

Preparación de membranas poliméricas a partir de polisulfona (PSU) y PIM-1 y su aplicación en la separación selectiva de gases

Cynthia Carolina Xix-Rodríguez^a, Griselda Castruita-de León^b, Luis Alfonso García-Cerda^a

^a) Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna Herмосillo No. 140, Saltillo, Coahuila México. C.P. 25294; ^b) CONAHCYT – Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Herмосillo No. 140, Saltillo, Coahuila México. C.P. 25294; *E-mail: cynthia.xix.d20@ciga.edu.mx; griselda.castruita@ciga.edu.mx

Resumen: En este trabajo se presenta la preparación de membranas poliméricas utilizando polisulfona (PSU) como matriz principal y un polímero de microporosidad intrínseca (PIM-1) a diferentes concentraciones (5, 10 y 20% en peso) como fase adicional para mejorar el transporte de gases a través de la membrana. El PIM-1 se sintetizó por medio de una reacción de policondensación y las membranas se prepararon por el método de vaciado en placa por evaporación de disolvente. Las membranas obtenidas se caracterizaron por análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y pruebas mecánicas. En los espectros de FTIR se identificaron las vibraciones de los enlaces $-C\equiv N-$, $-C-O-$ y $-C-H-$ de los grupos metilos y metilenos característicos del PIM-1 y la PSU. En los difractogramas de DRX se observó que el halo amorfo a 18.5° de 2θ de la membrana de PSU se desplaza a ángulos menores en las membranas con PIM-1. En los estudios de las propiedades de transporte de gases se observó un incremento de tres veces más en la permeabilidad tanto del CO_2 como del CH_4 por la presencia de PIM-1 en comparación con la membrana de PSU. Cabe mencionar que la permeabilidad del CO_2 es la más favorecida en el sistema debido al incremento en la cantidad de PIM-1 en la membrana, ya que este es un material microporoso con una permeabilidad mayor que la PSU.

Introducción

Hoy en día, la separación de gases es de vital importancia en la industria química y energética, debido a que llevan a cabo procesos importantes como purificación de componentes químicos para su uso en combustibles limpios y aislamiento de gases puros, lo cual es de gran importancia en la vida diaria. A nivel industrial, la elección de un proceso de separación depende de una gran variedad de factores los cuales incluyen la pureza, recuperación, la tasa de flujo y el costo de producción. En la actualidad, la destilación criogénica, la adsorción por cambio de presión, la adsorción por cambio de temperatura y las tecnologías de adsorción química son los métodos más usados para la separación de gases a nivel comercial debido a los costos a grandes escalas y su capacidad para aislar productos de alta pureza. A lo largo de los años, se ha trabajado para encontrar alternativas de menor costo y más eficientes para la separación de gases, como la separación por membranas, esto para reducir la huella de carbono y energía¹.

Las membranas a base de polímeros han sido utilizadas ampliamente para la separación de gases, como la eliminación de dióxido de carbono del gas natural, oxígeno del aire, recuperación de hidrógeno y, actualmente, en la captura de dióxido de carbono². Lo anterior se debe a que las membranas poliméricas poseen propiedades de transporte de gases fácilmente controlables y adicionalmente su costo de producción es bajo; sin embargo, presentan algunas desventajas como baja permeabilidad y selectividad, que se deben considerar para su aplicación a gran escala^{3,4}.

Las membranas que actualmente se utilizan en la separación de gases industriales están principalmente fabricadas con polímeros vítreos, como poliimidas (PI), polisulfonas (PSU) y acetato de celulosa (CA). Estos materiales presentan generalmente selectividades altas (por ejemplo, $CO_2/CH_4 = 32.5$ para la PSU)⁵ pero una baja permeabilidad (por ejemplo, $CO_2 = 4.5$ Barrer para PSU)⁶, esto debido a que su volumen libre es bajo. Es por lo anterior que hoy en día se han realizado diversos estudios para

encontrar materiales con un alto volumen libre en su estructura.

Tal es el caso de los polímeros de microporosidad intrínseca (PIM), como el PIM-1, el cual cuenta con una estructura del tipo escalera y sitios de contorsión voluminosos y rígidos en la cadena principal del polímero, los cuales restringen la rotación de las cadenas y evitan su empaquetamiento de manera eficiente, permitiendo que presenten un alto volumen libre en su estructura^{7,8}. Las membranas preparadas a partir de este polímero presentan una gran fracción de volumen libre y con ello una alta permeabilidad para diversos gases, especialmente para el CO₂, lo anterior debido a su alta solubilidad a través del material, además que presenta una selectividad adecuada^{9,10}.

Además del PIM-1, la polisulfona (PSU), es uno de los polímeros más investigados para su uso en membranas para la separación de CO₂/CH₄. Las propiedades de permeación de la PSU se han estudiado ampliamente para la separación de gases y su facilidad de procesamiento hace que sea adecuada para una amplia gama de aplicaciones como en procesos de micro/ultrafiltración, pervaporación, hemodiálisis, etc. A lo largo de los años, en varias investigaciones se han estudiado las propiedades de permeabilidad de membranas de PSU a gases puros y algunas ya se utilizan ampliamente en la industria^{6,11,12}.

Las mezclas de polímeros se consideran como uno de los métodos más prácticos para mejorar las propiedades de las membranas, debido a que combinan las propiedades de diferentes materiales en un nuevo compuesto con un rendimiento específico. Además, las mezclas tienen una gran ventaja debido a su reproducibilidad, simplicidad y menor costo¹³. En los últimos años se han realizado diversas investigaciones de mezclas de polímeros y su aplicación en membranas de separación de gases, Yong y colaboradores¹⁴, por ejemplo, realizaron mezclas de polifenilsulfona sulfonada (ssPPSU) con diferentes grados de sulfonación y PIM-1; las membranas de ssPPSU por sí solas presentaban baja

permeabilidad, pero una selectividad alta, y al añadirle el PIM-1 la permeabilidad aumentó para todos los gases.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la preparación de membranas poliméricas puras de PSU y PIM-1, y sus mezclas a diferente composición, así como sus caracterizaciones y los ensayos realizados de permeabilidad de mezcla de gases CO₂/CH₄.

Parte experimental

Materiales. Para la preparación de las membranas poliméricas se utilizó polisulfona comercial (PSU) UDEL P – 1700 suministrada por Solvay. Para la obtención del polímero de microporosidad intrínseca (PIM-1) se utilizaron los siguientes reactivos: 1,4-dicianotetrafluorobenceno (DCTB), 5,5',6,6'-tetrahidroxi-3,3,3',3'-tetrametil-1.1'-espirobisindano (TTSBI), carbonato de potasio (K₂CO₃), dimetilacetamina (DMAc), tolueno, metanol y tetrahidrofurano (THF). El DCTB fue purificado previamente mediante sublimación a una temperatura de 140 °C y en atmósfera de nitrógeno y vacío.

Síntesis de PIM-1. La síntesis del PIM-1 se llevó a cabo por una reacción de policondensación por 60 min, con una temperatura de 155 °C y bajo atmósfera de N₂. El material obtenido se precipitó en metanol y fue recuperado por filtración. Para la completa purificación del polímero, se realizó una reprecipitación del polímero, disolviéndolo en THF y precipitando de nueva cuenta en metanol. Por último, se realizó un lavado en agua desionizado a 100 °C por 16 h para la eliminación de residuos de sal. El peso molecular obtenido fue de 27,711 Da.

Preparación de membranas poliméricas.

La preparación de las membranas se realizó a través del método por evaporación de disolvente. Se prepararon membranas poliméricas de PSU y PIM-1 así como membranas a partir de mezclas de PSU/PIM-1 en diferentes composiciones, como se presenta en la tabla 1.

Tabla 1. Composición de membranas a base de polímeros

Membrana	PSU (% en peso)	PIM-1 (% en peso)
PSU	100	0
PIM-1	0	100
PSU/PIM-1 95/5	95	5
PSU/PIM-1 90/10	90	10
PSU/PIM-1 80/20	80	20

Para la membrana de PSU, se colocaron 200 mg de polímero en un vial y se agregaron 2 mL de cloroformo previamente filtrado, se colocó en una parrilla de agitación y se dejó disolviendo por 24 h. La solución polimérica se vertió en un molde y se colocó un embudo invertido para la evaporación controlada de disolvente. Por otra parte, la preparación de membranas a partir de mezclas poliméricas se realizó de la misma manera descrita anteriormente. Una vez obtenidas las membranas, se caracterizaron por FTIR, TGA, DRX y pruebas mecánicas.

Pruebas de permeabilidad de gases de membranas. La evaluación de permeabilidad de las membranas se llevó a cabo en un sistema con mezcla de gases binaria (CH₄/CO₂, 50/50% mol) a presiones de alimentación de 40, 80 y 120 psi y a una temperatura de 35 °C. Para cuantificar las concentraciones del gas permeado se utilizó un cromatógrafo 490 Micro GC Agilent equipado con un detector de conductividad térmica utilizando helio (He) como gas de arrastre con un flujo de 10 mL/min.

La permeabilidad (en Barrer), para cada gas fue calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$P = \frac{l * X_{perm} * V_p}{a * ((X_{ali}p_{ali}) - (X_{perm}p_{perm}))}$$

Donde *l* es el espesor de la membrana (entre 80 y 100 μm), *X_{perm}* es la fracción molar del permeado, *V_p* es el flujo de arrastre (cm³ STP/s), *a* es el área efectiva de análisis (cm²), *X_{ali}* es la fracción molar de alimentación, *p_{ali}* es la presión parcial de alimentación y *p_{perm}* la presión parcial del permeado que normalmente tiene valores cercanos a la presión atmosférica (cm Hg). La selectividad (*S*) es la relación de permeabilidades de CO₂

y CH₄, calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$S = \frac{P_{CO_2}}{P_{CH_4}}$$

Resultados y discusión

En la figura 1 se presentan los espectros de FTIR obtenidos para las membranas de PSU y PIM-1 puras, así como también los espectros de las membranas obtenidas de las mezclas.

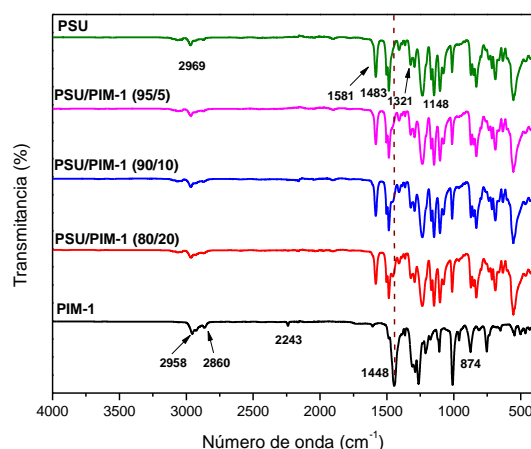


Figura 1. Espectros de FTIR de las membranas poliméricas.

En el espectro de la membrana de PIM-1, la banda de estiramiento en 2243 cm⁻¹ corresponde al grupo nitrilo de la cadena principal (-CN). Por otra parte, la región en 1269 cm⁻¹ corresponde al estiramiento del enlace -CO. Por último, la banda en 874 cm⁻¹ es asociada a los enlaces -CH de los grupos aromáticos de la estructura. Por su parte, la membrana de PSU presenta una banda en 2969 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento del grupo metil (-CH₃) de la unidad de isopropilideno de la cadena principal. Las bandas de estiramiento encontradas en 1581 – 1483 cm⁻¹ corresponden a los anillos bencénicos en la unidad repetitiva. Por otra parte, las bandas de estiramiento del grupo sulfona se observan en 1321 y 1148 cm⁻¹. Las señales encontradas son correspondientes a lo reportado en la literatura. Al igual que el PIM-1, la PSU presenta enlaces -C-O, estas vibraciones de estiramiento asimétricos se encuentran en frecuencias de 1250 y 1010 cm⁻¹

1. Con lo anterior, se pueden comparar los espectros obtenidos de las membranas con mezclas de polímeros y sus blancos, y se observa la presencia dominante de bandas de estiramientos correspondientes a la PSU, sin embargo, estas señales se ven influenciadas por la presencia del PIM-1 en el sistema, como en el caso de la membrana PSU/PIM-1 80/20 en la cual la señal correspondiente a 1448 cm^{-1} del PIM-1 comienza a observarse en el espectro de las membranas compuestas.

En la figura 2 se muestran los difractogramas de DRX correspondientes a las membranas PIM-1, PSU y sus mezclas. Como se observa en la imagen, para el caso del PIM-1 el difractograma muestra picos característicos en 12.05° y 14.9° de 2θ y con una distancia interplanar (calculada por medio de la Ley de Bragg) de 7.35 \AA y 5.95 \AA , los cuales corresponden a las distancias promedio de cadena-cadena del polímero empaquetadas de manera eficiente y cadenas de polímero empaquetadas de manera menos eficiente, respectivamente, debido a la estructura microporosa y en escalera del PIM-1.

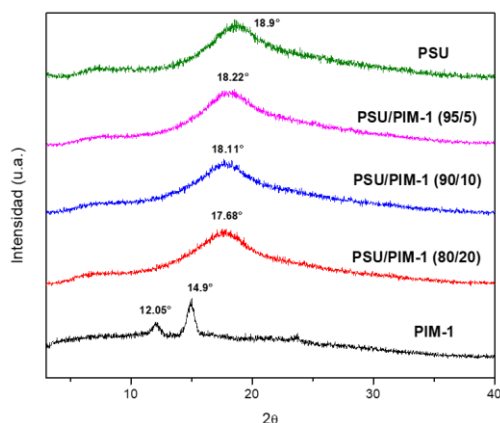


Figura 2. Difractogramas de DRX para membranas poliméricas.

Por otra parte, el patrón de difracción de la membrana de PSU muestra un material amorfo y tiene un pico ancho de difracción con un máximo en 18.9° de 2θ con un espacio interplanar de 4.75 \AA . Para las membranas de mezcla de PSU/PIM-1 95/5, 90/10 y 80/20, se observa un pico ancho en 18.22° para la membrana compuesta de 95% PSU y 5% de PIM-1. Conforme aumenta la cantidad de PIM-

1 en la membrana, este pico se desplaza hacia ángulos menores, llegando hasta 17.68° para el caso de la membrana PSU/PIM-1 80/20. Además, el espaciamento interplanar aumenta de 4.93 \AA para la membrana de PSU/PIM-1 95/5 hasta 5.07 \AA para la membrana de PSU/PIM-1 80/20. Esto se debe a la presencia del PIM-1 en el sistema, donde las interacciones del polímero con la PSU generan un cambio en el espaciamento entre cadenas, influenciado por la estructura tipo escalera del PIM-1.

La estabilidad térmica de las membranas se evaluó por medio de TGA. En la figura 3 se observan los termogramas obtenidos para las membranas de PSU y PIM-1 puras, así como sus mezclas PSU/PIM-1 95/5, 90/10 y 80/20. Como se puede visualizar, la membrana de PIM-1 y la de PSU presentan altas temperaturas de degradación de 498°C y 517°C , respectivamente, esto debido a que la estructura de ambos polímeros presenta anillos aromáticos en la cadena principal.

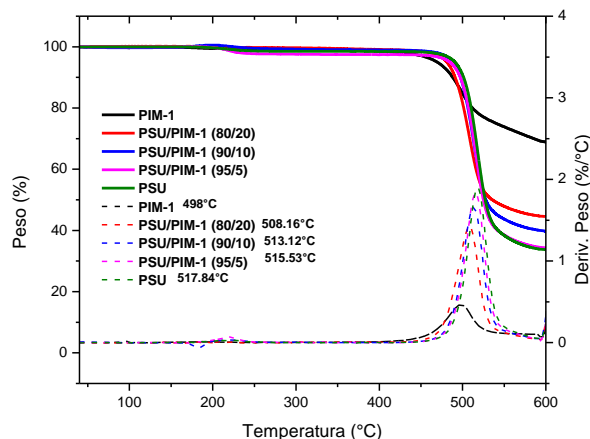


Figura 3. Termogramas de TGA para membranas poliméricas.

Se observa que, al añadir el PIM-1 a la matriz polimérica de PSU la temperatura de degradación de las membranas se reduce en comparación a la de PSU, disminuyendo de 517.84°C para la PSU, hasta 508°C para la membrana de PSU/PIM-1 80/20, obteniendo una estabilidad térmica cercana a la de PIM-1.

Por otra parte, se realizaron pruebas mecánicas hasta la ruptura para las

membranas de PSU, PSU/PIM-1 95/5, PSU/PIM-1 90/10 y PSU/PIM-1 80/20, de las cuales se evaluaron 5 muestras de cada una. La resistencia a la tensión de las membranas se presenta en la figura 4, en la cual se observa que al añadir el PIM-1 existe una disminución de hasta 41% para la membrana de PSU/PIM-1 80/20 comparada con la membrana de PSU. Este comportamiento podría contribuirse a la disminución de interacciones entre las cadenas poliméricas del PIM-1 con la matriz polimérica de PSU.

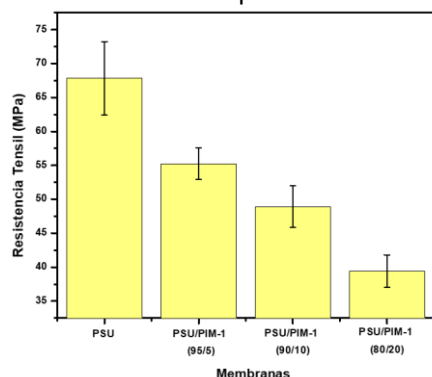


Figura 4. Resistencia tensil de las membranas PSU, PSU/PIM-1 95/5, 90/10 y 80/20.

Permeabilidad de CO₂/CH₄ de las membranas poliméricas. Las membranas muestran un comportamiento similar para las muestras de PSU, PSU/PIM-1 95/5, 90/10 y 80/20 donde la permeabilidad de CO₂ es mayor que la permeabilidad de CH₄, debido a que la estructura de los polímeros presenta grupos polares los cuales son afines al CO₂. Esto ha sido ampliamente reportado en la literatura y se fundamenta en el mecanismo de solución/difusión, donde el CO₂ se disuelve en la frontera de la membrana y se difunde a través del volumen libre presente entre las cadenas poliméricas, efecto que se lleva a cabo gracias a un gradiente de concentración.

Además, los análisis de permeabilidad para el gas CO₂ de las membranas a base de mezclas poliméricas muestran el siguiente comportamiento: PSU/PIM-1 90/10 > PSU/PIM-1 80/20 > PSU/PIM-1 95/5 > PSU. Lo anterior es debido a la incorporación del PIM-1, ya que es un polímero que presenta porosidades y propicia el paso de CO₂ en las

diferentes membranas. Por otra parte, para el caso del gas CH₄ la permeabilidad en las membranas con PIM-1 aumenta hasta tres veces más, para el caso de la membrana PSU/PIM-1 95/5, pero en menor proporción comparado con CO₂. Esto se debe a la estructura en escalera del PIM-1 la cual le permite tener un determinado tamaño de poro, actuando como una malla molecular que permite el paso de las moléculas de menor tamaño cinético (CO₂ = 3.3 Å) y restringe las de mayor tamaño (CH₄ = 3.8 Å).

Conclusiones

Al añadir el PIM-1 a la matriz polimérica de PSU, la permeabilidad aumenta de manera significativa hasta un 900% a diferencia de la membrana de PSU pura. De igual manera se observa que las membranas se rigen bajo el mecanismo de solución/difusión por la naturaleza de PIM-1. Para la selectividad de las membranas, esta se mantiene al agregar el PIM-1 a la matriz de PSU, esto se debe al efecto de competitividad de los gases permeantes.

Agradecimientos

Cynthia Xix agradece al CONAHCYT por la beca nacional No. 851433 para estudios de doctorado. G. Castruita agradece al Programa Investigadoras e Investigadores por México del CONAHCYT. Los autores agradecen el apoyo técnico para la realización de este trabajo a: Lic. Julieta Sánchez Salazar, Q.F.B. Bertha A. Puente Urbina, Dr. Germán Alvarado Tenorio, Ing. Adán Herrera Guerrero, M. C. Myrna Salinas Hernández, Lic. Myriam Lozano Estrada, Lic. Maricela García Zamora y M.C. María Teresa Rodríguez Hernández.

Referencias

- (1) Kang, D.-Y.; Lee, J. S. Challenges in Developing MOF-Based Membranes for Gas Separation. *Langmuir* 2023, 39, 2871–2880.
- (2) Barnett, J. W.; Bilchak, C. R.; Wang, Y.; Benicewicz, B. C.; Murdock, L. A.; Bereau, T.; Kumar, S. K. Designing Exceptional Gas-Separation Polymer Membranes Using Machine Learning. *Sci Adv* 2020, 6.

- (3) Susanto, H.; Ulbricht, M. Polymeric Membranes for Molecular Separations. In *Membrane Operations*; Drioli, E., Giorno, L., Eds.; Wiley-VCH: Alemania, 2009; pp 19–43.
- (4) Hu, C.-C.; Cheng, P. H.; Chou, S. C.; Lai, C. L.; Huang, S. H.; Tsai, H. A.; Hung, W. S.; Lee, K. R. Separation Behavior of Amorphous Amino-Modified Silica Nanoparticle/Polyimide Mixed Matrix Membranes for Gas Separation. *J Memb Sci* 2020, 595.
- (5) Koops, G. H.; Nolten, J. A. M.; Mulder, M. H. V.; Smolders, C. A. Selectivity as a Function of Membrane Thickness: Gas Separation and Pervaporation. *J Appl Polym Sci* 1994, 53, 1639–1651.
- (6) Julian, H.; Wenten, I. G. Polysulfone Membranes for CO₂/CH₄ Separation: State of the Art. *IOSR Journal of Engineering* 2012, 2 (3), 484–495.
- (7) Budd, P. M.; Msayib, K. J.; Tattershall, C. E.; Ghanem, B. S.; Reynolds, K. J.; Mckeown, N. B.; Fritsch, D. Gas Separation Membranes from Polymers of Intrinsic Microporosity. *J Memb Sci* 2005, 251 (1), 263–269.
- (8) Hou, R.; Smith, S. J. D.; Konstas, K.; Doherty, C. M.; Easton, C. D.; Park, J.; Yoon, H.; Wang, H.; Freeman, B. D.; Hill, M. R. Synergistically Improved PIM-1 Membrane Gas Separation Performance by PAF-1 Incorporation and UV Irradiation. *J Mater Chem A Mater* 2022, 10, 10107–10119.
- (9) Bengtson, G.; Neumann, S.; Filiz, V. Membranes of Polymers of Intrinsic Microporosity (PIM-1) Modified by Poly (Ethylene Glycol). *Membranes (Basel)* 2017, 7 (2), 28.
- (10) Liu, M.; Nothling, M. D.; Webley, P. A.; Jin, J.; Fu, Q.; Qiao, G. G. High-Throughput CO₂ Capture Using PIM-1 @ MOF Based Thin Film Composite Membranes. *Chemical Engineering Journal* 2020, 396, 125328.
- (11) Abdelrasoul, A.; Doan, H.; Lohi, A.; Cheng, C.-H. Morphology Control of Polysulfone Membranes in Filtration Processes: A Critical Review. *ChemBioEng Reviews* 2015, 2 (1), 22–43.
- (12) Aguilar-Vega, M.; Paul, D. R. Gas Transport Properties of Polycarbonates and Polysulfones with Aromatic Substitutions on the Bisphenol Connector Group. *J Polym Sci B Polym Phys* 1993, 31 (11), 1599–1610.
- (13) Guerrica-Echevarria, G.; Eguiazábal, J. I.; Nazábal, J. Partially Miscible Blends Based on a Polyarylate and Poly(Trimethylene Terephthalate). *J Appl Polym Sci* 2004, 92, 1559–1561.
- (14) Yong, W. F.; Lee, Z. K.; Chung, T.; Weber, M.; Staudt, C.; Maletzko, C. Blends of a Polymer of Intrinsic Microporosity and Partially Sulfonated Polyphenylenesulfone for Gas Separation. *ChemSusChem* 2016, 9, 1953–1962.