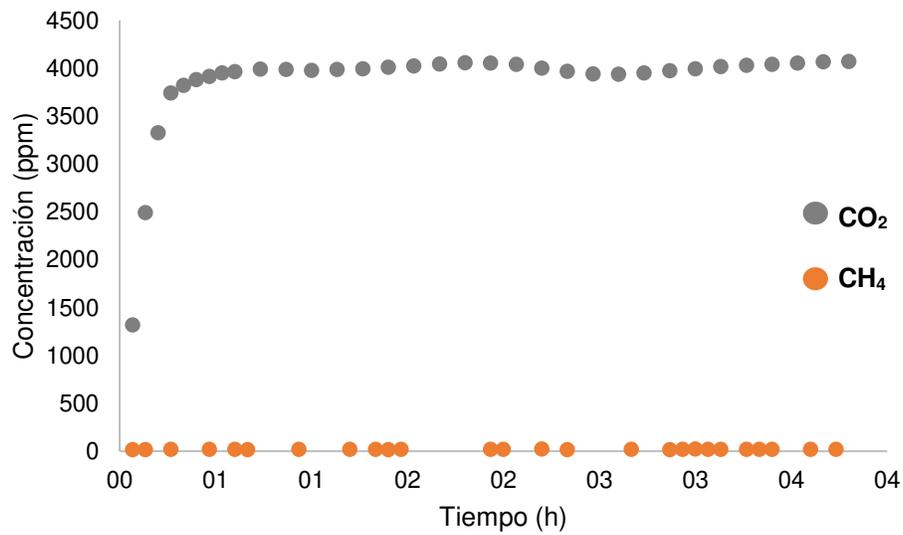


Figura A7. Perfiles de concentración de CO₂ y CH₄ a 35 °C, 250 psi y 5% del líquido iónico.

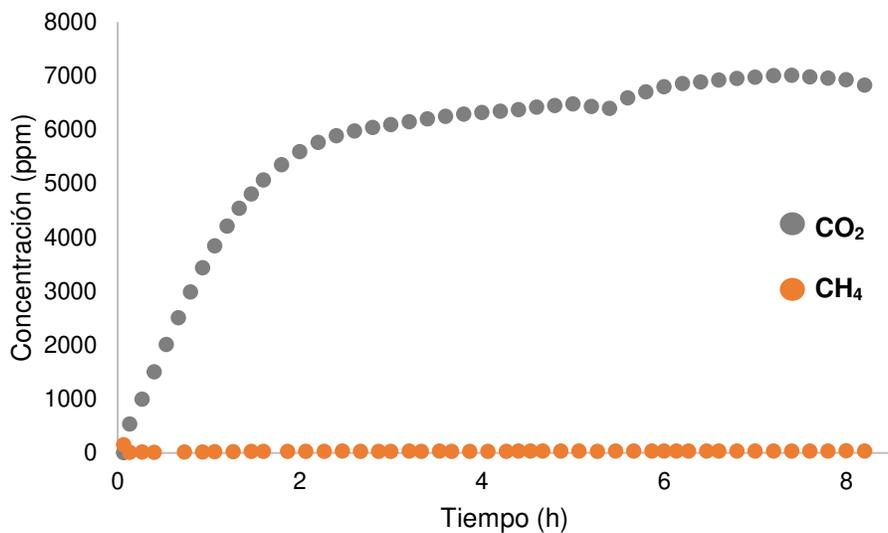


Figura A8. Perfiles de concentración de CO₂ y CH₄ a 35 °C, 50 psi y 10% del líquido iónico (Prueba 1).

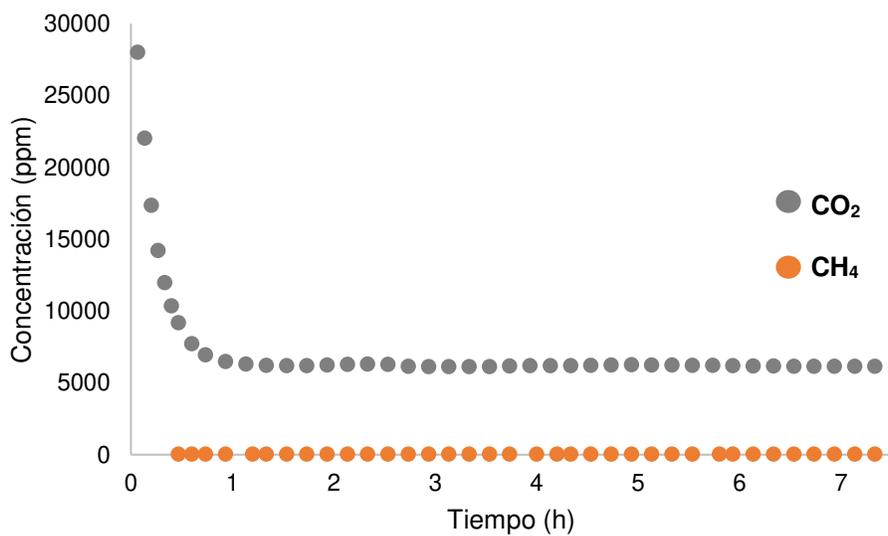


Figura A9. Perfiles de concentración de CO₂ y CH₄ a 35 °C, 150 psi y 10% del líquido iónico (Prueba 1).

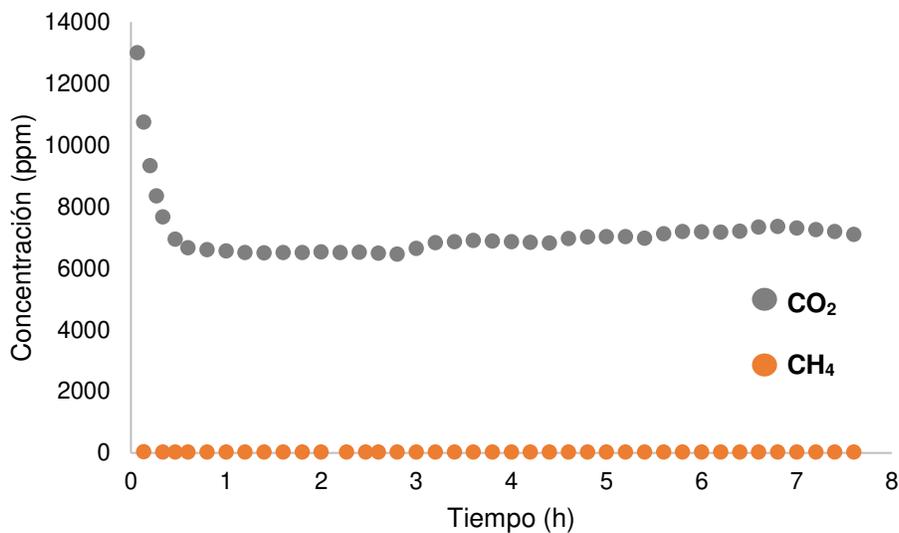


Figura A10. Perfiles de concentración de CO₂ y CH₄ a 35 °C, 250 psi y 10% del líquido iónico (Prueba 1).

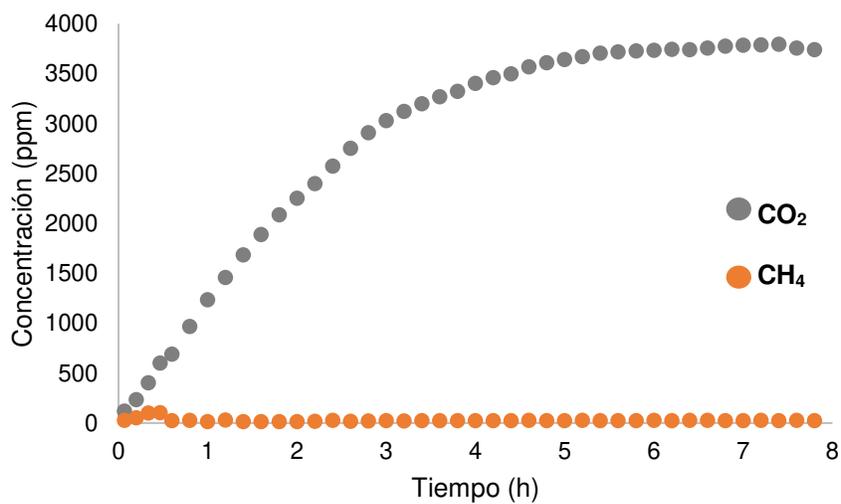


Figura A11. Perfiles de concentración de CO₂ y CH₄ a 35 °C, 50 psi y 10% del líquido iónico (Prueba 2).

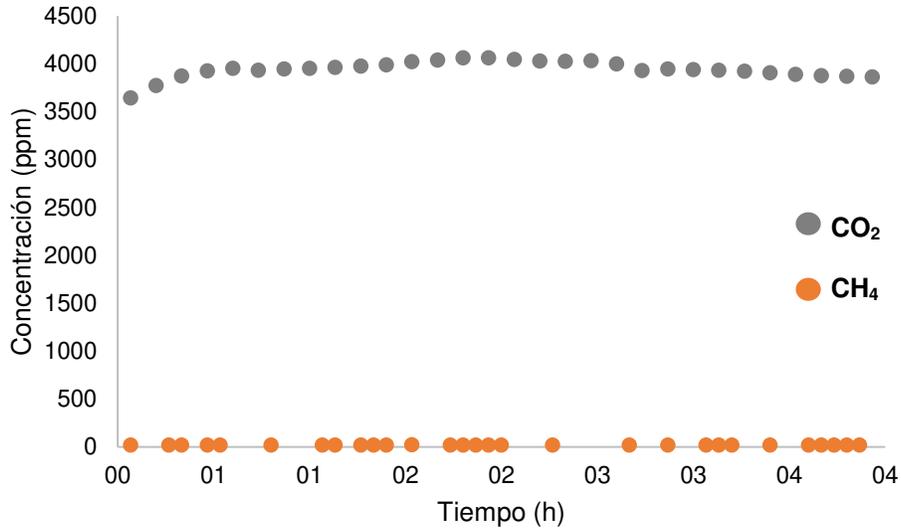


Figura A12. Perfiles de concentración de CO₂ y CH₄ a 35 °C, 150 psi y 10% del líquido iónico (Prueba 2).

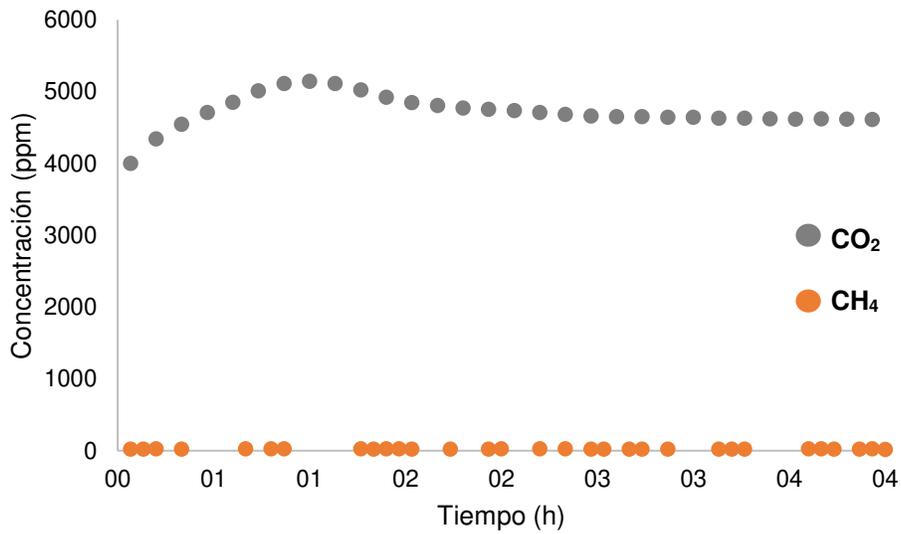


Figura A13. Perfiles de concentración de CO₂ y CH₄ a 35 °C, 250 psi y 10% del líquido iónico (Prueba 2).

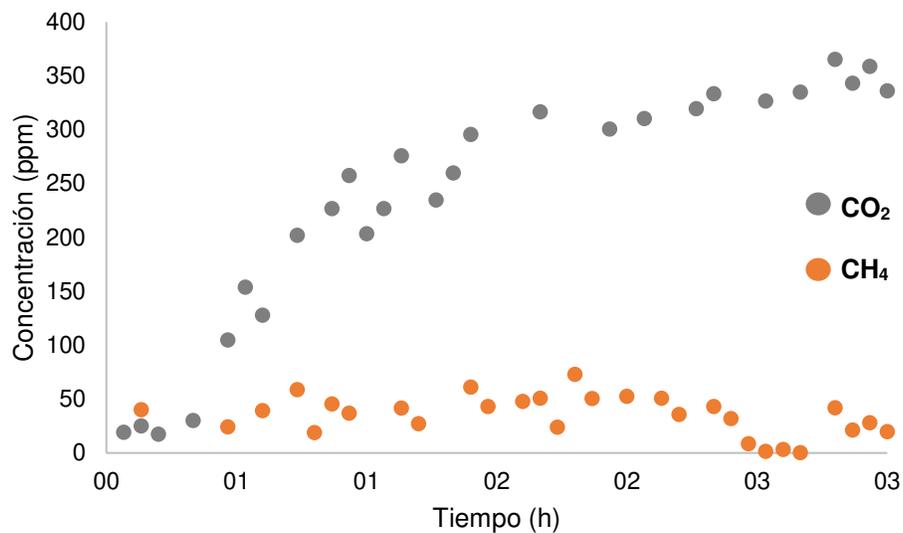


Figura A14. Perfiles de concentración de CO₂ y CH₄ a 35 °C, 50 psi y 15% del líquido iónico.

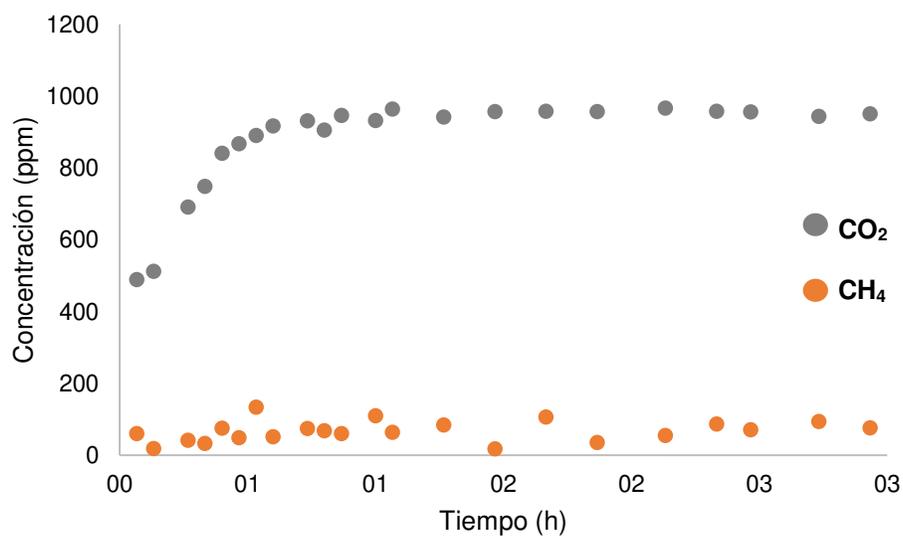


Figura A15. Perfiles de concentración de CO₂ y CH₄ a 35 °C, 150 psi y 15% del líquido iónico.

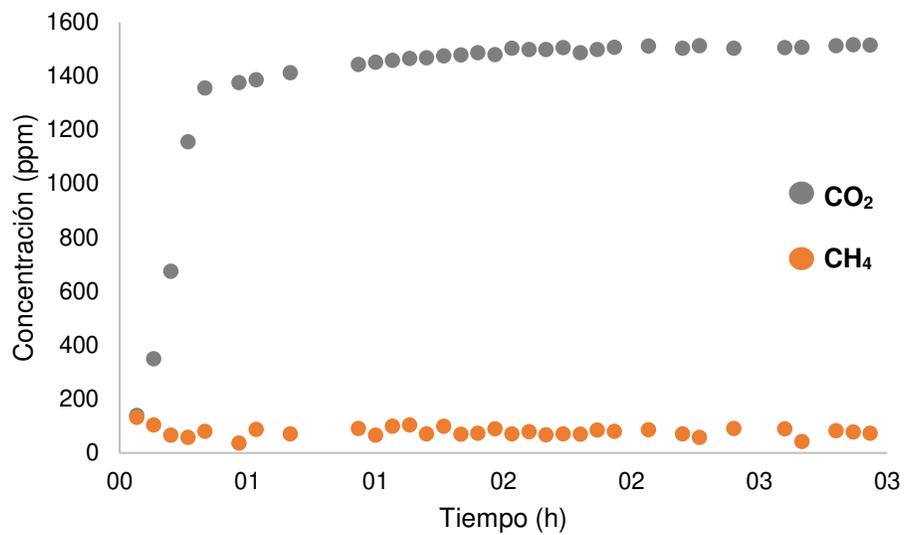


Figura A16. Perfiles de concentración de CO₂ y CH₄ a 35 °C, 150 psi y 15% del líquido iónico.