

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO EN LAS  
PROPIEDADES DE NANOCOMPOSITOS EN BASE DE POLIETILENO Y/O  
POLIAMIDA: DESARROLLO DE MEMBRANAS PERMEABLES PARA LA  
SEPARACION DE GASES

JEINER ALEXANDER PARRA RIAÑO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
BUCARAMANGA

2020

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO EN LAS  
PROPIEDADES DE NANOCOMPOSITOS EN BASE DE POLIETILENO Y/O  
POLIAMIDA: DESARROLLO DE MEMBRANAS PERMEABLES PARA LA  
SEPARACION DE GASES

JEINER ALEXANDER PARRA RIAÑO

Trabajo de grado como requisito para optar por el título como Ingeniero de Petróleos

Director:

OSCAR REY CASTELLANOS

Magister en Ingeniería de Materiales

Institución Cooperante

UNIVERSIDAD DE CHILE – FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y  
MATEMATICAS

Dr. JUAN RAUL QUIJADA ABARCA.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
BUCARAMANGA

2020

*La verdadera inteligencia puede disipar todas las mentiras e ilusiones sin perderse; un corazón verdadero, puede soportar el veneno del odio sin ser dañado. Desde el principio de los tiempos la oscuridad crece en el vacío, pero siempre cede para purificar la luz.*

***The last airbender – Avatar***

*Aunque nadie puede volver atrás y hacer un nuevo comienzo, cualquiera puede comenzar a partir de ahora y crear un nuevo final.*

***Carl Bard***

*El destino es algo extraño, nunca se sabe cómo van a resultar las cosas; pero, si mantienes tu mente y corazón abiertos, te prometo que encontraras tu propio destino algún día*

***The last airbender - Iroh***

*El fracaso es un requisito para el éxito. Si quieres triunfar rápido, duplica el número de tus fracasos.*

***Brian Tracy***

*Una vez que hemos tocado fondo, nos abrimos camino a los cambios más grandes*

***The legend of Korra - Aang***

*Nunca debes rendirte a la desesperación. Si te permites ir por ese camino, te rendirás a tus instintos más bajos. En tiempos oscuros, la esperanza es algo que te das a ti mismo. Ese es el significado de la verdadera fuerza interior*

***The last airbender - Iroh***

## **DEDICATORIA**

*A mi Dios padre todo poderoso, quien me devolvió las alas, me orientó y me lleno de bendiciones en los momentos en los que clamé su nombre.*

*A mis padres, quienes con amor confiaron en mí y me apoyaron en todo mi proceso de formación acompañándome en cada momento que los necesité. A mis hermanas, quienes, con su amistad y comprensión, me dieron voz de aliento y me guiaron cuando estaba agotado.*

*A la Universidad Industrial de Santander, por abrirme las puertas y ayudarme en el proceso de formación. A la Ingeniera Zuly Himelda Calderón y al Ingeniero Odilio García, quienes, con sus charlas y pedagogía, me motivaron a desarrollar un proyecto de investigación, impulsando el desarrollo académico y profesional.*

*A mi compañera Alejandra Tamayo, quien más allá del campo profesional, es mi mejor amiga, mi confidente, mi cómplice y la persona más correcta que he conocido.*

*Al profesor Raúl Quijada de la Universidad de Chile, por confiar en mí y brindarme todos los elementos necesarios para realizar la pasantía de investigación*

*Al profesor Héctor Aguilar de la Universidad de Chile, a quien considero un gran amigo y excelente profesional.*

*Al Ingeniero Oscar Rey, quien me acompañó en todo el proceso de investigación dirigiendo la tesis.*

*A mi segunda familia compuesta por el viejo Jhonathan, Emmanuel, Elisa María y Wilmar, quienes, con confianza y amistad, hicimos un equipo de trabajo que trasciende lo profesional. A Sergio quien además de cumplir con lo anterior, no pierde la oportunidad de saludarme con un “Alex por favor escúchame”. A esta familia que quiero mucho, infinitas gracias. A esos amigos que se convierten en hermanos. A Manuel Novoa, Andrea Abril, Liliana Forero y Karol Mendivelso. Son las personas más increíbles que me ha dejado la UIS.*

*Finalmente, a mis amigos y compañeros de laboratorio de polímeros de la Universidad de Chile, quienes aportaron ese granito de arena en mi proceso de formación, en especial a Benjamín, a Santiago, a Rodrigo Silva y a Pablo Abdiel Carreño. A Rodrigo Valenzuela y a sus hermanos Dany y Juan Pablo “Pupi”, y a la hermosísima Deby, quienes me hicieron sentir como otro Valenzuela más en el tiempo que convivimos juntos. Los quiero.*

**JEINER ALEXANDER PARRA RIAÑO**

## ***AGRADECIMIENTOS***

El autor expresa sus agradecimientos a:

A **DIOS**, por darme salud, por permitir cada experiencia, cada momento vivido, cada oportunidad. Por acompañarme y hacerme crecer espiritual y profesionalmente.

A mi **FAMILIA**, quienes me apoyaron económicamente y confiaron en cada decisión tomada y en el desarrollo de este proyecto

A la **UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER (SEDE CENTRAL)**, la que es mi alma mater y con la que pude crecer profesionalmente. A la **UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER (SEDE BARBOSA)**, quien me brindo un espacio único de aprendizaje al abrirme las puertas. A mi director de proyecto **OSCAR REY CASTELLANOS** quien estuvo pendiente y dispuesto a colaborar en la pasantía de investigación. A **LOS PROFESORES DE LA ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS** y a todos aquellos que aportaron a mi formación profesional saludando especialmente a los ingenieros **ODILIO GARCIA** y **ZULY HIMELDA CALDERÓN**.

Al equipo de **RELACIONES EXTERIORES DE LA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**, por apoyar a los estudiantes en las pasantías de investigación y poner a su disposición sus recursos.

Al **LABORATORIO DE MICROSCOPIA DE GUATIGUARÁ - PIEDECUESTA**, quienes prestaron sus servicios a favor de esta investigación.

A la **FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS (FCFM) DE LA UNIVERSIDAD DE CHILE**, quienes me recibieron con los brazos abiertos y compartieron tanto sus conocimientos, como sus instalaciones para las prácticas de laboratorio durante la pasantía. Al profesor **RAÚL QUIJADA ABARCA**, quien me tendió su mano, me recibió y confió en el proyecto realizado, aportando sus conocimientos con la mayor dedicación, cariño, nobleza y paciencia durante la pasantía de investigación. Al profesor **HÉCTOR AGUILAR BOLADOS**, quien desinteresadamente y como amigo, participó en la orientación del proyecto, compartiendo sus conocimientos tanto en la pasantía, como en la cuarentena por emergencia sanitaria por COVID-19. A **JUAN BENAVIDES**, por colaborar con las prácticas de laboratorio que requirieron su apoyo y conocimiento. A todos los compañeros del **LABORATORIO DE POLÍMEROS DE LA UNIVERSIDAD DE CHILE** con quienes compartí conocimientos, y momentos únicos como amigos.

Al **LABORATORIO DE POLÍMEROS DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE (USACH)**, por compartir sus conocimientos y mostrar disposición en el estudio de los nanocompositos al prestar sus equipos de difracción de rayos x. A los **LABORATORIOS LABEN DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE (USACH)**, quienes nos colaboraron con los ensayos de permeabilidad cuando fueron necesarios.

## CONTENIDO

1.	INTRODUCCION .....	20
2.	ESTADO DEL ARTE .....	22
3.	MARCO DE REFERENCIA.....	24
3.1	RETOS INDUSTRIA DEL GAS NATURAL.....	24
3.2	PRINCIPALES AGENTES CONTAMINANTES .....	28
3.2.1	Dióxido de Carbono .....	29
3.2.2	Ácido Sulhídrico .....	30
3.2.3	Vapor de agua .....	31
3.3	SISTEMAS DE TRATAMIENTO GAS NATURAL: DESHIDRATACION Y ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL .....	32
4.	MEMBRANAS PERMEABLES.....	41
4.1	LEY DE FICK.....	47
4.2	CLASIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS MEMBRANAS .....	49
4.3	MATERIALES POLÍMERICOS: POLIETILENO Y POLIAMIDA .....	52
4.4	NANOCOMPOSITOS POLIMÉRICOS .....	59
4.5	ÓXIDO DE GRAFENO .....	62
4.6	CONSIDERACIONES ADICIONALES.....	67
4.6.1	Exfoliación de láminas de óxido de grafeno.....	67
4.6.2	Teoría de Volúmenes Libres.....	68
4.6.3	Dominio Cristalino .....	69
4.6.4	Propiedades mecánicas: Módulos de elasticidad.....	70
4.7	HIPOTESIS DEL PROYECTO .....	72
5.	OBJETIVOS .....	74
5.1	Objetivo general: .....	74
5.2	Objetivos específicos:.....	74
6.	ASPECTO METODOLÓGICO .....	76
6.1	SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO (GO).....	76

6.2	ÓXIDO DE GRAFENO TERMICAMENTE REDUCIDO (TrGO)	77
6.3	REDUCCION QUÍMICA POR MÉTODO DE LEUCKART: GO Y TrGO600 QUIMICAMENTE AMINADO	78
6.4	SÍNTESIS DE PE VÍA CATÁLISIS METALOCENO	79
6.5	OBTENCIÓN DE NANOCOMPOSITOS	81
6.5.1	POLIMERIZACION IN SITU	81
6.5.2	VÍA MEZCLADO FUNDIDO (Brabender)	82
6.6	OBTENCIÓN DE MEMBRANAS	83
6.7	ENSAYO DE PERMEABILIDAD O <sub>2</sub>	84
6.8	ENSAYO DE PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA - MÉTODO DEL VASO SECO	85
6.9	ESTIMACION DE SELECTIVIDAD DE GASES DEL CO <sub>2</sub> Y H <sub>2</sub> S MEDIANTE LA CORRELACION DE SUS PERMEABILIDADES	86
6.10	ENSAYO MECANICO DE NANOCOMPOSITOS: TENSIÓN – DEFORMACIÓN	87
6.11	MODELO DE PREDICION HALPING TSAI	88
6.12	MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO – ANÁLISIS MICRO ELEMENTAL	89
6.13	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO	90
6.14	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	90
6.15	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	91
6.16	ANÁLISIS DE ÁREA SUPERFICIAL	91
6.17	ESPECTROSCOPÍA FOTOELÉCTRÓNICA DE RAYOS X	91
7.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	92
7.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LÁMINAS DE ÓXIDO DE GRAFENO	92
7.2	ESPECTROSCOPÍA FOTOELÉCTRÓNICA DE RAYOS X	95
7.3	ÁREA SUPERFICIAL DE LÁMINAS DE ÓXIDO DE GRAFENO	96
7.4	SÍNTESIS DE POLIETILENO VÍA CATÁLISIS METALOCENO	98
7.5	OBTENCION DE NANOCOMPOSITOS IN- SITU	100
7.6	OBTENCIÓN DE NANOCOMPOSITOS VIA MEZCLADO FUNDIDO	104
7.6.1	ENSAYO DE PERMEABILIDAD AL O <sub>2</sub> – HDPE VS LDPE	105
7.6.2	ENSAYO DE PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA HDPE VS LDPE	108

7.6.3	ENSAYOS MECÁNICOS – PRUEBA DE TRACCIÓN HDPE VS LDPE	110
7.7	ENSAYO DE PERMEABILIDAD O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> Y H <sub>2</sub> S DE NANOCOMPOSITOS DE POLIETILENO METALOCENO .....	116
7.8	ENSAYO DE PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA DE NANOCOMPOSITOS DE POLIETILENO METALOCENO .....	122
7.9	ENSAYOS MECANICOS – PRUEBA DE TRACCION DE NANOCOMPOSITOS DE POLIETILENO METALOCENO .....	124
7.10	PREPARACION DE NANOCOMPOSITOS DE POLIAMIDA NYLON - 6...	128
7.11	ENSAYO DE PERMEABILIDAD AL O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> Y H <sub>2</sub> S DE NANOCOMPOSITOS DE POLIAMIDA .....	129
7.12	ENSAYO DE PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA DE NANOCOMPOSITOS DE POLIAMIDA .....	135
7.13	ENSAYO DE TRACCION DE NANOCOMPOSITOS DE POLIAMIDA.....	138
7.14	MODELO DE PREDICCION HALPING TSAI.....	143
7.15	MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO DE NANOCOMPOSTITOS	155
7.16	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO DE NANOCOMPOSITOS	170
7.17	ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO DE NANOCOMPOSITOS .....	179
	CONCLUSIONES .....	189
	RECOMENDACIONES .....	192
	BIBLIOGRAFIA .....	194
	ANEXOS .....	200

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reservas probadas probables y posibles.....	25
Figura 2. Esquema de una unidad de deshidratación con glicol. ....	34
Figura 3. Esquema de una unidad de deshidratación por adsorción. ....	35
Figura 4. Esquema de unidad de endulzamiento por aminas. ....	38
Figura 5. Representación de un sistema de membranas en la separación de gases. ....	41
Figura 6. Resumen de la clasificación de membranas. ....	44
Figura 7. Permeabilidad por solución difusión a través de una membrana. ....	45
Figura 8. Clasificación de gases rápidos y gases lentos según su difusión. ....	46
Figura 9. Estructuras de una membrana. ....	50
Figura 10. Clasificación estructural microscópica. ....	51
Figura 11. Reacción de polimerización del Etileno. ....	54
Figura 12. Tipos de Polietileno clasificado por su densidad y estereoregularidad de las cadenas poliméricas. ....	54
Figura 13. Representación de estructuras cristalinas de un Polímero en un esquema semi cristalino. ....	55
Figura 14. Ilustración de una distribución unimodal típica (discontinua) y dos distribuciones bimodales de peso molecular (MWD) diferentes. ....	56
Figura 15. Polimerización de la caprolactama en Nylon-6. ....	57
Figura 16. Absorción de agua por parte de la poliamida. ....	59
Figura 17. Ilustración de un nanocomposito polimérico. ....	60
Figura 18. Diferentes modelos propuestos sobre la estructura del óxido de grafeno. ....	63
Figura 19. Modelo esquemático de las láminas de óxido de grafeno (TrGO), reducido a diferentes temperaturas. ....	64
Figura 20. Reacción de aminación reductiva de Leuckart utilizando como reactivo formiato de amonio. ....	66
Figura 21. Representación de una esferulita. ....	70

Figura 22. Curva de esfuerzo deformación para el ensayo de tracción. ....	71
Figura 23. Proceso de catálisis metaloceno para síntesis de polietileno. ....	80
Figura 24. Probetas para ensayos de tracción. ....	87
Figura 25. Catálisis de metaloceno de PE-MET con Nano partícula in-situ.vs Producto recuperado .....	102
Figura 26. Comportamiento de PE-MET ante esfuerzos de tracción.....	127
Figura 27. Morfología observada por análisis SEM de un film HDPE con TrGO1000 al 3% de 206,8µm de espesor.....	157
Figura 28. Morfología observada por análisis SEM de un film PE-MET con TrGO1000 al 3% de 452,7 µm de espesor. ....	159
Figura 29. Morfología observada por análisis SEM de un film PA-6 con GO-AM al 3% de 203,3 µm de espesor.....	162
Figura 30. Morfología observada por análisis SEM de un film PA-6 con TrGO600-Am al 3% de 219,3 µm de espesor. ....	165
Figura 31. Comparación de afinidad GO-Am y TrGO600-AM. [1] PA-6 GO-Am 3%. [2] PA-6 TrGO600-AM 3%.....	169

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Patrones DRX de los distintos tipos de rGO sintetizados en la práctica .....	93
Gráfico 2. Actividad Catalítica Síntesis PE vía Catálisis metalloceno según la concentración de moles. ....	99
Gráfico 3. Curvas TGA de muestras PE-MET en blanco VS PE-MET TrGO1000 Obtenidos vía catálisis metalloceno.....	101
Gráfico 4. Tendencia de permeabilidad de O <sub>2</sub> en membranas poliméricas comerciales de LDPE Y HDPE con TrGO1000 y TrGO600.....	106
Gráfico 5. Tendencia de permeabilidad de Vapor de Agua en membranas poliméricas comerciales de LDPE Y HDPE con TrGO1000 Y TrGO600.....	108
Gráfico 6. Módulo de Elasticidad de LDPE con TrGO1000 y TrGO600.....	111
Gráfico 7. Módulo de Elasticidad de HDPE con TrGO1000 y TrGO600. ....	111
Gráfico 8. Elongación a punto de Ruptura de LDPE con TrGO1000 y TrGO600 .....	115
Gráfico 9. Elongación a punto de Ruptura de HDPE con TrGO1000 y TrGO600.....	115
Gráfico 10. Tendencia de permeabilidad de O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> Y H <sub>2</sub> S en PE-MET.....	118
Gráfico 11. Comparación de permeabilidades en PE-MET vs HDPE.....	119
Gráfico 12. Permeabilidad de Vapor de agua del PE-MET y HDPE.....	122
Gráfico 13. Módulo de Young para PE-MET vs HDPE.....	125
Gráfico 14. Permeabilidad de las membranas de Poliamida con muestras polares de óxido de grafeno.....	130
Gráfico 15. Estimación de permeabilidad por selectividad del material vs Concentración de Carga .....	132
Gráfico 16. Resultados permeabilidad al vapor de agua de membranas tipo PA-6 modificada con relleno polar.....	136
Gráfico 17. Ensayos de tracción en muestras de PA- 6 modificada .....	140
Gráfico 18. Estimación de módulos de Young para matriz de PE.MET con TrGO 1000 ..	145
Gráfico 19. Estimación de módulos de Young para matriz de HDPE con TrGO600.....	146

Gráfico 20. Estimación de módulos de Young para matriz de HDPE con TrGO1000.....	147
Gráfico 21. Estimación de módulos de Young para matriz de LDPE con TrGO600. ....	148
Gráfico 22. Estimación de módulos de Young para matriz de HDPE con TrGO1000.....	149
Gráfico 23. Estimación de módulos de Young para matriz de PA-6 con TrGO600.....	150
Gráfico 24. Estimación de módulos de Young para matriz de PA-6 con TrGO600 – AM. ....	151
Gráfico 25. Estimación de módulos de Young para matriz de PA-6 con GO. ....	152
Gráfico 26. Estimación de módulos de Young para matriz de PA-6 con GO – AM.....	154
Gráfico 27. EDS de una muestra de HDPE con TrGO1000 al 3%. ....	158
Gráfico 28. EDS de una muestra de PE-MET con TrGO1000 al 3%. ....	161
Gráfico 29. EDS de una muestra de PA-6 con GO-Am al 3%. ....	163
Gráfico 30. EDS de una muestra de PA-6 con TrGO600-Am al 3%. ....	166
Gráfico 31. Comparación Análisis DSC de HDPE y PE-MET con modificaciones al 5% de TrGO1000. ....	171
Gráfico 32. Entalpias de Fusión registradas para nanocompositos de PE con modificaciones de TrGO1000 al 5% .....	172
Gráfico 33. Entalpias de Fusión registradas para nanocompositos de PA-6 modificados..	174
Gráfico 34. Comparación Análisis DSC de muestras de PA-6 modificada.....	176
Gráfico 35. TGA y TGD de PE-MET al 0 y 5% de relleno TrGO1000. ....	180
Gráfico 36. TGA y TGD de HDPE al 0 y 5% de relleno TrGO1000. ....	183
Gráfico 37. TGA y TGD de PA-6 al 0 y 5% de relleno GO, GO- AM , TrGO600 y TrGO600-AM. ....	186
Gráfico 38. XPS - Energías de enlace de láminas de óxido de grafeno.....	202
Gráfico 39. Espectroscopia Raman de óxido de Grafeno .....	206

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Estándares de calidad del Reglamento único de transporte y gas en Colombia establecidos por la CREG y el ministerio de minas y energía. ....	27
Tabla 2. Procesos aplicados al estudio de permeabilidad de membranas. ....	42
Tabla 3. Propiedades de materiales poliméricos comerciales. ....	53
Tabla 4. Permeabilidad reportada de un grupo de Polímeros. ....	58
Tabla 5. Propiedades del grafeno. ....	65
Tabla 6. Análisis BET y XPS de las láminas de óxido de grafeno. ....	95
Tabla 7. Reproducibilidad de datos de polietileno vía catálisis metaloceno. ....	98
Tabla 8. Actividad Catalítica de síntesis de polietileno con TrGO1000 in situ. ....	101
Tabla 9. Resultados de permeabilidad al O <sub>2</sub> de LDPE y HDPE. ....	107
Tabla 10. Resultados de permeabilidad Vapor de Agua de LDPE Y HDPE. ....	109
Tabla 11. Resultados módulo de Young de LDPE Y HDPE. ....	112
Tabla 12. Elongación a la ruptura de LDPE Y HDPE. ....	116
Tabla 13. Resultados y estimaciones de Permeabilidad de O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> Y H <sub>2</sub> S del PE-MET y HDPE. ....	117
Tabla 14. Resultados de Permeabilidad de Vapor de agua del PE-MET y HDPE. ....	123
Tabla 15. Resultados ensayos de Tracción PE-MET. ....	126
Tabla 16. Resultados de permeabilidad de las membranas de Poliamida con muestras polares de Oxido de grafeno. ....	130
Tabla 17. Estimación de permeabilidad por selectividad del material vs Concentración de Carga. ....	133
Tabla 18. Reporte de resultados de permeabilidad al vapor de agua PA-6. ....	136
Tabla 19. Resultados de ensayos de tracción de muestras de PA-6 Modificada. ....	141
Tabla 20. Entalpia y temperatura fusión de los nanocompositos de HDPE y PE-MET. ...	172
Tabla 21. Entalpia y temperatura fusión de los nanocompositos de PA-6. ....	177

Tabla 22. Resultados de Termograma Diferencial TGD con base en el TGA de muestras de PE.....	182
Tabla 23. Resultados de Termograma Diferencial TGD con base en el TGA de muestras de PA-6 .....	187
Tabla 24. Rendimiento de la reacción de Leuckart para aminación reductiva. ....	201
Tabla 25. Información del XPS de nanoparticulas de oxido de grafeno.....	204
Tabla 26. Desplazamiento Raman de óxido de grafeno (GO) y oxido de grafeno reducido térmicamente (TrGO).....	207

## LISTA DE ECUACIONES

(1) Síntesis de ácido carbónico .....	29
(2) Disociación del ácido carbónico.....	29
(3) Formación de bisulfuros a partir de H <sub>2</sub> S .....	30
(4) Formación de aniones inorgánicos a partir de HS <sup>-</sup> .....	30
(5) Reacción del Acetato de Plomo del método de velocidad de reacción .....	31
(6) Primera ley de Fick.....	47
(7) Ajuste de la ley de Fick para procesos de solución - difusión.....	47
(8) Ecuación de la razón de aspecto .....	61
(9) Ecuación general de la razón de aspecto .....	61
(10) Ecuación general de la ley de Bragg .....	67
(11) Tamaño de cristal: Ley de Scherrer.....	67
(12) Ajuste de Kanivoor para número de láminas .....	67
(13) Módulo de elasticidad.....	71
(14) Módulo de Young.....	71
(15) Unidades OTR de permeabilidad .....	84
(16) Correlacion unidad Barrer .....	85
(17) Permeabilidad al vapor de agua según la ASTM E96.....	85
(18) Correlacion de permeabilidades .....	86
(19) Modelo Halping Tsai.....	88
(20) Determinacion del factor $\eta$ .....	88

## LISTA DE ANEXOS

Anexo A: Rendimiento de la reacción de Leuckart para reducción química .....	200
Anexo B: Análisis de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X .....	201
Anexo C: Espectroscopia Raman .....	205

## ABREVIATURAS

<b>PE:</b>	Polietileno.
<b>PE-MET:</b>	Polietileno de alta densidad producido vía catálisis metaloceno.
<b>HDPE:</b>	Polietileno de alta densidad comercial.
<b>LDPE:</b>	Polietileno de baja densidad comercial.
<b>PA-6:</b>	Poliamida Nylon 6
<b>GO:</b>	Óxido de grafeno
<b>rGO:</b>	Óxido de grafeno reducido
<b>TrGO:</b>	Óxido de grafeno reducido térmicamente
<b>TrGO<sub>600</sub>:</b>	Óxido de grafeno reducido térmicamente a 600°C
<b>TrGO<sub>1000</sub>:</b>	Óxido de grafeno reducido térmicamente a 1000°C
<b>TrGO<sub>600</sub>-AM:</b>	Óxido de grafeno reducido térmicamente a 600°C químicamente aminado.
<b>GO-AM:</b>	Óxido de grafeno químicamente aminado.
<b>ANH:</b>	Agencia Nacional de Hidrocarburos
<b>B.E.T:</b>	Análisis de área superficial.
<b>CAPEX:</b>	Capital expenditure.
<b>CREG:</b>	Comisión de regulación de energía y gas.
<b>CCS:</b>	Carbon Capture Storage.
<b>CO<sub>2</sub>:</b>	Dióxido de Carbono

<b>CS:</b>	Carbono.
<b>DRX:</b>	Difracción de rayos X
<b>DSC:</b>	Calorimetría diferencial de barrido
<b>GPC:</b>	Giga pies cúbicos.
<b>H<sub>2</sub>S:</b>	Ácido Sulfhídrico.
<b>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:</b>	Ácido Carbónico.
<b>MAO:</b>	Metaluminoxano.
<b>MINENERGIA:</b>	Ministerio de minas y energía.
<b>Offshore:</b>	Costa fuera.
<b>OPEX:</b>	Operational expenditures
<b>OTR:</b>	Tasa de transmisión de oxígeno.
<b>RUT:</b>	Reglamento único de transporte.
<b>Rpm:</b>	Revoluciones por minuto.
<b>TEG:</b>	Trietilenglicol
<b>TGA:</b>	Análisis termogravimétrico.
<b>T<sub>m</sub>:</b>	Temperatura de fusión.
<b>T<sub>g</sub>:</b>	Temperatura de transición vítrea
<b>S:</b>	Azufre elemental
<b>UPME:</b>	Unidad de planeación minero energética.
<b>WVTR:</b>	Water vapor transmission rate.
<b>XPS:</b>	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
<b>Zr:</b>	Zirconio.

## RESUMEN

**Título:** ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO EN LAS PROPIEDADES DE NANOCOMPOSITOS EN BASE DE POLIETILENO Y/O POLIAMIDA: DESARROLLO DE MEMBRANAS PERMEABLES PARA LA SEPARACION DE GASES. \*

**Autor:** JEINER ALEXANDER PARRA RIAÑO \*\*

**Palabras Clave:** ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO, POLIETILENO, POLIAMIDA, AFINIDAD, SÍNTESIS POLIMÉRICA, MEMBRANAS, TRATAMIENTO DE GAS, NANOCOMPOSITOS

**Descripción:** En los últimos años, muchas investigaciones han logrado funcionalizar nanopartículas de sílice, láminas de óxido de grafeno (GO) y/o nanotubos de carbono a estructuras de base olefinas enfocado a sistemas permeables para tratar procesos industriales que mitiguen la contaminación al medio ambiente. Los avances en esta área son muy promisorios y representan nuevas alternativas que se pueden aplicar a diversos campos, entre ellos, el área de los hidrocarburos. Los nanocompositos de óxido de grafeno reducido, por ejemplo, presentan propiedades que interactúan directamente con gases contaminantes como el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S dependiendo de su grado de reducción, así como de su concentración.

En primer lugar, se sintetizó óxido de grafeno (GO) por el método de Hummers – Offeman y a partir de estas se hizo una reducción térmica (TrGO) a 600 y 1000°C. Adicionalmente se implementó una modificación de las láminas de grafeno por el método de Leuckart para ejecutar una aminación reductiva y obtener GO-AM y TrGO<sub>600</sub>-AM. Se sintetizó Polietileno Vía Catálisis Metaloceno (PE-MET) en un reactor Parr y se fabricaron nanocompositos con TrGO<sub>1000</sub>, los cuales fueron comparados con muestras comerciales de polietileno de alta densidad (HDPE) en los cuales se evaluaron los cambios en la permeabilidad morfología, afinidad, propiedades térmicas y recristalización del polímero al inducir cargas de 1, 3 y 5% de relleno. Del mismo modo se fabricaron nanocompositos con poliamida (PA-6) usando GO con grupos polares en los cuales se evaluó la influencia tanto de los grupos oxigenados como de los aminados en los gases de interés obteniendo resultados favorables para la PA-6-GO-AM al incrementar la permeabilidad de la matriz a  $434,5 \pm 56,17$  Barrer y  $53,63 \pm 2,4$  Barrer (3% en permeabilidad WV y 5% en permeabilidad al O<sub>2</sub> respectivamente) generando buenas prospecciones de correlación por selectividad para captura de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S.

---

\* Título del proyecto

\*\* Facultad de ingeniería fisicoquímicas Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Oscar Rey Castellanos  
Magister en Ingeniería de Materiales

## ABSTRACT

**Title:** STUDY OF THE INFLUENCE OF REDUCED GRAPHENE OXIDE ON THE PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON POLYETHYLENE AND / OR POLYAMIDE: DEVELOPMENT OF PERMEABLE MEMBRANES FOR THE SEPARATION OF GASES.\*

**Author:** JEINER ALEXANDER PARRA RIAÑO\*\*

**Key Words:** REDUCED GRAPHENE OXIDE, POLYETHYLENE, POLYAMIDE, AFFINITY, POLYMER SYNTHESIS, MEMBRANES, GAS TREATMENT, NANOCOMPOSITES.

### **Description:**

In recent years, many investigations have managed to functionalize silica nanoparticles, graphene oxide (GO) sheets and / or carbon nanotubes to olefin-based structures focused on permeable systems to treat industrial processes that mitigate pollution to the environment. Advances in this area are very promising and represent new alternatives that can be applied to various fields, including the area of hydrocarbons. Reduced graphene oxide nanocomposites, for example, have properties that interact directly with polluting gases such as CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S depending on their degree of reduction, as well as their concentration.

First, graphene oxide (GO) was synthesized by the Hummers-Offeman method and from these a thermal reduction (TrGO) was made at 600 and 1000 ° C. Additionally, a modification of the graphene sheets was implemented by the Leuckart method to carry out a reductive amination and obtain GO-AM and TrGO<sub>600</sub>-AM. Polyethylene Via Metallocene Catalysis (PE-MET) was synthesized in a Parr reactor and nanocomposites were made with graphene oxide thermally reduced at 1000 ° C, which were compared with commercial samples of high density polyethylene (HDPE) in which they were evaluated changes in permeability, morphology, affinity, thermal properties, and recrystallization of the polymer when inducing loads of 1, 3, and 5% fill. In the same way, nanocomposites with polyamide nylon 6 (PA-6) were manufactured using graphene oxide with polar groups in which the influence of both oxygenated and amino groups in the gases of interest was evaluated, obtaining favorable results for PA- 6 GO-AM by increasing the permeability of the matrix to  $434.5 \pm 56.17$  Barrer and  $53.63 \pm 2.4$  Barrer (3% in WV permeability and 5% in O<sub>2</sub> permeability respectively) generating good correlation prospects by selectivity for capturing CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S.

---

\* Title of the project

\*\* Facultad de ingeniería fisicoquímicas Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Oscar Rey Castellanos  
Magister en Ingeniería de Materiales

## 1. INTRODUCCION

Durante los últimos años, ha crecido apreciablemente el uso de membranas como tecnología en el tratamiento de diversos procesos industriales tales como el tratamiento de aguas, desalinización, separación de gases, embalajes, entre otros. En la industria del gas natural; por ejemplo, un sistema de membranas tiene la capacidad de remover agentes contaminantes y partículas no deseadas que acompañan al gas cuando este es producido en los campos como el H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, partículas de agua y líquido hidrocarburo que, al no ser tratado correctamente, pueden generar corrosión, desgaste, formación de hidratos e incrustaciones no deseadas en las líneas de transporte.

Las razones de su uso son claras: Procesos simples en operación de unidades simples, más económicas que el proceso de endulzamiento por aminas, y más prácticas para la deshidratación del gas en plataformas off shore. Sin embargo, aunque estos en teoría reportan bajos resultados de consumo energético, en la práctica resulta ser de un modo completamente diferente. Esto caracteriza al material, y las clasifica en un perfil único de fortalezas y debilidades.

Estos avances tecnológicos incitan a la investigación y a la optimización de los sistemas de separación por membranas, para que se puedan llevar a cabo a un bajo costo y que, a su vez, sea un producto innovador de alta calidad, que abra camino

a la solución de problemas como incrustaciones, taponamientos y desgastes de los sistemas de transporte. Por tales motivos, la presente investigación busca utilizar materiales poliméricos sintéticos y comerciales para generar nuevas membranas, que puedan ser modificadas con óxido de grafeno reducido para así evaluar la posibilidad de obtener, caracterizar e implementar estos nanocompositos, como una nueva herramienta aplicada al proceso de separación del gas, planteando una alternativa de uso funcional para remoción de impurezas, que cumpla con caracteres de calidad, resistencia y durabilidad.

## 2. ESTADO DEL ARTE

Las investigaciones sobre el uso de óxido de grafeno para lograr tratamiento de gases han logrado resultados muy promisorios que buscan revolucionar la industria con la introducción de los nanocompuestos. La funcionalización de esta nanopartícula, así como los grupos funcionales que posee en su estructura, parecen ser la clave de estas investigaciones.

Un estudio iraní de la industria del petróleo RIPI en Theran (Irani, Tavasoli, and Vahidi 2018), estudió la modificación de la metildietanolamina para mejorar la eficiencia en la captación de gases ácidos como el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S. En sus estudios preliminares, consideraron la modificación del óxido de grafeno al introducir el grupo funcional amina en su estructura y así logra una mayor eficiencia de separación. Al crear este nanofluido, los resultados obtenidos lograron incrementar dicho postulado aumentando la absorción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S en un 17,7% teniendo como único inconveniente la solubilidad de GO – AM cuando se incrementaba la temperatura.

Esta relación abre la posibilidad de crear materiales poliméricos en sistemas de membranas que no se limiten por estos parámetros. Los estudios de (Ali et al. 2019) contemplaron que una mayor selectividad es posible en sistemas de membranas si se logra introducir más grupos funcionales oxigenados y amino en las nanopartículas. Aunque aún es un desafío solucionar problemas de operaciones prácticas que afectan la selectividad como la humedad, los resultados de las membranas desarrolladas probaron una mejora en la difusión del gas y la captura de CO<sub>2</sub> en materiales como polietilenglicol y la polietilenimina al medir

permeabilidades de (1330 Barrers) y con buena selectividad de 45 y 120 para CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Y CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> respectivamente y otorgándole al material una gran resistencia mecánica, inercia química y una alta estabilidad térmica. La gran selectividad que refleja la captura de CO<sub>2</sub>, ha impulsado al desarrollo de sistemas híbridos que sirvan al desarrollo de sistemas CCS, por lo que estudios como (Wang et al. 2016) han buscado optimizar la tecnología de membranas para aumentar la separación de cantidades masivas de gases liberados, al estudiar el desarrollo de nanocanales en microentornos poliméricos que sean compatibles con el óxido de grafeno para aumentar el rendimiento de la separación.

No obstante, los efectos de la incorporación de óxido de grafeno en una matriz polimérica es un factor que aún no se logra evaluar de forma definitiva. Según (Gómez et al. 2018) diferentes concentraciones de las láminas pueden generar cambios no previstos en la morfología, la permeabilidad y la resistencia mecánica. Contando además con el estado de oxidación en un estudio con polipropileno y poliamida como matrices de las membranas, se identificaron las diferencias entre distintos estados de oxidación de una lámina de óxido de grafeno térmicamente reducida a 600 y 800°C. La afinidad de estas láminas con las matrices, tuvo un efecto tanto en la dispersión del relleno como la permeabilidad del gas, creando para el caso de la matriz apolar una propiedad de barrera y para la matriz polar un aumento en la permeabilidad de gases producto de la recristalización del polímero cuando se ha modificado a valores superiores que superan el 3% en peso de relleno. En cuanto a la resistencia del material, se vio afectada por la falta de afinidad de algunos componentes, provocando involuntariamente la creación de aglomeraciones reduciendo el modulo elástico, así como la resistencia del material (En PP & TrGO<sub>800</sub>)

---

### **3. MARCO DE REFERENCIA**

#### **3.1 RETOS INDUSTRIA DEL GAS NATURAL.**

La exploración, producción y refinación de hidrocarburos, conforme aumenta la demanda, requiere de procesos más óptimos que faciliten e impulsen el desarrollo de este sector energético. Estos retos, con el tiempo, se ven influenciados por la necesidad de ejecutar actividades que no amenacen el ecosistema y permanezcan en equilibrio de modo tal, que el desarrollo sostenible entre la industria y el medio ambiente este dentro de los rangos permisibles de emisiones de contaminantes e impacto ambiental por lo que, en el uso racional de las reservas disponibles, el gas natural representa una de las mejores alternativas de energía del cual se puede disponer para satisfacer el consumo energético<sup>1</sup>(Shimekit and Mukhtar 2012).

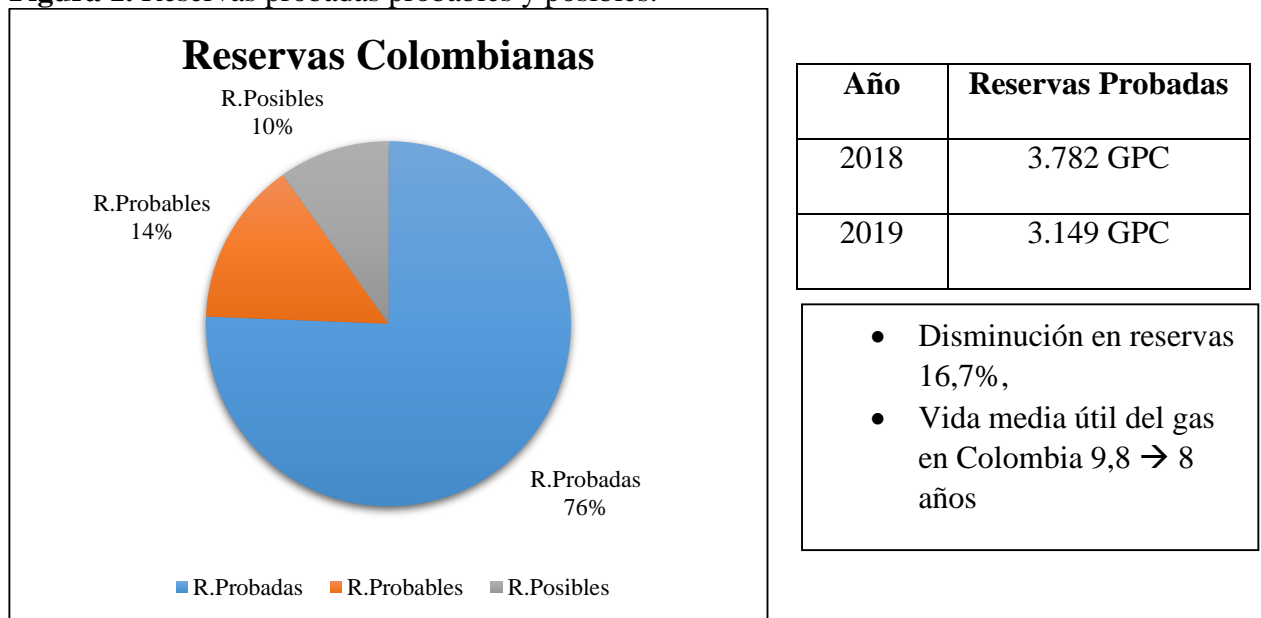
Como recurso entre los combustibles fósiles, el gas natural es una de las energías limpias con mayor potencial a nivel mundial. Esto se debe a que, a diferencia del petróleo, su composición carece de fracciones pesadas que formen subproductos en la combustión y que, por ende, requieran de procesos adicionales de tratamiento para su manejo. Sin embargo, actualmente su situación en el país es complicada. Informes de la UPME revelan que el estado actual de la industria solo garantiza reservas disponibles para los próximos 9,8 años, contando con 5.320,78 GPC de las cuales 4.023,67 corresponden a reservas probadas, 774,87

---

<sup>1</sup> Natural Gas Purification Technologies - Major Advances for CO<sub>2</sub> Separation and Future Directions | InTechOpen, Published on: 2012-04-11. Authors: Biruh Shimekit and Hilmi Mukhtar

GPC a reservas probables y 522,23 GPC a reservas posibles<sup>2</sup>(Según datos obtenidos por la ANH para finales de diciembre de 2016)(D. De 2017). Esto se debe en parte, a que los descubrimientos de yacimientos de gas natural que se han obtenido en esta última década son pocos disminuyendo anualmente las reservas probadas en un 16,7% y dejando para finales de 2019 prospecciones de 3.149 de GPC con 8 años de autosuficiencia<sup>3</sup> (Figura 1) (Şenocak 2019). Adicional a ello, para los próximos años se estima que la demanda que se tiene del gas en comparación, sea superior a la oferta del país por lo que ya se ha estudiado la posibilidad de importar gas como medida preventiva de abastecimiento<sup>4</sup>(Unidad de Planeación Minero-Energética - UPME and Ministerio de Minas y Energía MINENERGIA 2019).

**Figura 1.** Reservas probadas probables y posibles.



*Fuente: UPME (Modificado por el autor)*

<sup>2</sup> Unidad de Planeación Minero-Energética - UPME & Ministerio de Minas y Energía MINENERGIA, 2017

<sup>3</sup> VISIÓN INICIAL SECTOR 2020 – Ministerio de minas y energía MINENERGIA & Naturgas, 2020

<sup>4</sup> Unidad de Planeación Minero-Energética - UPME & Ministerio de Minas y Energía MINENERGIA, 2019

Con la esperanza de que este panorama en los próximos años cambie con la exploración offshore, la industria del gas natural aún tiene retos por superar. El incremento en la demanda del combustible también hace énfasis en que hay una mayor demanda energética que se debe atender para los próximos años; esto implica que los procesos de producción y tratamiento del gas deben ser optimizados y, en consecuencia, mejores sistemas de operación deben ser considerados.

Si bien se entiende que el gas natural es uno de los combustibles limpios por excelencia, esto no significa literalmente que venga libre de impurezas. Aunque en su composición predomina principalmente metano y otros componentes livianos, también existen impurezas que deben ser considerados para evitar problemas operacionales. En ese caso, basándonos en los parámetros de calidad que debe cumplir el gas (regulados por el reglamento único de transporte en Colombia (RUT)), la comisión de regulación de energía y gas (CREG) y el ministerio de minas y energía, establece las especificaciones que el gas debe cumplir para transporte y almacenamiento<sup>5</sup> (Tabla 1). De este modo, las especificaciones estándar fijan los límites permisibles de impurezas que debe tener el gas si se desea disponer de este producto para la venta y consumo y sin que afecte su poder calorífico.

---

<sup>5</sup> COMISIÓN DE REGULACIÓN DE ENERGÍA Y GAS (CREG) - Especificaciones De Calidad Del Gas Natural En El Punto De Entrada Del Sistema De Transporte.

**Tabla 1.** Estándares de calidad del Reglamento único de transporte y gas en Colombia establecidos por la CREG y el ministerio de minas y energía.

<b>Especificación</b>	<b>Valor (Sistema Inglés)</b>
Máximo poder calorífico (Gross)	1150 BTU/ft <sup>3</sup>
Mínimo poder calorífico (Gross)	950 BTU/ft <sup>3</sup>
Contenido de líquidos	0%
Contenido máximo de H <sub>2</sub> S	0,25g/100SCF (4ppm)
Contenido máximo de azufre	1g/100SCF
Contenido máximo de CO <sub>2</sub>	2% vol.
Contenido máximo de N <sub>2</sub>	3%
Contenido máximo de inertes	5%
Contenido máximo de O <sub>2</sub>	0,1%
Contenido máximo de vapor de Agua	6lb/MSCF
Temperatura máxima de entrega	120°F
Temperatura mínima de entrega	45°F
Contenido máximo de material suspendido	0,7g/1000Ft <sup>3</sup>

*Fuente: Comisión de regulación de energía y gas (D. E. M. De 2007) (Modificado por el autor)*

Para lograr las especificaciones de la tabla 1, en la industria del gas se operan distintos procesos que eliminan el contenido de impurezas según se requiera. Por ejemplo, un gas con alto contenido de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> en su composición, se considera un gas ácido. Este gas, bajo

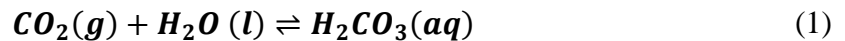
esas condiciones, son los responsables de los problemas operacionales que dañan la integridad en líneas de flujo, así como de gasoductos, por su alta toxicidad y su tendencia a formar ácidos que inducen al desgaste por corrosión interna. Así las cosas, es necesario que el flujo de gas atraviese un proceso de depuración que elimine y/o recupere las impurezas para disposiciones finales (venta, quema o reinyección a yacimientos para sistemas de levantamiento); a este proceso se le conoce como endulzamiento de gas natural. Adicionalmente, si presenta contenido significativo de vapor de agua también requerirá un proceso de deshidratación que inhiba los problemas anteriores y que a su vez eviten posible formación de hidratos en los sistemas de transporte.

### **3.2 PRINCIPALES AGENTES CONTAMINANTES**

Previo a revisar los sistemas de tratamiento, es necesario revisar los agentes que intervienen en el proceso. Como se mencionó anteriormente, el gas natural para el transporte y comercialización, debe cumplir los parámetros de calidad exigidos por la CREG por lo que la presencia de agentes como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y vapor de agua deber ser reducidos hasta los límites permisibles establecidos por la norma. De otro modo, se puede enfrentar problemas operacionales serios que varían según el agente químico que intervenga. Así las cosas, esta sección revisará brevemente las propiedades de los agentes contaminantes presentes en un gas ácido o no deshidratado.

### 3.2.1 Dióxido de Carbono

La presencia de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en corrientes de gas natural con alto contenido de vapor de agua, resulta altamente corrosivo especialmente en tuberías de carbono CS. Este agente que penetra en el agua formando diferentes formas carbonatadas y generando en primer lugar, ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) el cual, rápidamente entra a formar parte del complejo equilibrio ácido-base<sup>6</sup> (1) (Granada 2011). Este ácido, por efectos de disociación (2), desencadena un proceso de incrustación a lo largo de la línea de transporte; en consecuencia, se genera tanto desgaste como picaduras en la línea que varía según la concentración presente de  $\text{CO}_2$  en el gas, así como del medio al que está expuesto el mismo sistema.



En procesos criogénicos del gas, es necesario remover la mayor cantidad de  $\text{CO}_2$  posible, ya que con el descenso de temperatura y cambios en la presión, el gas amargo puede generar sólidos<sup>7</sup>.

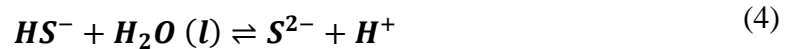
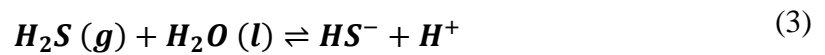
---

<sup>6</sup> UNIVERSIDAD DE GRANADA. Química de aguas naturales. Procesos ácido-base en aguas naturales: el sistema  $\text{CO}_2$ /Carbonato

<sup>7</sup> ARNOLD, K AND STEWART, M. "Surface Production Operations" (Vol. 2, Design of Gas – Handling Systems and Facilities), Chap. 7

### 3.2.2 Ácido Sulhídrico

El ácido sulfhídrico H<sub>2</sub>S, también denominado sulfuro de hidrogeno, gas amargo e hidrogeno sulfurado, pertenece a la familia química de los ácidos minerales; por tal razón, al ser de naturaleza ácida resulta altamente corrosivo y reactivo en presencia de agua al formar bisulfuros o aniones inorgánicos según lo describe la siguiente reacción química: <sup>8</sup>(So et al. 2013).



Muchas operadoras optan por convertirlo a azufre elemental (S) debido a que existe un riesgo a la salud por su alta toxicidad contando además de que resulta de difícil manejo en su procesamiento; para ello, si la concentración es considerablemente alta, se emplea una unidad recuperadora capaz de transformar el Ácido a Azufre elemental en cantidades sólidas y aceptables para su venta<sup>9</sup>.

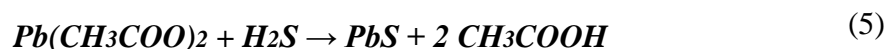
En los casos que no requiere que sea recuperado, se somete el gas agrio a un proceso de incineración que cumpla con las exigencias de la normatividad ambiental; del mismo modo, para su transporte por ductos, se emplea un ensayo denominado Análisis de Sulfuro de

---

<sup>8</sup> SO Á, VALDEZ SALAS B, SCHORR WIENER M, CARRILLO BELTRÁN M, RAMOS IRIGOYEN R, CURIEL ALVAREZ M. Materiales y corrosión en la Industria de gas natural. En Valdez Salas B, & Schorr Wiener M (Eds.). Corrosión y preservación de la infraestructura industrial. Barcelona, España: OmniaScience; 2013. pp. 87-102

<sup>9</sup> ARNOLD, K AND STEWART, M. "Surface Production Operations" (Vol. 2, Design of Gas – Handling Systems and Facilities), Chap. 7

Hidrógeno en Gases Combustibles (Método de Velocidad de Reacción del Acetato de Plomo) establecido por la norma ASTM D 4084-82, el cual detecta concentraciones de H<sub>2</sub>S por contacto con una cinta impregnada de acetato de plomo que se torna de blanco a marrón conforme se ejecuta la siguiente reacción química:



La velocidad con la que la cinta cambia de color, es directamente proporcional a la concentración de H<sub>2</sub>S se encuentra en la línea de gas; siendo así, es posible estimar los rangos de concentración presentes en la corriente de gas<sup>10</sup> (ASTM International 2017).

### 3.2.3 Vapor de agua

La concentración máxima permisible de humedad en el transporte de gas natural según los estándares de calidad para transporte en Colombia establecidos por la CREG es de 97 mg/m<sup>3</sup>. El control de flujos húmedos es vital en el tratamiento del gas natural, ya que previene la formación de los ya mencionados ácidos corrosivos debido a la presencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S en las líneas de gas. Adicional a ello, un incremento en la cantidad del vapor de agua en las líneas de transporte compromete el poder calorífico del gas al reducirlo y promoviendo también la formación de hidratos cuando el gas alcanza el punto de rocío en zonas y/o

---

<sup>10</sup> ASTM D4084-07 (2017), Método de prueba estándar para el análisis de sulfuro de hidrógeno en combustibles gaseosos (Método de velocidad de reacción de acetato de plomo), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017

condiciones de operación en las que se presenten variaciones significativas de presión y temperatura<sup>11</sup> (Petroblogger 2010).

En presencia de gases ligeros, las moléculas de agua tienden a formar estructuras cristalinas con cavidades internas que retienen al gas. Por lo general se forman 3 tipos de estructuras se forman con tamaños diferentes donde distintos componentes pueden acoplarse. La estructura I, se compone de dos cavidades pequeñas y de otros seis grandes; en estado puro, componentes como el metano, etano, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S forman hidratos bajo estas condiciones. Por otro lado, la estructura II solo se forman con componentes con propano e isobutano debido a que son los únicos que pueden entrar en las cavidades grandes que presenta esta estructura. Finalmente, la estructura 3 se compone de 3 tipos de cavidades que varían sus tamaños, usualmente una de ellas es; en comparación, mucho mayor que las otras 2. Cabe resaltar que no todos los componentes no logran formar cristales, si bien el butano en estado puro forma otros componentes en presencia de agua, no logra formar hidratos por efecto de su misma pureza.<sup>12</sup> (Petroblogger 2010).

### **3.3 SISTEMAS DE TRATAMIENTO GAS NATURAL: DESHIDRATAACION Y ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL**

Los sistemas de remoción de impurezas como el CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y vapor de agua, varían unas de otras dependiendo de las condiciones de cada yacimiento y de las disposiciones que se

---

<sup>11</sup> SO Á, VALDEZ SALAS B, SCHORR WIENER M, CARRILLO BELTRÁN M, RAMOS IRIGOYEN R, CURIEL ALVAREZ M. Materiales y corrosión en la Industria de gas natural. En Valdez Salas B, & Schorr Wiener M (Eds.). Corrosión y preservación de la infraestructura industrial.

<sup>12</sup> BLOG SOBRE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS NATURAL. Hidratos de Gas Natural (21 septiembre, 2010),

tengan; adicional a este hecho, hay que considerar el factor económico que representa el tratamiento del gas natural por lo que no siempre el sistema más óptimo es el más viable.

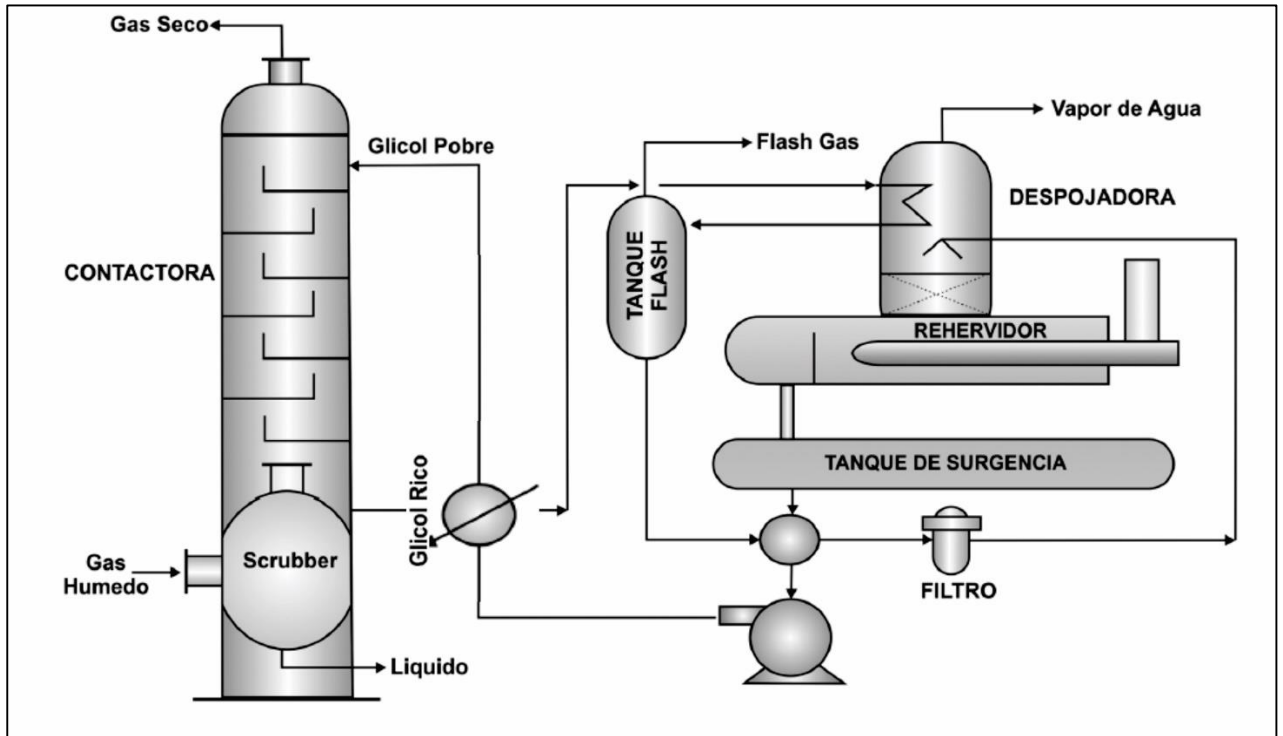
Los sistemas de deshidratación, por ejemplo, cuentan principalmente con dos métodos conocidos que trabajan bajo los principios de absorción y adsorción. La deshidratación por absorción tiene un principio de operación claro, usa un desecante líquido con propiedades altamente higroscópicas, que tienen la capacidad de contener el vapor de agua cuando este se encuentra en contacto íntimo con un gas que fluye a través de una torre contactora<sup>13</sup>(Ribón et al. 2010). Para este proceso, el Trietilenglicol (TEG) es el desecante más usado al ser económicamente rentable y mantener propiedades que se mantienen en el rango de operación sin inducir degradación o volatilidad del material cuando este es regenerado y recuperado en un rehervidor<sup>14</sup> (Figura 2) (Gas Processors Association 2004). El principal inconveniente con el glicol, es que es en efecto corrosivo; los problemas operacionales que pueden generar, es la formación de espumas en caso de que existan trazas de hidrocarburos líquidos en la torre contactora por una deficiencia en el pretratamiento del gas. Sin embargo, es posible obtener eficientes procesos de deshidratación ya que cuando se ha regenerado en el rehervidor se puede recuperar entre 98 al 99,5% del glicol usado.

---

<sup>13</sup> RIBON. H, SANTOS. N, ORTIZ. O – Métodos de deshidratación del gas natural. Revista Fuentes: El Reventón Energético Vol. 8 N° 2 de 2010

<sup>14</sup> GPSA Engineering Data Book Gas Processing 12th ed 2004 – Sección 20 Deshydration - Asociación de Proveedores de Procesadores de Gas

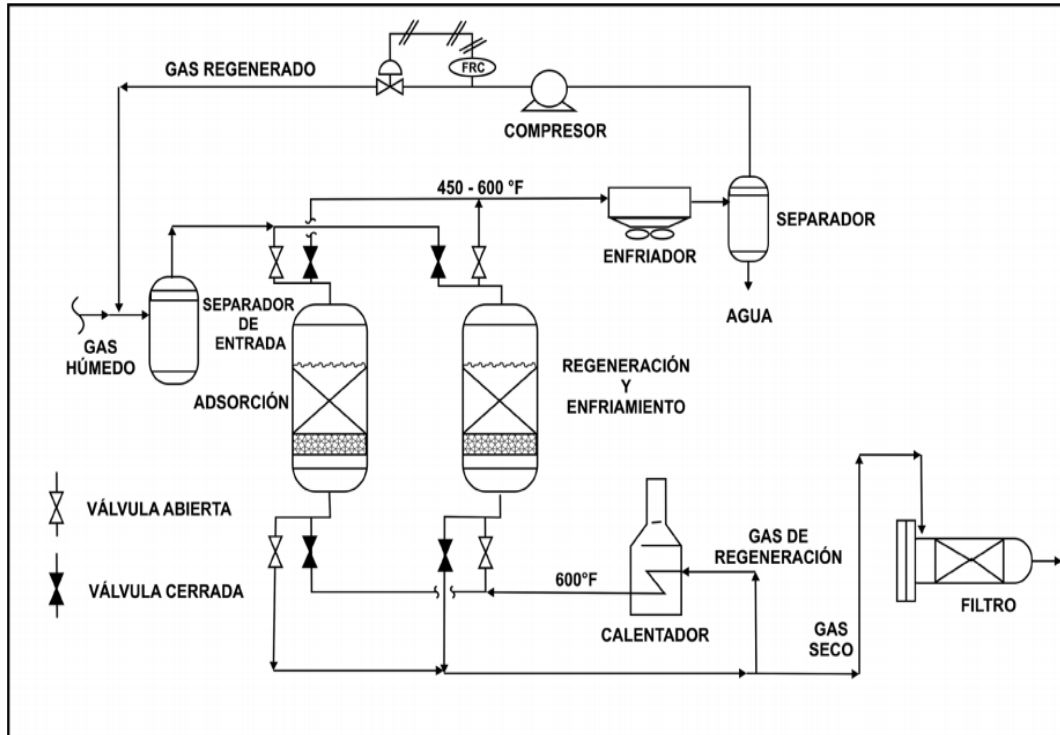
**Figura 2.** Esquema de una unidad de deshidratación con glicol.



*Fuente: RIBON. H, SANTOS. N, ORTIZ. O – METODOS DE DESHIDRATACIÓN DEL GAS NATURAL. Revista Fuentes: El Reventón Energético Vol. 8 N° 2 de 2010 (Modificado por el autor)*

La deshidratación por adsorción por su parte, utiliza desecantes sólidos para retener el vapor de agua presentes en el gas natural; como ventaja adicional, se ha logrado comprobar la eliminación de H<sub>2</sub>S en simultaneo con la deshidratación cuando las concentraciones de gas ácido son altas. Esta afirmación, representa una ventaja sobre los sistemas con glicol, ya que las corrientes con alto contenidos de azufre comprometen la unidad de deshidratación al reaccionar con el desecante líquido e inducir alta corrosión.

**Figura 3.** Esquema de una unidad de deshidratación por adsorción.



*Fuente: RIBON. H, SANTOS. N, ORTIZ. O – METODOS DE DESHIDRATACIÓN DEL GAS NATURAL. Revista Fuentes: El Reventón Energético Vol. 8 N° 2 de 2010*

En esta unidad, los desecantes sólidos más comunes son la sílica gel, la alúmina y el tamiz molecular<sup>15</sup> (Stewart 2014). En el proceso de deshidratación, el gas húmedo ingresa a la planta a través de un separador o Scrubber eliminando así trazas sólidas o líquidas que pudieran estarlo acompañando. Posteriormente, El gas fluye hacia una torre adsorbidora e ingresa por la parte superior saturando el lecho de desecante y deshidratando el gas en el proceso. Del mismo modo, una segunda torre ya saturada, se regenera por ciclos aproximados

<sup>15</sup> ARNOLD, K AND STEWART, M. “Surface Production Operations” (Vol. 2, Design of Gas – Handling Systems and Facilities.

RIBON. H, SANTOS. N, ORTIZ. O – Métodos de deshidratación del gas natural. Revista Fuentes: El Reventón Energético Vol. 8 N° 2 de 2010

de 6 horas mediante una corriente de gas caliente que opera en contra flujo del sistema de adsorción (Figura 3).

Uno de los principales inconvenientes de esta unidad, es el gran tamaño de la torre que almacena el desecante, por lo que la energía requerida para recuperar el lecho en ocasiones representa un factor económico importante. Adicional a ello, los cambios de los lechos son condicionados a un tiempo de vida útil y al tiempo de los ciclos requeridos por lo que, en conclusión, más lecho requerido, implica ciclos de regeneración mayores, con un valor económico mayor, pero con una vida útil de desecante más prolongada<sup>16</sup>.

Ahora bien, para abordar el tema de endulzamiento del gas natural, es necesario aclarar que las configuraciones de los procesos no necesariamente requieren una deshidratación previa para tratar un gas ácido, por lo que en cada caso independiente se ajusta a las necesidades según lo requiera el campo que lo produce.

Un claro ejemplo, es el endulzamiento por unidad de aminas. Para que ocurra la absorción química, y debido a que el proceso es eficiente solo si la amina esta en solución acuosa<sup>17</sup>, es posible considerar inicialmente un endulzamiento del gas y posteriormente una deshidratación del mismo para aportar al factor costo/beneficio; de este modo, los requerimientos tanto de energía como de unidades y equipos requeridos se reducen

---

<sup>16</sup> RIBON. H, SANTOS. N, ORTIZ. O – MÉTODOS DE DESHIDRATACIÓN DEL GAS NATURAL. Revista Fuentes: El Reventón Energético Vol. 8 N° 2 de 2010

<sup>17</sup> ARNOLD, K AND STEWART, M. “Surface Production Operations” (Vol. 2, Design of Gas – Handling Systems and Facilities)

significativamente. Entre las aminas más comunes que se utilizan para este proceso de remoción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S se pueden encontrar<sup>18</sup>:

- Monoetanolaminas o MEA
- Diglicolamina o DGA
- Dietanolamina o DEA
- Diisopropanolamina o DIPA
- Metildietanolamina o MDEA

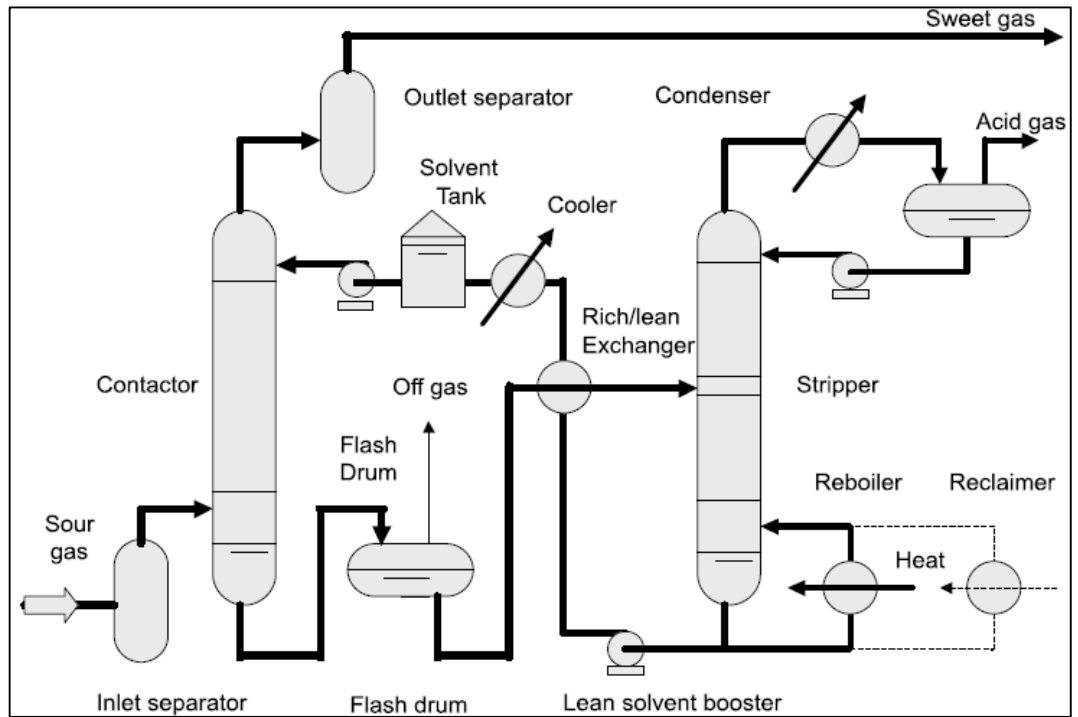
Esta unidad de tratamiento se estructura en dos secciones: La primera es una sección o columna donde se absorbe el gas ácido y la segunda sección comprende el sistema de regeneración del solvente (amina)<sup>19</sup> (J 2015). El proceso de tratamiento ocurre en una columna de fraccionamiento del absorbedor en el cual, el gas de alimento (gas ácido) ingresa a la torre y entra en contacto con la solución acuosa de la amina.

---

<sup>18</sup> GPSA Engineering Data Book Gas Processing 12th ed 2004 - Asociación de Proveedores de Procesadores de Gas

<sup>19</sup>SANTIAGO A.; YOFRAIN J (2015). Evaluación de alternativas de procesos para el tratamiento de gas proveniente de una unidad de gasificación de coque

**Figura 4.** Esquema de unidad de endulzamiento por aminas.



*FUENTE: GPSA Engineering Data Book Gas Processing 12th ed 2004*

El H<sub>2</sub>S y el CO<sub>2</sub> reacciona con la alcanoamina produciendo bisulfuros y bicarbonatos disminuyendo de este modo la concentración de impurezas presentes en el flujo de gas mientras esta asciende de fondo a tope en la columna<sup>20</sup> (Figura 4 ).

Una característica de esta unidad de endulzamiento, es que este tipo de reacción es exotérmica, por lo que el gas tratado suele salir a temperaturas superiores de las registradas aguas arriba de la unidad<sup>21</sup> (Resplandor 2006). Este aspecto, sumado a que los gases ácidos presentes con la amina rica resultan corrosivos, hacen que sea necesario mantener estas concentraciones en niveles aceptables usando metalurgias especiales; de otro modo, la

<sup>20</sup> GPSA Engineering Data Book Gas Processing 12th ed 2004 - Asociación de Proveedores de Procesadores de Gas

<sup>21</sup> RESPLANDOR. L (2006). Selección de procesos de endulzamiento del Gas Natural Venezolano, Caso Yucal Placer

aparición de zonas afectadas por la corrosión misma, pueden comprometer áreas sometidas a estrés donde existen cambios importantes de temperatura y concentración de acidez ya sea en fase gaseosa o líquida<sup>22</sup>(Stewart M; Arnold Ken 2011).

Finalmente, el sistema de tratamiento por membranas difiere significativamente en comparación con el sistema de aminas. Este proceso contempla el uso de varios polímeros siendo el más común por su resistencia y vida útil el acetato de celulosa; sin embargo, este material en presencia de agua suele degradarse por lo que solo para separar vapor de agua resulta ineficiente al comprometer la integridad de la membrana; siendo así, para ejecutar un proceso de endulzamiento exitoso, es necesario que el gas natural haya sido previamente sometido a un proceso de deshidratación. Por otra parte, el proceso se ve limitado por las condiciones del gas dejando esta posible alternativa en manos de una carta de selección de tratamientos que consideran tanto la concentración del ácido a la entrada y a la salida de la unidad, así como de las presiones parciales de operación<sup>23</sup>. (Bergel and Tierno 2009, 3)

Sin embargo, mientras que el endulzamiento químico genera un subproducto que induce corrosión, el sistema por membranas lo mitiga y lo controla de forma eficiente. Para empezar, su organización modular permite ajustar el proceso de endulzamiento conforme aumenta la producción de gas natural adecuándose a sus necesidades y estableciendo la posibilidad de hacer un mantenimiento de la unidad conforme los módulos cumplen su vida útil sin detener los trabajos de campo. Este hecho se traduce a una reducción del CAPEX y OPEX que se

---

<sup>22</sup> STEWART M; ARNOLD KEN (2011). Gas Sweetening and Processing Field Manual

<sup>23</sup> Véase en: BERGEL, Marco y TIerno, Ignacio. Sweetening technologies- A look at the whole picture. TECNA Estudios y Proyectos de Ingeniería S.A. & STEWART, Maurice. Surface production operations, design of gas-handling systems and Facilities. 3era edición. Vol 2

contempla en plantas de tratamiento a comienzos de las operaciones de producción que, caso contrario al sistema de aminas, las unidades de endulzamiento tienen que cubrir rangos de incrementos en la producción desde el diseño inicial<sup>24</sup>.

Esta versatilidad, así como la adaptabilidad al entorno, reducen la dificultad de transporte e instalación que las unidades convencionales por su tamaño no poseen. Esto abre la posibilidad de implementar los módulos de membranas en lugares remotos y de difícil acceso o en lugares de poco espacio disponible como las plataformas Offshore. Este hecho, sumado al ahorro económico, así como la ausencia de subproductos químicos, ubican al sistema de membrana como una de las nuevas tecnologías verdes más promisorias de los próximos años que deben ser estudiadas y optimizadas para lograr perfeccionar la técnica de tratamiento del gas y que a futuro, logre superar los sistemas convencionales de endulzamiento y deshidratación del gas natural. Así las cosas, la siguiente sección se enfocará en la revisión tanto del método de operación, así como de las propiedades asociadas al sistema de membranas permeables que se enfocan en la separación de gases.

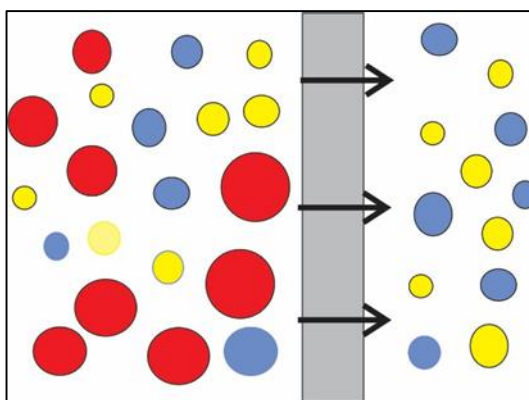
---

<sup>24</sup> STEWART, M. (2014) “Surface Production Operations” (Vol. 2, Design of Gas – Handling Systems and Facilities)

#### 4. MEMBRANAS PERMEABLES

Una membrana permeable se puede definir como una fina barrera selectiva capaz de separar algunos componentes de una mezcla entre dos fases adyacentes mediante el control de transporte de sustancias estimulados por una fuerza impulsora o motriz (Figura 5)<sup>25</sup> (Vanegas 2009).

**Figura 5.** Representación de un sistema de membranas en la separación de gases.



Esta definición, gracias a la gran variedad de materiales que pueden componer un tipo de membrana, es amplia al considerar la separación de compuestos de todas las fases, lo que amplifica también sus aplicaciones en especial los relacionados con el manejo de mezclas gaseosas tales como:

- Desarrollo de membranas cerámicas para purificación de gases en la industria de los semiconductores

---

<sup>25</sup> VANEGAS. M (2009). Preparación de membranas a partir de polipropileno sindiotactico y sus copolimeros sintentizados por catalisis metallocenica y su evaluación en la separación de gases.

- Desarrollo de membranas metálicas para extracción de hidrogeno,
- Desarrollo de membranas de caucho para la recuperación de vapores orgánicos presentes en el aire
- Desarrollo de membranas poliméricas para captura y almacenamiento de carbono (CCS) en industrias que operan por procesos de combustión, plantas que operan con biomasa y tratamiento de hidrocarburos como el gas natural<sup>26</sup> (Raza et al. 2019; Dortmund and Doshi 1999)

Estas aplicaciones, si bien tienen la misma función, se componen de características diferentes según sea el propósito de aplicación (Tabla 2). La figura 6 complementa este argumento, al resumir brevemente las diferentes clasificaciones posibles de membranas que se derivan según la naturaleza, estructura y transporte (Escobar 2007).

**Tabla 2.** Procesos aplicados al estudio de permeabilidad de membranas.

<b>Aplicación</b>	<b>Fuerza impulsora (gradiente)</b>	<b>Especies transportadas</b>
Separación de gases por difusión	Presión	Gases
	Concentración	
Propiedad de barrera (Embalajes)	> Presión	< Gases
	> Concentración	< Líquidos

<sup>26</sup> DORTMUNDT, David y DOSHI, Kishore. Recent developments in CO2 removal membrane. UOP LLC. (Honeywell Company). Des Plaines, Illinois. USA, 1999. p 3.  
 RAZA, A., PETROLEUM (2019), Significant aspects of carbon capture and storage – A review <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2018.12.007>

Pervaporación	Concentración	Partículas Volátiles
	Temperatura	
Diálisis	Concentración	Soluto
Electrodiálisis	Potencial eléctrico	Especies iónicas
Electrofiltración	Potencial eléctrico	Especies iónicas
Osmosis inversa	Presión	Solventes (agua)
	Concentración	
Ultrafiltración	Presión	Soluciones
Microfiltración	Presión	Soluciones
Nanofiltración	Presión	Soluciones

*Fuente: ESCOBAR K (2007) Estudio de membranas poliolefínicas para separación de mezclas de gases<sup>27</sup>; VANEGAS. M (2009). Preparación de membranas a partir de polipropileno sindiotáctico y sus copolímeros sintetizados por catálisis metalocénica y su evaluación en la separación de gases (Modificado por el autor).*

Sin embargo, de acuerdo con datos bibliográficos, las membranas poliméricas tienden a ocupar una mayor participación en la fabricación industrial debido a su procesamiento, reciclaje y gran variedad en su estructura, así como el control de las propiedades de barrera,

---

<sup>27</sup> : ESCOBAR K (2007) Estudio de membranas poliolefínicas para separación de mezclas de gases

lo que permite diseñar membranas con matrices poliméricas y propiedades específicas, útiles en distintos campos<sup>28</sup>.

**Figura 6.** Resumen de la clasificación de membranas.

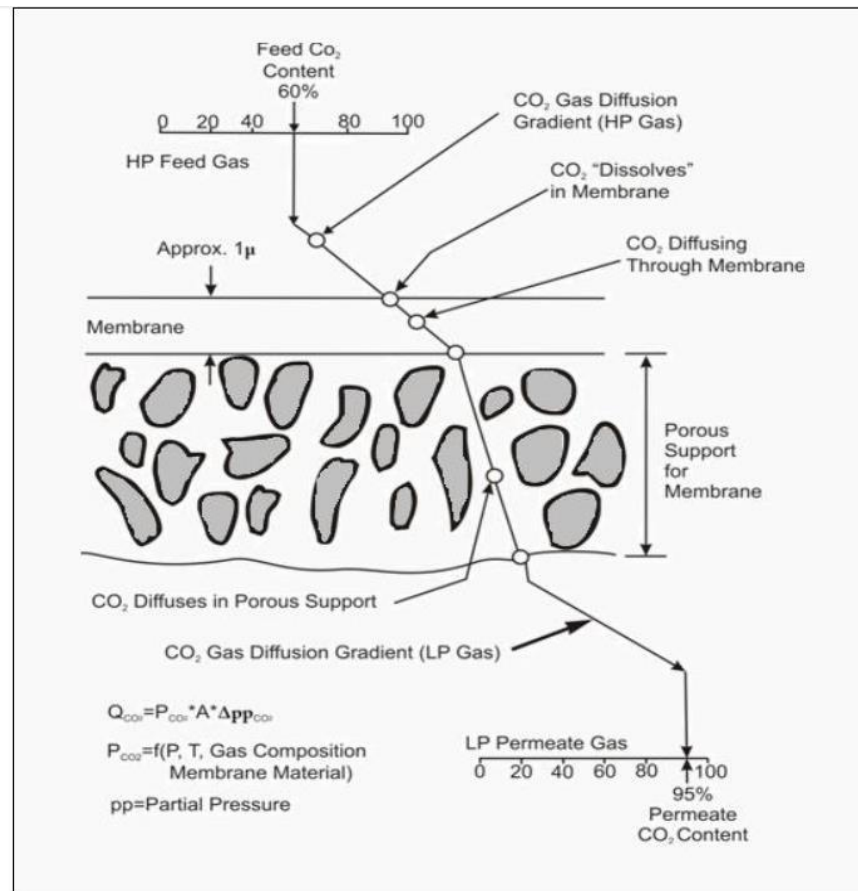
<b>NATURALEZA</b>	Naturales	Biológicas No Biológicas		
	Sintética	Inorgánica	Metálicas Vitreas Cerámicas	
<b>ESTRUCTURA</b>		Polímeros Líquidas Compuestas		
	Microscópica	Porosidad	Densas	
		Configuración	Porosas	Microporosas Mesoporosas Macroporosas
<b>TRANSPORTE</b>	Macroscópica	Laminares Tubulares Fibras huecas		
	Porosas	Flujo convectivo Difusión Knudsen Tamiz Molecular		
	Membranas de Intercambio iónico			
	Densas	Disolución - Difusión		

*Fuente: Estudio de membranas poliolefínicas para separación de mezclas de gases.  
(Modificado por el autor).*

<sup>28</sup> VANEGAS. M (2009). Preparación de membranas a partir de polipropileno sindiotactico y sus copolimeros sintentizados por catalisis metallocenica y su evaluación en la separación de gases.

El caso de tratamiento de gases naturales y/o CCS parece no ser la excepción a la regla beneficiando con dicho argumento el enfoque de la presente investigación. Este tipo de método, opera con matriz polimérica y trabajan bajo el principio de solución – difusión; es decir, el gas no es filtrado o permeado por una superficie porosa simétrica, sino que los contaminantes se disuelven en la membrana y se difunden a través de ella. En otras palabras, lo que importa no es el tamaño de las moléculas, sino como estas mismas se disuelven por ella gracias a la diferencia de presiones de la fuerza motriz que en ella actúa (Figura 7).

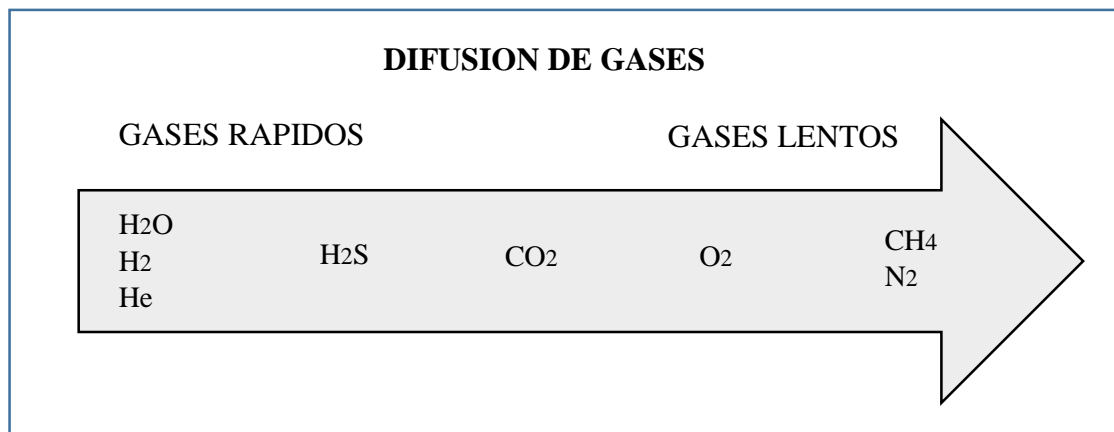
**Figura 7.** Permeabilidad por solución difusión a través de una membrana.



*Fuente: SANTOS, Nicolás y MURILLO, Marcela. Metodología para el Diseño Conceptual de Plantas De Endulzamiento De Gas Natural empleando Membranas Permeables. 2010.*

Esta cualidad permite identificar como los gases agrios interactúan con una membrana en el tratamiento del gas natural. Gases como el dióxido de carbono, hidrógeno, helio, sulfuro de hidrógeno y vapor de agua, por ejemplo, tienen velocidades de difusión superiores (15 a 40 veces más rápidos), que el monóxido de carbono, nitrógeno, metano, etano y otros hidrocarburos por lo que se clasifican como gases rápidos y gases lentos respectivamente (Figura 8)<sup>29</sup>. Es así que, bajo este principio de operación, las membranas son capaces de remover las impurezas como el CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y vapor de agua al mismo tiempo sin tener pérdidas importantes de hidrocarburos ya que su tasa de difusión es menor<sup>30</sup>.(Campbell 2003, chap. 7)

**Figura 8.** Clasificación de gases rápidos y gases lentos según su difusión.



*Fuente: CAMPBELL, J., M., TECHNICAL ASSISTANCE FOR THE DESIGN, OPERATION, AND MAINTENANCE OF GAS PLANTS, Cap. 7, Campbell Petroleum Series, Norman, Oklahoma, 1981. (Modificado por el autor)*

<sup>29</sup> RESPLANDOR, L (2006). Selección de procesos de endulzamiento del Gas Natural Venezolano, Caso Yucal Placer

STEWART, M. (2014) "Surface Production Operations" (Vol. 2, Design of Gas – Handling Systems and Facilities.

<sup>30</sup> CAMPBELL, J., M., Technical assistance for the design, operation, and maintenance of gas plants, Cap. 7, Campbell Petroleum Series, Norman, Oklahoma, 1981.

Cabe resaltar que, entre los materiales comúnmente utilizados para un sistema de membranas a nivel industrial son principalmente el Acetato de celulosa por su resistencia y eficiencia en procesos de endulzamiento y otros por sus propiedades físico químicas como la Poliamida (PA), polisulfonas, Policarbonatos, polieterimidias, y algunos nanocompositos poliméricos modificados.

#### 4.1 LEY DE FICK

Derivadas en 1855 por el médico fisiólogo Alemán Adolf Fick, las leyes de Fick describen el proceso de difusión física, mediante una ecuación diferencial de sistemas tanto de materia y energía que no se encuentran inicialmente bajo equilibrio químico o térmico. La primera ley establece que un flujo de difusión que atraviesa una superficie ( $J$ ) es directamente proporcional al gradiente de concentración siendo el coeficiente de proporcionalidad denominado coeficiente de difusión ( $D$ ).

$$J = -D * \frac{d\phi}{dx} \quad (6)$$

Para los sistemas de membranas ya mencionados, se mencionó que la separación ocurre mediante un proceso de solución – difusión y no por un filtro molecular. Un ajuste de la ley de Fick que se aproxima al proceso se expresa como:

$$J = \frac{k * D * \Delta p}{l} \quad (7)$$

Donde:

$J$  = Flujo de membrana del gas (unidad de tasa / área)

$K$  = Solubilidad del gas en la membrana

$D$  = Coeficiente de difusión del gas través de la membrana

$\Delta p$  = Diferencia de presión parcial de entre el lado de la corriente de alimentación (alta presión) y el permeado (baja presión) de la membrana

$I$  = espesor de la membrana

La combinación del coeficiente de difusión ( $D$ ) y el des solubilidad ( $k$ ) dan lugar a una nueva variable denominada **PERMEABILIDAD** ( $P$ ), dejando en la ecuación una parte dependiente de la membrana ( $P / I$ ) y otra, netamente del proceso ( $\Delta p$ ).

La **SELECTIVIDAD** ( $S$ ) por su parte, también juega un papel importante en el proceso de solución - difusión por lo que la ley de fick puede escribirse para cualquier otro componente de una corriente de gas. Esta propiedad, establece los criterios que valoran la eficiencia de la permeabilidad de un componente sobre otros. Un ejemplo ya mencionado es la selectividad que posee el  $CO_2$  con el metano al poseer un rango de 5 y 30; esto significa, que el  $CO_2$  es capaz de permear la membrana entre 5 y 30 veces más rápido que el metano<sup>31</sup>.

Caber recordar que tanto la permeabilidad y la selectividad, son factores importantes que intervienen en la elección de la membrana. El factor costo - beneficio se ve favorecido cuando

---

<sup>31</sup> STEWART, M. (2014) "Surface Production Operations" (Vol. 2, Design of Gas – Handling Systems and Facilities. Seccion 9 Pag (475-476)

la matriz del sistema tiene una permeabilidad alta con una menor área ya que eso involucra una menor inversión económica; por otro lado, una alta selectividad de componentes ácidos, refleja menores pérdidas de hidrocarburos dando mayores volúmenes recuperados para fiscalización de gas natural. Sin embargo, estos dos factores usualmente no se encuentran siempre bajo las mismas condiciones, por lo que una alta permeabilidad no es necesariamente altamente selectiva. Esta razón, impulsa la búsqueda por parte de la comunidad científica a combinar estos parámetros bajo otras técnicas como el desarrollo de nuevos materiales y nanocompuestos que puedan implementarse en las estructuras de las membranas<sup>32</sup>.

## **4.2 CLASIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS MEMBRANAS**

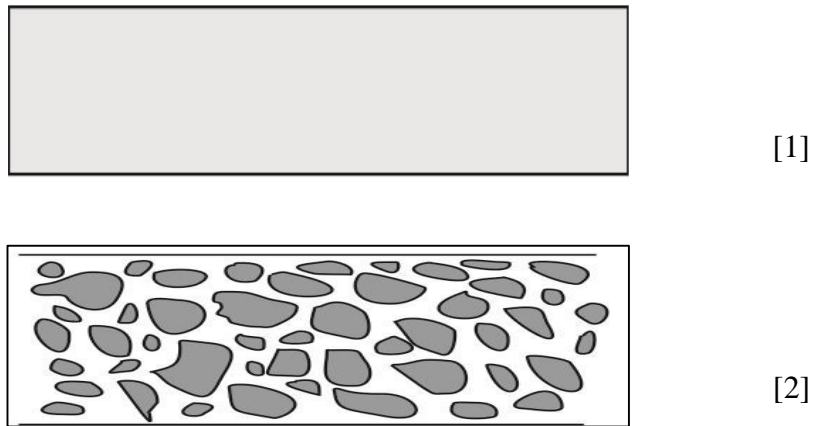
Para lograr el equilibrio antes mencionado entre selectividad y permeabilidad, se deben modificar a nivel estructural la matriz de una membrana. Principalmente existen dos tipos de estructuras reconocidas en los films de membrana: Las membranas densas y membranas porosas.

Las membranas densas, son aquellas membranas en las cuales las cadenas poliméricas están empaquetadas de una manera compacta. Usualmente se preparan por un método denominado Casting que es el resultado de un proceso de extrusión, laminación o deposición (Figura 9.1).

---

<sup>32</sup> STEWART, M. (2014) "Surface Production Operations" (Vol. 2, Design of Gas – Handling Systems and Facilities. Seccion 9 Pag (476)

**Figura 9.** Estructuras de una membrana.

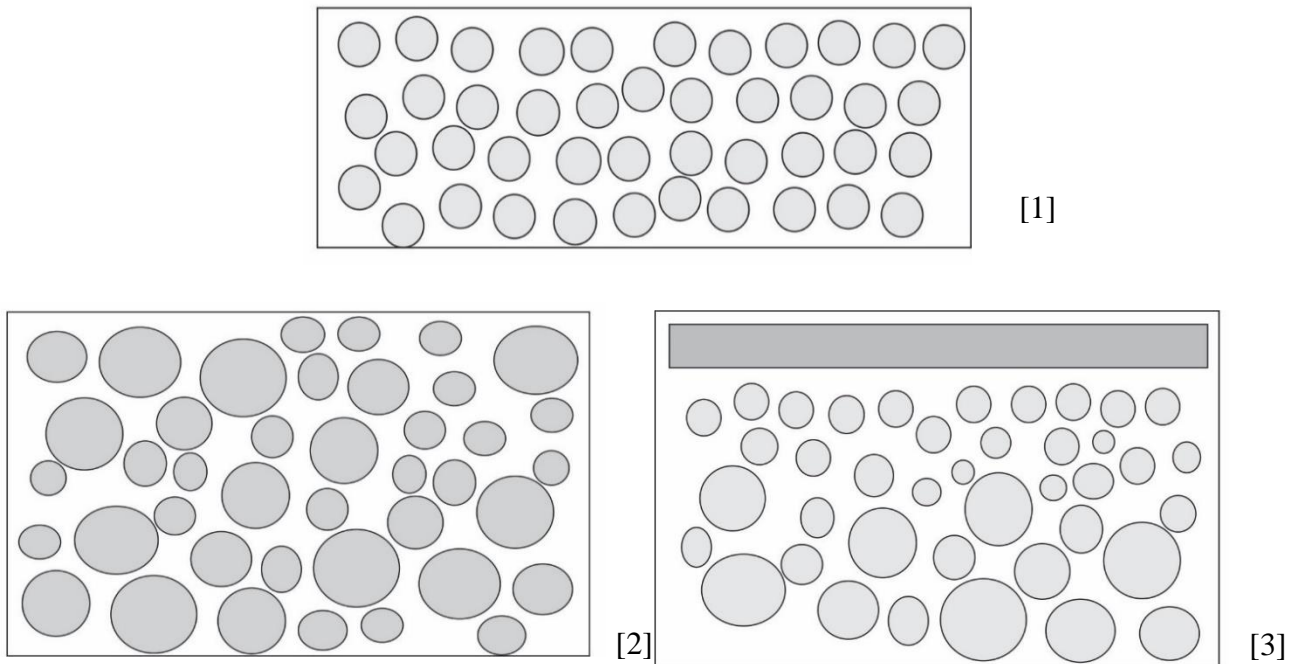


*[1] Representación del espesor correspondiente a una membrana densa [2]  
Representación del espesor correspondiente a una membrana porosa  
Fuente: Autor*

Las membranas porosas, por su parte, poseen una matriz polimérica con vacíos interconectados, son caracterizados por tener unas estructuras similares a las de un filtro (típico de una matriz asimétrica), así como su funcionamiento. La base de la separación radica en el tamaño de la partícula que varía entre 0,01 a 10 micras de diámetro (Figura 9.2).

Las modificación o combinación es estos 2 tipos de estructuras abren una nueva clasificación estructural a nivel microscópico siendo 3 las más conocidas. La primera de ellas se denomina *Membrana Isótropa* quien posee uniformidad en el tamaño de sus poros a lo largo del espesor o sección transversal de la misma (Figura 10.1). La segunda de ellas se conoce como *Membrana Anisótropa*, la cual no conserva una uniformidad en la matriz por lo que sus poros varían a través del espesor de la membrana. Usualmente son preparadas en su mayoría por modificaciones de los procesos de inversión de fases (Figura 10.2).

**Figura 10.** Clasificación estructural microscópica.



[1] Representación del espesor correspondiente a una membrana Isótropa, [2] Representación del espesor correspondiente a una membrana Anisótropa, [3] Representación del espesor correspondiente a una membrana Asimétricas. Fuente: Autor  
Por último, están las *Membranas Asimétricas* que se constituyen por una fina capa densa selectiva colocada sobre una estructura porosa. Esta configuración suele afectar lo menos posible las propiedades de transporte además de que le otorga una mejor resistencia mecánica (Figura 10.3).

Sus aplicaciones son diversas ya que, con esta única estructura, se logran altos flujos de permeación, característica que depende únicamente de la parte densa de la membrana y de procesos de solución - difusión. Esto hace considerar que para desplazar su uso a nivel

industrial, la eliminación de defectos en las polímeros y/o poliolefinas es una prioridad en su fabricación<sup>33</sup>.(Vanegas 2009, 76–77)

#### **4.3 MATERIALES POLÍMERICOS: POLIETILENO Y POLIAMIDA**

Los polímeros, son macromoléculas que se constituyen por eslabones orgánicos denominados monómeros que generalmente están unidos por enlaces covalentes. Estos se clasifican según su origen como naturales y sintéticos, siendo estos últimos los más usados a nivel industrial ya que estos poseen una resistencia termo - mecánica útil para distintos campos de aplicación. Entre los polímeros sintéticos se encuentran los termorígidos, elastómeros y termoplásticos.

Los termoplásticos tienen una ventaja sobre los otros ya que pueden ser reutilizados y reciclados gracias a que la naturaleza de sus enlaces no se altera radicalmente cuando alcanza temperaturas superiores al punto de fusión lo que facilita que sean procesados, usados, moldeados, enfriados y reconformados sin alterar el comportamiento de los polímeros como si ocurre con los termorígidos donde a temperaturas superiores se degrada<sup>34</sup>. (Herminda 2011)

No obstante, las posibles aplicaciones, así como sus propiedades, se ven limitadas por la naturaleza de los monómeros que los conforma alterando tanto su química, masa molecular,

---

<sup>33</sup> VANEGAS. M (2009). Preparacion de membranas a partir de polipropileno sindiotactico y sus copolimeros sintentizados por catalisis metalocenica y su evaluacion en la separacion de gases. Pp 76-77

<sup>34</sup> HERMINDA É (2011) - POLIMEROS: Guía didáctica (Capítulo 9). República de Argentina, Bueno Aires.

morfología y propiedades físicas como la resistencia y la permeabilidad<sup>35</sup> (Tabla 3). (Reyes 2017)

**Tabla 3.** Propiedades de materiales poliméricos comerciales.

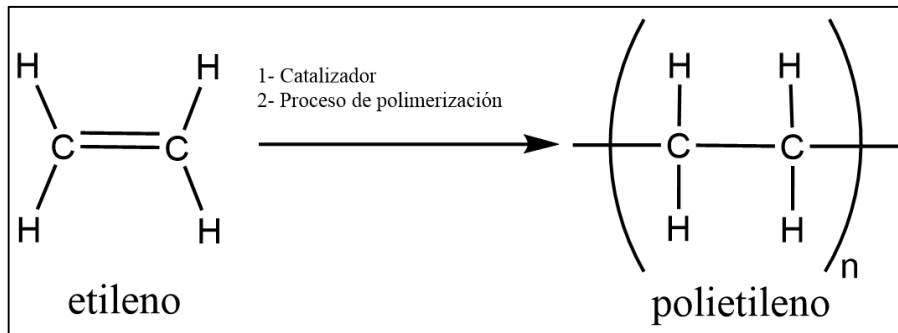
Material	Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	Módulo de Young [GPa]	Conducción térmica [Wm·K]	Temperatura de transición vítrea [°C]	Temperatura de fusión [°C]
Poliétileno (PE)	0,9–1,4	0,18–1,6	0,42–0,51	–78	100
Polipropileno (PP)	0,9–1,24	1,4	0,1–0,22	–10	173
Nylon 6.6 (PA6.6)	1,15	2–3,6	0,25	50	255
Nylon 6 (PA6)	1,23	2,3–2,5	0,24–0,28	47	220
Acetato de Celulosa	1,27 - 1,34	1,0-4,0	0,16-0,36	-20	306

Un claro ejemplo de dicho argumento es el polietileno (PE). Esta poliolefina apolar proveniente de la unión de los monómeros eteno o etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (Figura 11), es uno de los polímeros más sencillos y simples a nivel industrial. Si bien se obtiene por medio de catalizadores como los Ziegler - Natta o los metalocenos, en los cuales se transforma las moléculas de la olefina en una simple cadena de carbonos e hidrógenos; propiedades como su cristalinidad, estructura lineal y peso molecular pueden variar dependiendo de las condiciones del mismo proceso de polimerización, así como del catalizador empleado<sup>36</sup> (Figura 12).

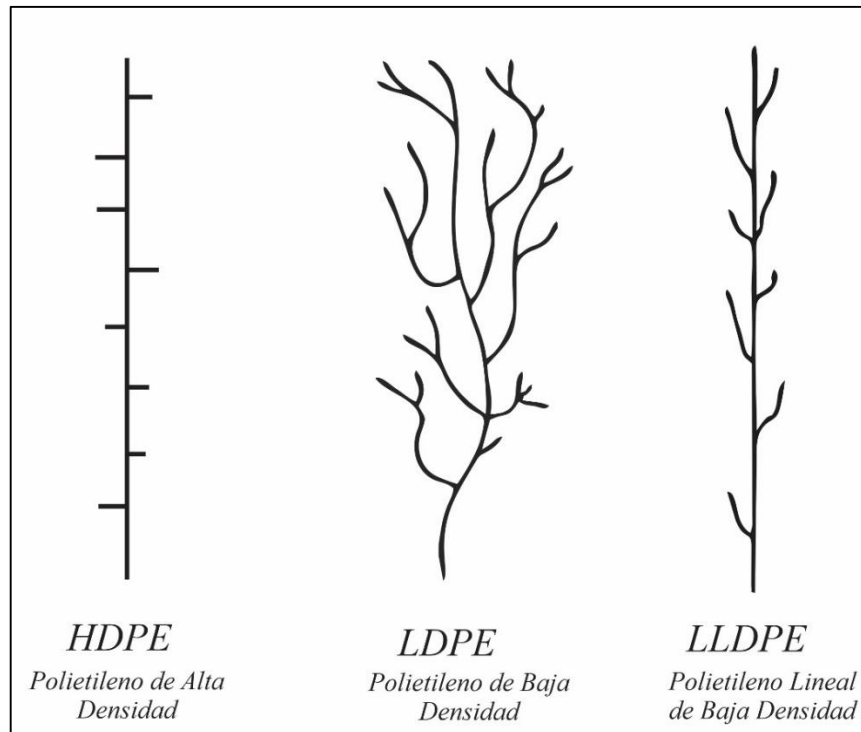
<sup>35</sup> REYES P (2017). Estudio de la permeabilidad en nanocompósitos obtenidos a partir de grafeno y poliamida – Universidad de Chile FMFC

<sup>36</sup> DELGADO. K (2007). Estudio de la polimerización de etileno en sistemas homogéneos y heterogéneos

**Figura 11.** Reacción de polimerización del Etileno.



**Figura 12.** Tipos de Polietileno clasificado por su densidad y estereoregularidad de las cadenas poliméricas.

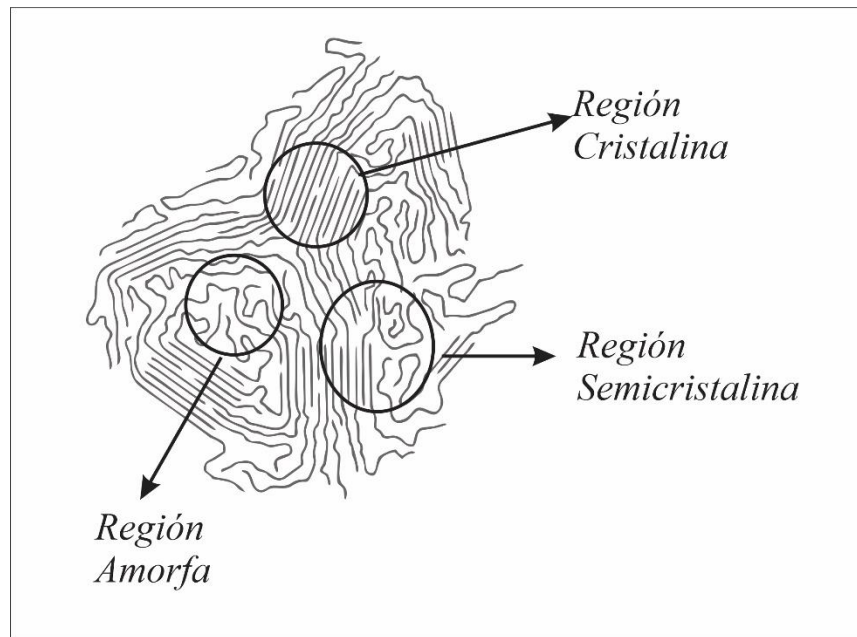


*Fuente: Estudio De La Polimerización De Etileno En Sistemas Homogéneos Y Heterogéneos. Modificado por el autor.*

Esto explica, por qué el polietileno de baja densidad (LDPE) difiere tanto en cristalinidad como en la estructura de sus cadenas con el polietileno de alta densidad (HDPE) a pesar de ser químicamente iguales. Para empezar, el LDPE se obtiene vía radical libre a alta presión

y temperatura (2500 atm y 250° C), presentando un alto grado de ramificaciones que no permiten un adecuado ordenamiento de las cadenas de la molécula lo que hace que el polímero sea amorfo, suave y flexible (Figura 13 - b). El HDPE por su parte se sintetiza por adición de monómero a presión y temperatura relativamente baja (< 100 atm. y 60° C y 70° C), conservando su linealidad con cadenas muy ordenadas siendo en consecuencia, un polímero rígido y altamente cristalino (Figura 13 - a). (Delgado 2007, 28)

**Figura 13.** Representación de estructuras cristalinas de un Polímero en un esquema semi cristalino.

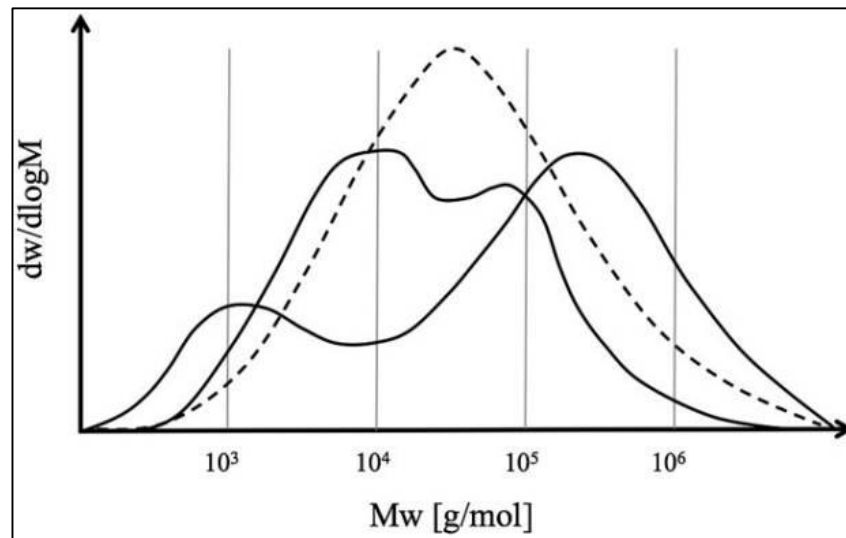


a. Región Cristalina, b. Región amorfa, c. Región semicristalina.  
Fuente: Online, modificado por el autor.

El tipo de catalizador, influye también en la distribución de los pesos moleculares variando tanto la organización como el tamaño de las cadenas y alterando la resistencia, la ductilidad y la cristalinidad del Polietileno. La figura 14 resalta estas diferencias al coincidir en que,

mientras los polímeros obtenidos mediante catálisis Ziegler - Natta presenta longitudes de cadenas más heterogéneas con variaciones múltiples en su peso molecular (PE- Multimodal); los obtenidos por metalloceno son considerablemente más grandes en comparación por conservar una longitud y peso molecular más homogénea en sus cadenas poliméricas (PE – Unimodal).

**Figura 14.** Ilustración de una distribución unimodal típica (discontinua) y dos distribuciones bimodales de peso molecular (MWD) diferentes.



*Fuente: Shamiri et al., (2014) - The influence of ziegler-natta and metallocene catalysts on polyolefin structure, properties, and processing ability - Copyright 2012 Wiley.*

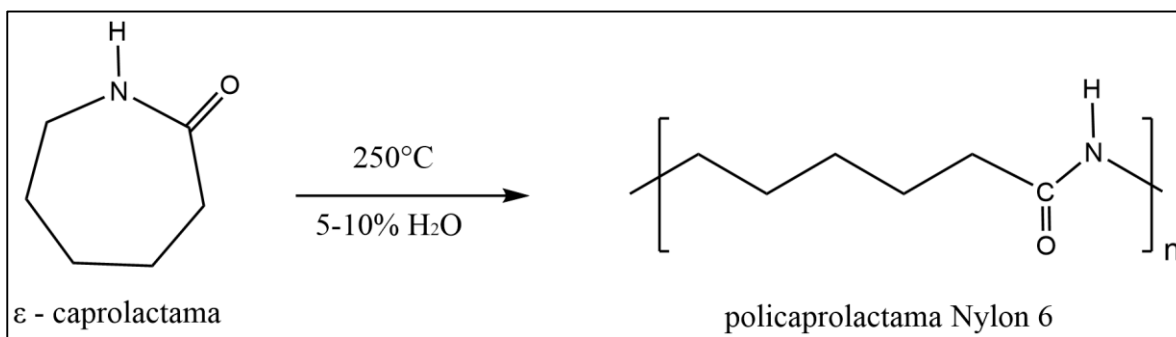
Estas diferencias, hacen que el porcentaje de cristalinidad varíe entre ambos polímeros siendo técnicamente, uno más “amorfo” que otro al presentar volúmenes libres más grandes por efecto de la organización de las cadenas lineales; adicionalmente, los PE multimodales, presentan mejor procesamiento al requerir un mínimo de energía y por ende mayor

rendimiento<sup>37</sup> (Razón por la cual el 90% de las olefinas en el mundo son fabricadas con catalizadores Ziegler - Natta vs un 10% correspondiente a catalizadores metalloceno). (Shamiri et al. 2014)

Estas variaciones en una olefina como el Polietileno, hace considerar su aplicación ya que, para aplicaciones como el desarrollo de embalajes donde las propiedades de barrera son relevantes, los metallocenos son descartados en por permitir un flujo de gas mayor. Sin embargo, esta misma razón abre la posibilidad de que se puedan estudiar para aplicaciones en sistemas de membranas ya que naturalmente y sin modificación, la difusión de gases se ve favorecida.

Finalmente, otro ejemplo en el cual la naturaleza de un polímero influye para la selección de una aplicación es la Poliamida (PA-6). Este polímero de naturaleza polar proveniente de la caprolactama y obtenido mediante la polimerización por etapas por apertura de anillo, es generalmente usado en la industria de los textiles por su alta resistencia mecánica, térmica y poca ductilidad (Tabla 3).

**Figura 15.** Polimerización de la caprolactama en Nylon-6.



<sup>37</sup> SHAMIRI et al., (2014) - The influence of ziegler-natta and metallocene catalysts on polyolefin structure, properties, and processing ability - DOI:10.3390/MA7075069

Como se observa en la tabla 4 la permeabilidad de este polímero para una mezcla de gases es en comparación con otros polímeros, muy baja; sin embargo, este resulta interesante de ver ya que la permeabilidad al agua se ve favorecida. Esto se debe a que la molécula de amida que posee, al igual que la familia de las aminas, solo operan bajo medio acuoso lo cual hace que este polímero sea altamente higroscópico (Figura 16). Adicional a este hecho se suma que la composición química que posee este termoplástico semicristalino tiene una afinidad alta con componentes ácidos como H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>, por lo que incluso en la industria del gas, se considera uno de los 3 polímeros principales para operar procesos de endulzamiento de gas natural<sup>38</sup>.

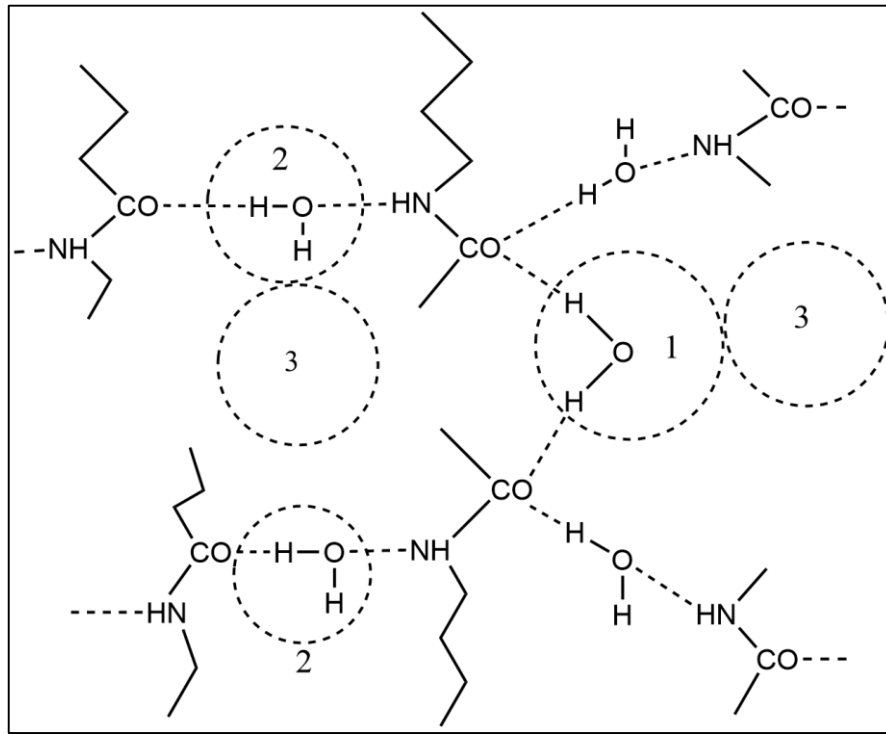
**Tabla 4.** Permeabilidad reportada de un grupo de Polímeros.

<b>POLÍMERO</b>	<b>PERMEABILIDAD AL OXÍGENO</b> $\left[ \frac{cm^3 \cdot mm}{m^2 \cdot día \cdot atm} \right]$	<b>PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA</b> $\left[ \frac{g \cdot mm}{m^2 \cdot día} \right]$	<b>DENSIDAD</b> $\left[ \frac{kg}{m^3} \right]$
PET	1–5	0,5–2	1.360
PP	50–100	0,2–0,4	880–920
PE	50–200	0,5–2	910–965
PS	100–150	1–4	1.070
PA- 6	0,5	1,3	1.150

*Fuente: Reyes P (2017) Estudio de la permeabilidad en nanocompositos obtenidos a partir de grafeno y poliamida.*

<sup>38</sup> STEWART, M. (2014) “Surface Production Operations” (Vol. 2, Design of Gas – Handling Systems and Facilities. Seccion 9 Pp 474

**Figura 16.** Absorción de agua por parte de la poliamida.



[1] Agua fuertemente unida, [2] Agua débilmente unida, [3] Zonas de Condensación

*Fuente: Reyes P (2017) Estudio de la permeabilidad en nanocompositos obtenidos a partir de grafeno y poliamida. Modificado por el autor.*

#### 4.4 NANOCOMPOSITOS POLIMÉRICOS

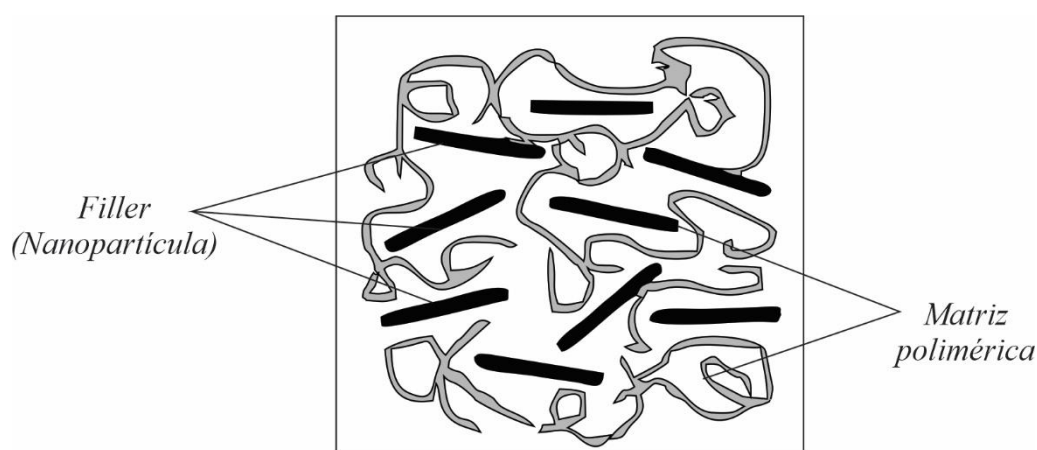
Los materiales poliméricos, como se pudo corroborar en la sección anterior, cuentan con propiedades únicas independientes para cada polímero que, según su naturaleza físico-química, pueden servir a una aplicación industrial y/o comercial según sea el caso.

Los trabajos realizados por este tipo de materiales sin modificar, tienen un porcentaje de eficiencia que puede verse comprometido con el paso del tiempo a causa del desgaste por uso, esfuerzos externos y/o exposición a las condiciones de su entorno. Siendo así, conforme el desarrollo global va avanzando al ritmo de la demanda de sistemas más óptimos de

operación, el mundo se ve en la necesidad de desarrollar nuevos materiales de mejor calidad que sean más eficientes, resistentes y con una vida útil más prolongada. Por tal motivo científicos e investigadores en el mundo, han optado por enfocar sus esfuerzos en el desarrollo de los así llamados materiales nanocompositos.

Para el caso de los polímeros, estos nanocompositos pueden definirse como la unión de dos o varios materiales conformados por una matriz polimérica que se encuentra en fase continua y otra que está en fase dispersa a escala nanométrica y que son de naturaleza inorgánica como la sílice, los nanotubos de carbono, el óxido de grafeno, entre otros<sup>39</sup> (Figura 17) (Krueger 2014). La función que ejerce estas nanopartículas con la matriz, es la de optimizar propiedades como la resistencia mecánica, resistencia química, resistencia térmica, conductividad, permeabilidad, propiedades de barrera, etc., que a futuro revolucione los procesos industriales existentes<sup>40</sup>. (Da Róz et al. 2015)

**Figura 17.** Ilustración de un nanocomposito polimérico.



*Fuente: Autor*

<sup>39</sup> KRUEGER A (2014), Carbon nanomaterials - Beilstein Journal of Organic Chemistry

<sup>40</sup> DA RÓZ, LEITE, FERREIRA, & NOVAIS DE OLIVEIRA JR, (2015). Coleção nanociência e nanotecnologia: princípios e aplicações nanoestruturas - Rio de Janeiro

En el desarrollo de membranas permeables, muchas investigaciones en nanocompositos han tenido resultados promisorios en especial los relacionados con óxido de grafeno. Esto se debe, a que la razón de aspecto ( $\alpha$ ) de esta nanolámina influye en la afinidad con el polímero ya que esta es la correlación entre las dimensiones de la lámina de grafeno y el área superficial de la misma tal y como lo expresa en la siguiente ecuación:

$$\alpha = 2 \left( \frac{\frac{w+l}{2}}{t} \right) \quad (8)$$

$$\alpha = 2 \left( \frac{l}{w} \right) \quad (9)$$

Dónde:

- t es el espesor de la lámina,
- l es el largo
- w es el ancho de nanopartícula

El conocimiento de la razón de aspecto, puede ser un factor determinante en el diseño de la membrana modificada y los efectos que puedan ocurrir en las propiedades de la matriz ya que el área superficial, así como su longitud pueden marcar la diferencia entre crear una propiedad de barrera al ocupar los volúmenes libres del polímero o, por el contrario, dependiendo del porcentaje de relleno, recristalizar la matriz en el dominio cristalino para

crear medios de difusión que permeen el gas<sup>41</sup>. (Cui, Kundalwal, and Kumar 2016; Reyes 2017)

#### 4.5 ÓXIDO DE GRAFENO

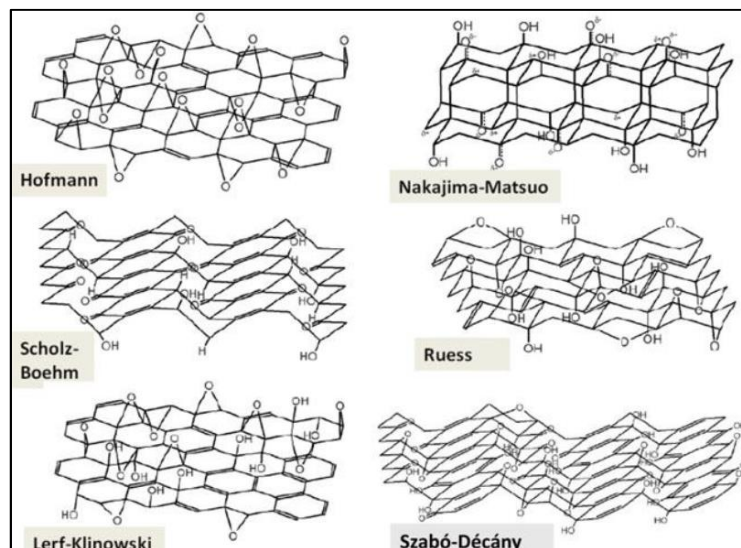
Las láminas de óxido de grafeno (denominadas también como nanoláminas o nanopartículas de grafeno), es el producto de la oxidación del alótropo del carbono conocido como grafeno que ha pasado de un plano basal  $sp^2$  a  $sp^3$  mediante una reacción química. Estas laminas, se componen de una red semi-aromática de átomos de carbono que ha adquirido en su estructura grupos oxigenados funcionalizados tales como hidroxilos, epoxi, carbonilos, cetonas, ésteres y lactol, por lo que en estado natural no es posible obtener dicho compuesto<sup>42</sup>. (Figura 18) (Tamás Szabó et al. 2006)

---

<sup>41</sup> REYES P (2017). Estudio de la permeabilidad en nanocompositos obtenidos a partir de grafeno y poliamida. Tesis de Pregrado UChile  
YANBIN CUI A, S.I. KUNDALWAL B, 1, S. KUMAR A, C, \* A (2017). Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites

<sup>42</sup> TAMÁS SZABÓ et al., (2006). Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. Chemmater.

**Figura 18.** Diferentes modelos propuestos sobre la estructura del óxido de grafeno.

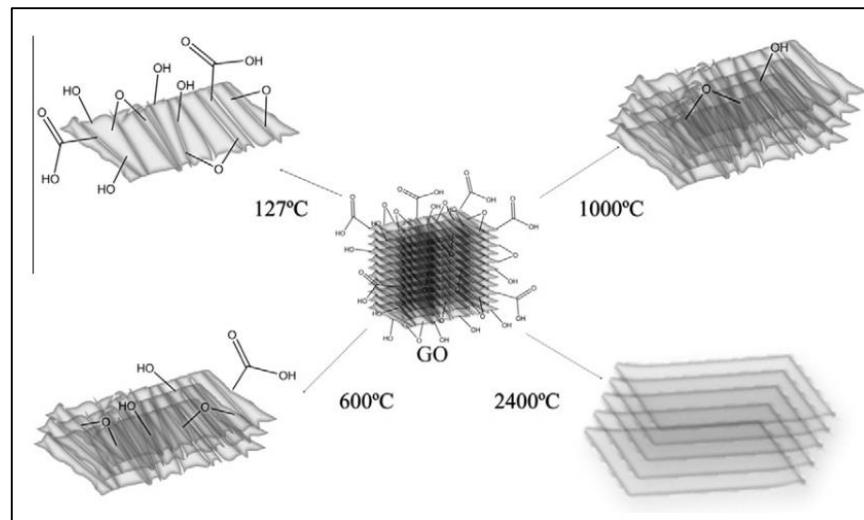


*Fuente: (Tamás Szabó et al., 2006) Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. ChemMater*

Sin embargo, sus aplicaciones hasta la fecha representan un potencial de aplicaciones en diferentes campos donde la funcionalidad de la lámina de grafeno es la clave. Los estudios de los últimos años, han demostrado que el óxido de grafeno, al adquirir una polaridad, puede interactuar con componentes de su entorno como las moléculas de agua en el aire o cualquier compuesto gaseoso por lo que en su estado oxidado se le considera un compuesto hidrofílico apto para aplicaciones en cuerpos o corrientes de la misma naturaleza<sup>43</sup>. (Garcia Martinez 2013)

<sup>43</sup> GARCIA MARTINEZ, (2013) Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo – tesis de master – Instituto nacional del carbón.

**Figura 19.** Modelo esquemático de las láminas de óxido de grafeno (TrGO), reducido a diferentes temperaturas.



*Fuente: BLANCO (2012) Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide*

Por otro lado, no se puede ignorar el hecho de que los grupos oxigenados son susceptibles a la eliminación ya sea por medios químicos o térmicos dando como resultado una nueva forma análoga del grafeno denominado óxido de grafeno reducido (rGO) que, conforme se eliminan los grupos funcionales de su estructura, la lámina de grafeno recupera su estructura gráfitica al pasar gradualmente la hibridación de los átomos de carbono de plano basal  $sp^3$  a  $sp^2$ , hasta perder casi en su totalidad la funcionalidad adquirida<sup>44</sup> (Blanco et al. 2012) (Figura 19) .

Este nuevo estado exfoliado apolar del grafeno, amplía por completo las aplicaciones de uso, ya que logra repeler sustancias polares o, por el contrario, interactuar con medios apolares como sustancias aceitosas. Es por ello, que el grado de reducción juega un papel clave en el

<sup>44</sup> BLANCO (2012) Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide

diseño de los materiales ya que el estado de la funcionalidad de relleno, representa una aplicación única. Este parámetro puede controlarse si se tiene en cuenta el tipo de reducción que interviene.

Para empezar, la reducción térmica del grafeno (TrGO) puede controlar el grado de funcionalidad de la nanopartícula, en función de la temperatura. Conforme se somete a temperaturas más elevadas, las láminas de óxido de grafeno se exfolian en una expansión violenta y eliminando parcialmente los grupos funcionales de su estructura, sin alterar las propiedades de resistencia mecánica y térmica del compuesto (Tabla 5). Sin embargo, al ser un tipo de reacción espontánea, solo ocurre una vez por lo que la temperatura de reducción debe ser previamente definida para así obtener un grado de funcionalidad específico.

**Tabla 5.** Propiedades del grafeno.

<b>PROPIEDAD DEL GRAFENO</b>	<b>VALOR</b>
Módulo de Young [ <b>TPa</b> ]	1
Conductividad térmica $\left[\frac{W}{m \cdot K}\right]$	5.300
Área superficial $\left[\frac{m^2}{g}\right]$	2.630

*Fuente: Reyes P (2017) Estudio de la permeabilidad en nanocompositos obtenidos a partir de grafeno y poliamida.*

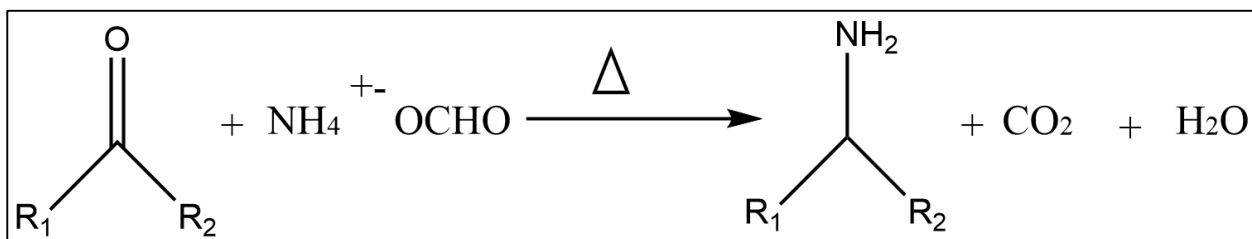
Por otro lado, se puede reducir el óxido de grafeno de forma química. Para efectos de esta investigación, se consideró una reducción química del óxido de grafeno por el método de Leuckart, para lograr sustituir los grupos funcionales oxigenados por grupos aminados a su estructura<sup>45</sup> (Figura 20)(Qu et al. 2016). De este modo, no solo se reduce el compuesto, sino

---

<sup>45</sup> QU, ROC, ASTUDILLO, & ZOBEIRI, (2016). Síntesis de óxido de grafeno reducido y aminado químicamente y su influencia en las propiedades eléctricas y mecánicas de nanocompositos a base de caucho natural. UChile

que, adicionalmente se modifica para adaptarlo a un entorno de uso específico que se relaciona directamente con la separación de gases y logrando que por afinad ambos componentes sean más compatibles tal y como lo expresa las investigaciones de ((Irani, Tavasoli, and Vahidi 2018))<sup>46</sup>.

**Figura 20.** Reacción de aminación reductiva de Leuckart utilizando como reactivo formiato de amonio.



El único inconveniente de este método de reducción, es que compromete parcialmente el área superficial del óxido de grafeno aminado (GO-AM), por lo que, a simple vista, es imposible predecir qué efecto puede causar tanto en las propiedades del polímero como en la influencia en la permeabilidad de los gases al tener un área efectiva reducida. No obstante, representa una oportunidad en el desarrollo de nanocompositos que sirvan al propósito de la presente investigación.

<sup>46</sup> IRANI, TAVASOLI, & VAHIDI, (2018). Preparation of amine functionalized reduced graphene oxide/methyl diethanolamine nanofluid and its application for improving the CO2 and H2S absorption

## 4.6 CONSIDERACIONES ADICIONALES

### 4.6.1 Exfoliación de láminas de óxido de grafeno

El grafeno, consta de secciones de láminas apiladas que al oxidarse se separan con la introducción de grupos funcionales en su estructura. La exfoliación de estas laminas en la reducción del material, representa un aumento volumétrico que se ve reflejado en el área superficial de las mono capas disponibles que favorecen la afinidad con el polímero por acoplamiento y la interacción con medios difusivos como el transporte de gas.

Esta información puede corroborarse por medio de la caracterización de las nanopartículas al analizar los patrones de difracción usando las ecuaciones de Bragg (Ecuación 10) y Scherrer (Ecuación 11). Adicionalmente se puede calcular el número de láminas (N) disponibles en una nanopartícula si se considera el ajuste realizado por Kaniyoor según se expresa a continuación<sup>47</sup>:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (10)$$

$$L = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (11)$$

$$N \sim \frac{L}{d + 1} \quad (12)$$

Donde:

---

<sup>47</sup> REYES P (2017) Estudio de la permeabilidad en nanocompositos obtenidos a partir de grafeno y poliamida. Tesis de Pregrado UChile  
DA RÓZ, LEITE, FERREIRA, & NOVAIS DE OLIVEIRA JR, (2015), Coleção nanociência e nanotecnologia: princípios e aplicações nanoestruturas - Rio de Janeiro

d: Distancia interlaminar

L: Tamaño del cristal

n: Numero entero

$\lambda$ : Longitud de onda de los rayos x

$\beta$ : ensanchamiento medio del perfil de difracción.

K: Factor de forma (Aprox 0,9)

#### 4.6.2 Teoría de Volúmenes Libres

Esta teoría, surge a partir de la existencia de volúmenes libres en los intersticios de las cadenas poliméricas que se generan a razón de la oscilación térmica entre ellas. Con ella, es posible explicar cómo puede ocurrir la difusión de gases a través de la membrana o por el contrario como al llenar estas zonas libres con nanopartículas se puede generar una propiedad de barrera que impida su paso.

Esta teoría consta de dos secciones que intervienen en la tasa de flujo de la permeabilidad. El primero de ellos es el volumen libre estático, que corresponde a una sección del polímero, independiente de las cadenas poliméricas. Por otro lado, el volumen libre dinámico, depende de las oscilaciones térmicas del material por lo que puede darse casos en que la movilidad de las cadenas puedan aumentar o disminuir los volúmenes libres afectando tanto positiva como negativamente la tasa de flujo de gas en una membrana<sup>48</sup>.

---

<sup>48</sup> REYES P (2017) Estudio de la permeabilidad en nanocompositos obtenidos a partir de grafeno y poliamida. Tesis de Pregrado

### 4.6.3 Dominio Cristalino

En materiales cristalinos, la permeabilidad de los compuestos se ve reducida. Esto se debe a que la organización de sus cadenas poliméricas es ordenada por lo que no quedan volúmenes libres disponibles para que la difusión del gas se dé efectivamente.

Sin embargo, la cristalización de los compuestos al enfriarse depende de agentes externos e internos que afectan la nucleación de las macromoléculas que al final definen la morfología de estructuras ya formadas. Es así que se definen dos tipos de nucleación, la primera es la nucleación homogénea que es la correspondiente a la cristalización espontánea que se da entre moléculas y secciones de ella. La segunda, es la denominada nucleación heterogénea que es la que se produce por efecto de cuerpos extraños como las nanopartículas que actúan en la cristalización del polímero como un agente nucleante<sup>49</sup>. (Benavente and Madrid 1997)

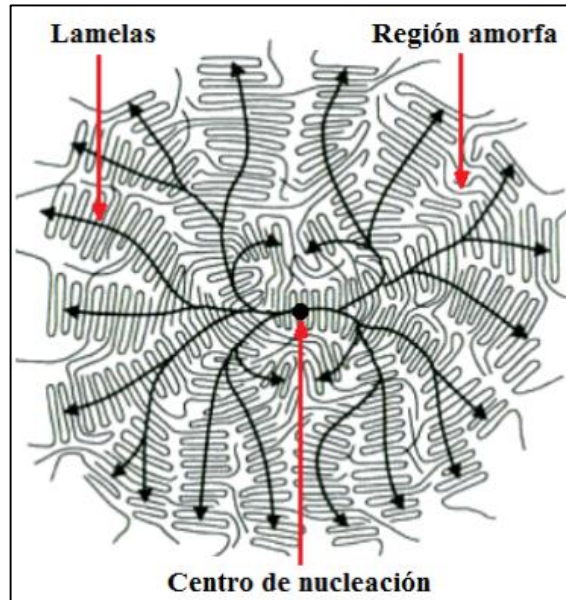
Este agente nucleante puede generar cambios en las esferulitas de los polímeros cristalinos creando deformaciones alrededor de la nanopartícula al no poder cristalizar de forma adecuada lo que conlleva a un proceso denominado recristalización polimérica (Figura 21)(Gómez 2014)<sup>50</sup>. Como consecuencia, se puede inducir a la formación de nuevos canales en la matriz que permitan eventualmente la difusión del gas en la membrana.

---

<sup>49</sup> BENAVENTE & MADRID, (1997). Polímeros amorfos, semicristalinos, polímeros cristales líquidos y orientación

<sup>50</sup> GÓMEZ. M (2014). Estudio de compósitos de polipropileno y policaprolactama con nanopartículas esféricas y laminares de sílice y caracterización de sus propiedades. Tesis de magister UChile

**Figura 21.** Representación de una esferulita.



*Fuente: Gómez, M (2014) Estudio de composites de polipropileno y policaprolactama con nanopartículas esféricas y laminares de sílice y caracterización de sus propiedades.*

#### **4.6.4 Propiedades mecánicas: Módulos de elasticidad**

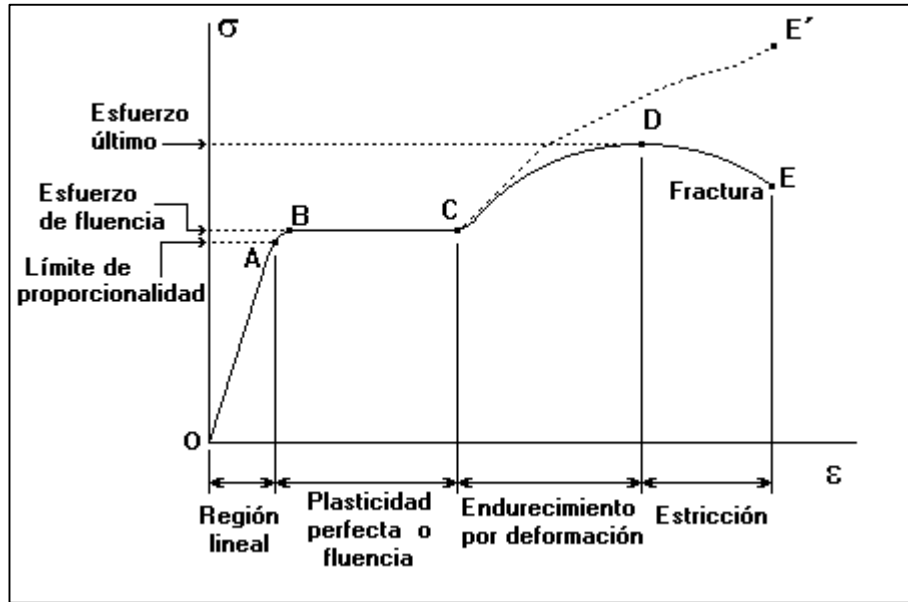
El módulo de elasticidad, también denominado módulo de Young, es definido como la fuerza requerida lograr generar una deformación elástica de un material o compuesto hasta su ruptura. Esta relación de esfuerzo deformación a la que se somete, releja los límites elásticos, inelásticos y no linealmente elástico de los materiales (Figura 22)<sup>51</sup>(Palou 2010), y está dada en función de la longitud por la unidad de área transversal. La determinación de esta

---

<sup>51</sup> PALOU, 2010. Resistencia de los materiales Vol 19 The Charleston Advisor

constante en un material polimérico puede arrojar datos de resistencia mecánica del material ante presencia de esfuerzos externos<sup>52</sup>.

**Figura 22.** Curva de esfuerzo deformación para el ensayo de tracción.



*Fuente: Disponible online – Monografías ensayos de tracción.*

Matemáticamente, el módulo de elasticidad se representa por:

$$\frac{F}{S} = E \left( \frac{l - l_0}{l} \right) \quad (13)$$

$$E = \frac{\sigma_x}{\varepsilon_x} \quad (14)$$

Donde:

E: Modulo de elasticidad de Young

<sup>52</sup> REYES P (2017). Estudio de la permeabilidad en nanocompositos obtenidos a partir de grafeno y poliamida. Tesis de Pregrado

F: Fuerza aplicada sobre el material

S: Área transversal

l: Longitud final de la muestra

l<sub>0</sub>: longitud inicial de la muestra

$\epsilon_x$ : Deformación total

$\sigma_x$  Esfuerzo aplicado

#### **4.7 HIPOTESIS DEL PROYECTO**

Para evaluar un posible uso de nanocompositos como material principal para desarrollar membranas permeables que puedan aplicarse a la industria del gas natural, es necesario realizar un estudio previo sobre la influencia de las nanopartículas sobre los polímeros.

Gracias a los estudios de la última década que han basado sus esfuerzos en el desarrollo de membranas a base de óxido de grafeno, se han logrado obtener excelentes resultados en la separación de gases al tener en cuenta la naturaleza de los polímeros y el tipo de oxidación del relleno, dejando en claro que cada experiencia es diferente y que cada matriz modificada, dependiendo del tipo de nanopartícula, conserva una identidad de propiedades únicas que mantienen en común, el tipo de funcionalidad que conservan las láminas de grafeno. Siendo así, propiedades como la afinidad, cantidad de relleno, grado de oxidación y naturaleza de los grupos polares, son factores determinantes de diseño, que se pueden medir en matrices poliméricas como el polietileno y/o poliamida, ya que al poseer una estructura química simple y definida, pueden adaptar cierto tipo de nanopartículas a sus necesidades y no de forma opuesta.

De este modo, se espera lograr identificar los aspectos más relevantes que intervienen en la separación de gases basados en el estado funcional del relleno, que permita sembrar bases que sirvan a futuras investigaciones y que permitan diseñar nanocompositos con propiedades específicas, de excelente calidad y resistencia, aptas para su uso en el desarrollo de membranas permeables a nivel industrial.

## **5. OBJETIVOS**

### **5.1 Objetivo general:**

- Estudiar la influencia de óxido de grafeno reducido en las propiedades de nanocompositos en base de polietileno y/o poliamida para el desarrollo de membranas permeables con perspectivas de uso en procesos de separación de gases.

### **5.2 Objetivos específicos:**

- Sintetizar y caracterizar polietileno mediante polimerización catalizada por metallocenos.
- Estudiar las propiedades mecánicas y térmicas de polietileno obtenido mediante polimerización catalizada por metallocenos y compararlas con un polietileno de origen comercial.
- Preparar y caracterizar membranas en base de polietileno y/o poliamida.
- Realizar ensayos de permeabilidad a gases de las membrana de polietileno y/o poliamida para determinar sus propiedades de transporte y selectividad.
- Estudiar el uso de distintos tipos de óxido de grafeno como relleno en las propiedades de matrices de polietileno y/o poliamida.

- Preparar y caracterizar membranas compuestas en base de polietileno y/o poliamida y con contenido de distintos tipos de óxido de grafeno reducido.
- Realizar ensayos de permeabilidad a gases de las membranas en base de nanocompositos.
- Determinar la influencia del contenido de óxido de grafeno reducido en las propiedades de transporte y selectividad de membranas para la separación de gas.
- Comparar mediante revisión bibliográfica el desempeño de las membranas en base de nanocompositos obtenidas experimentalmente para establecer perspectivas de uso en la industria del gas natural.

## 6. ASPECTO METODOLÓGICO

### 6.1 SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO (GO)

Para obtener óxido de grafeno (GO), se emplea el método descrito por Hummers y Offeman ajustado a condiciones de laboratorio. Para su producción, 15 g de grafito se introducen en 375 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 65% de concentración; adicionalmente, se agrega 7,5 g de NaNO<sub>3</sub> y se conserva mediante agitación constante por 30 minutos en baño de hielo manteniendo la temperatura cercana a los 0°C. En intervalos de tiempos similares (Aprox 12 min), se agregan 2,25 g de KMnO durante 4 horas hasta completar un total de 45 g. Al ser exotérmica la reacción, para que el proceso de oxidación sea efectivo, es necesario mantener la temperatura baja, cercana a los 0°C.

Concluida la primera etapa, se agito vigorosamente la dispersión por media hora a temperatura ambiente para posteriormente y con cuidado, verter en un recipiente que almacena 750 ml de agua destilada. Hecho esto, se agrega lentamente 675 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 5% (producto de la dilución de 338 de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 10 % y 337 ml de agua destilada) manteniendo la agitación constante<sup>53</sup>.

Finalmente, se deja sedimentar la solución por 24 horas y se recupera el producto por filtración. Es necesario eliminar trazas de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por lo que se lava el GO con 600 ml de HCL acuoso transformando el subproducto en KCl<sub>2</sub> acuoso y removiéndolo en la filtración.

---

<sup>53</sup>BLANCO et al., (2012). Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.059>

El lavado se repite con agua destilada para eliminar impurezas y se sedimenta nuevamente por 48 horas. El sedimento es recuperado por el mismo método y se seca en una estufa a 60°C por 12 horas para luego pasar a un horno a vacío por 6 horas adicionales a 110°C. El polvo fino de GO se obtiene finalmente mediante homogenización por molienda analítica. (Blanco et al. 2012)

## **6.2 ÓXIDO DE GRAFENO TÉRMICAMENTE REDUCIDO (TrGO)**

El óxido de grafeno térmicamente reducido (TrGO) se obtiene en esencia del tratamiento térmico de reducción aplicado al GO obtenido por el método de Hummers – Offeman, usando un reactor de cuarzo calentado en un horno de tubo vertical. El proceso de reducción ocurre en atmosfera de nitrógeno y calentamiento rápido del GO por un tiempo de exposición de entre 30 a 40 segundos. Al ser instantáneo el choque térmico, previamente se debe ajustar la temperatura del horno a la temperatura exacta de reducción deseada (600°C o 1000°C). Finalmente se obtiene una expansión violenta del TrGO por el choque térmico que expande 600 veces el volumen de las láminas exfoliadas del TrGO obteniendo así un polvo negro, con diferentes grados de reducción y baja densidad bulk<sup>54</sup>.

---

<sup>54</sup> REYES P (2017) Estudio De La Permeabilidad En Nanocompositos Obtenidos A Partir De Grafeno Y Poliamida. Tesis de Pregrado

### **6.3 REDUCCION QUÍMICA POR MÉTODO DE LEUCKART: GO Y TrGO600 QUIMICAMENTE AMINADO**

Los grupos funcionales hidroxilo, epoxi, Carboxilo presentes en el GO, actúan como sitios activos para realizar modificaciones adicionales de la superficie a través de los restos básicos como aminas o amoniaco.

En varias prácticas, se ha comprobado que el GO por si solo tiene una baja capacidad de absorción de CO<sub>2</sub>, limitando sus capacidades para CCS. Con la modificación de los grupos funcionales por grupos anfífilicos como una amina, se podría incrementar la captura y recolección del gas en cuestión, por lo cual es posible realizar una modificación del GO por el método de Leuckart y así evaluar la permeabilidad de una membrana modificada con dicho compuesto.

Dicho esto, para la parte experimental se requirieron reactivos como el formiato de amonio, agua destilada y el GO y/o TrGO600 obtenidos por el método de Hummers y Offeman, con equipo de laboratorio como un balón de 2 boquillas, manto calefactor, termómetro y un mortero.

Para el proceso de aminación reductiva, en relación 1:5 se prepara 12 gramos de GO o TrGO600 con 60 g de Formiato de Amonio. Para preparar la reacción, es necesario homogenizar la mezcla con el mortero. La mezcla se introduce en un balón equipado con un termómetro y un condensador; posteriormente, se procede a calentar la muestra por 4 horas manteniendo la temperatura a 135°C con un manto Calefactor.

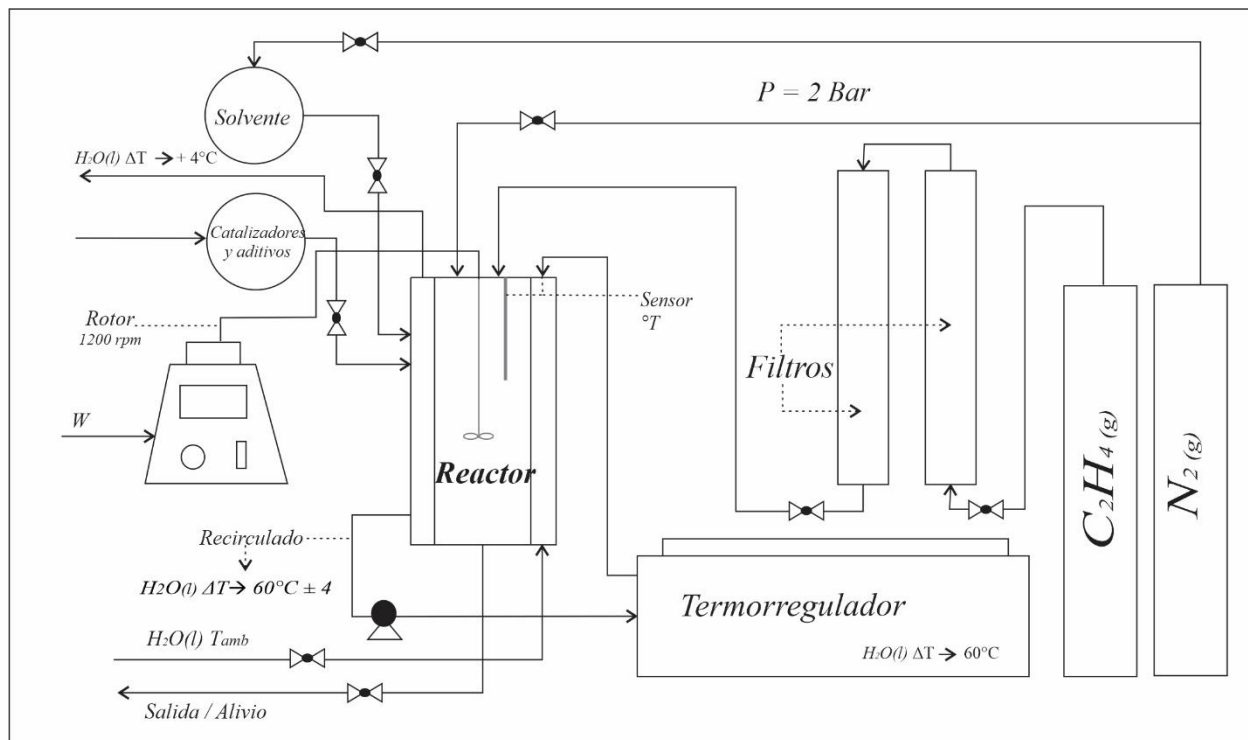
Terminada la reacción se recupera el contenido del balón con agua destilada y se procede a centrifugar lavando la muestra con agua destilada hasta alcanzar un PH de 7 para finalmente dejar secar la muestra por 12 horas a 70°C

Es importante considerar, que este procedimiento tiende a disminuir el área superficial de la muestra y a remover algunos grupos funcionales en lugar de sustituirlos. En ese caso, tanto para el GO-AM como el TrGO600-AM después de la reacción, requieren de un análisis de área superficial (BET) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) que corroboren el estado actual de la nanopartícula y que sirva de soporte los resultados de la investigación.

#### **6.4 SÍNTESIS DE PE VÍA CATÁLISIS METALOCENO**

Para la síntesis de polietileno metaloceno (PE-MET), se usó un reactor Parr 5100 de 250 ml, con termostato y motor integrado que mantuviese el sistema en constante agitación (1200 rpm) en la polimerización del PE (Figura 23). Se usaron como reactivos etileno, Metaluminoxano (MAO) como co-catalizador, y un catalizador de ion metálico de Zr controlados por atmosfera de nitrógeno a 2 bar.

**Figura 23.** Proceso de catálisis metaloceno para síntesis de polietileno.



(Fuente: Autor)

Como solvente de la reacción, se usa tolueno destilado obtenido mediante un sistema de reflujo para desecarlo. Este sistema de reflujo elimina sodio metálico presente en el Tolueno industrial con ayuda de sodio picado y un agente indicador denominado Benzofenona. Una vez se alcanza la temperatura de ebullición y el indicador se torna azul, se recupera el tolueno bajo una atmosfera controlada de nitrógeno ( $N_2$ ) que elimine trazas de oxígeno y vapor de agua. Del volumen recuperado, disponen de 240 ml para ejecutar la reacción de polimerización.

El baño termostático, mantiene una temperatura constante de  $\pm 60^{\circ}C$  durante toda la reacción. Con un sistema sellado se purga el sistema con  $N_2(g)$  y una vez el equipo alcanza la temperatura requerida se introduce el solvente al reactor que opera inicialmente a 600 rpm.

En simultaneo, el catalizador y co-catalizador son preparados en una cámara de atmosfera controlada bajo unos volúmenes requeridos (Dependiendo de los moles requeridos de Zr para la reacción). Una vez preparados, se introduce el MAO al reactor y se cambia a una atmosfera de Etileno que purga el sistema. La reacción inicia con el volumen de catalizador calculado una vez es introducido. Al ser una reacción exotérmica aumentando la temperatura  $\pm 4$  aproximadamente se debe mantener constante la temperatura de la reacción a  $60^{\circ}\text{C}$  y en agitación constante de 1200 RPM por 30 minutos.

Finalizado el proceso, se desactiva la reacción con una solución de metanol y HCL y se recupera el producto obtenido con lavados de Acetona o Metanol para remover trazas residuales de MAO.

El uso de MAO es de especial cuidado en todo el proceso de la reacción ya que tiende a desactivarse con facilidad y a reaccionar con el ambiente por lo que los elementos como jeringas y elementos de laboratorio deben ser purgados con soluciones de HCL y metanol una vez usados.

## **6.5 OBTENCIÓN DE NANOCOMPOSITOS.**

Para la fabricación de los nanocompositos de la práctica, se tuvo en cuenta 2 métodos:

### **6.5.1 POLIMERIZACION IN SITU**

Para obtener el nanocomposito de PE-MET en el reactor, se debe considerar factores más rigurosos que involucran la pureza de la reacción. A factores externos como la humedad o el oxígeno que debían ser purgados para obtener procesos exitosos de

polimerización, se le debe sumar la incorporación de una nanopartícula con posibles trazas de contaminación.

Dadas las condiciones requeridas, se emplea únicamente pequeñas concentraciones de TrGO1000 para el desarrollo de la reacción debido a que esta forma del grafeno térmicamente reducido carece de grupos funcionales en su estructura salvo de algunas trazas. En ese caso, se debe secar el TrGO1000 A 120° C bajo condiciones de vacío por 6 horas para eliminar la humedad que pueda estar presente en ella.

El método de preparación de la muestra para la reacción es el mismo del MAO y el catalizador, la única diferencia entre ambos métodos radica en la inserción de la nanopartícula con el MAO, antes del saturar el sistema con etileno. Se disponen del solvente 50 ml para hacer baños con el TrGO de muestra preparada que ingresan al sistema y de este modo completar el volumen a 240 ml de reacción con los 10 ml de Co/Catalizador para un total de 250 ml. Como en esta experiencia no se evalúa el soporte de catalizador, el procedimiento ejecuta con el mismo método de síntesis de un PE-MET Blanco.

### **6.5.2 VÍA MEZCLADO FUNDIDO (Brabender)**

El método vía mezclado fundido usa un mezclador discontinuo Brabender® Plasti Corder de doble tornillo, con capacidad 40 cc y con baño de aceite termo regulador. Para la elaboración de nanocomposito se emplean como base 30g de muestra (Polímero y

relleno) de acuerdo a las concentraciones requeridas del material que se desea obtener, por lo que el porcentaje de relleno debe ser calculado en función de su peso.

Inicialmente el equipo opera por sobre la temperatura de fusión del polímero mientras se va agregando a la cámara, a medida que se introduce el PE o la PA-6 se mantiene una rotación constante de 10 rpm en los tornillos para facilitar el proceso de fusión. Una vez se ha fundido el material, gradualmente se introduce el óxido de grafeno correspondiente hasta completar la base de 30 gr incorporados. La rotación de los tornillos distribuye la nanopartícula en el polímero a medida que rota y se mezcla por lo que una vez completado el material introducido se aumentan a 110 rpm por 10 minutos para lograr una homogenización más uniforme entre ambos materiales y así asegurar su dispersión.

Pasado el tiempo se detiene el equipo y se recupera el composito producido que se prensa en frio para facilitar su manejo. Por lo general, este método no produce subproductos, pero en ciertos polímeros puede generar degradación térmica del material; debido a esto, las muestras en blanco para desarrollo de membranas, deben pasar también por brabender aún si no existe mezcla; esto, con el fin de establecer los mismos patrones térmicos en todos los materiales de la investigación.

## **6.6 OBTENCIÓN DE MEMBRANAS**

Para obtener o fabricar la membrana, se usa una prensa hidráulica con diferenciales de calor inducido en placa superior e inferior a temperatura de fusión de polímero. Bajo este método se aprovecha la  $T_m$  de los polímeros para moldear la membrana conforme se funde y se prensa en un molde. Para este fin, se dispone del nanocomposito obtenido en pequeños

bloques dispuestos de modo tal que aprovechen el calor externo y fundan gradualmente y efectivamente. La prensa se ajusta y reduce la brecha entre placas por un tiempo de 5 o 6 minutos hasta la fusión total del material donde se prensa totalmente manteniéndolo de este modo por 3 minutos adicionales. Pasado el tiempo, se reduce la temperatura del equipo y se libera la membrana formada al alcanzar una temperatura de 100°C. El film obtenido mantiene un grosor promedio de 0,2 mm y se dispone del tamaño requerido para los ensayos de permeabilidad (Aprox 11cm x 12 cm).

## 6.7 ENSAYO DE PERMEABILIDAD O<sub>2</sub>

Se usó un equipo de permeabilidad de gases tipo Lyssy modelo L100-5000 para el PE y un equipo Oxtran 2/22 original Mocon para la PA-6, a temperatura de 22,4°C y porcentaje de humedad relativa 0 según lo establece la norma ASTM D-3985. La membrana utilizada para la prueba se instala y se prensa bajo vacío para asegurar sello hermético en el área de difusión durante el transcurso de toda la prueba; posteriormente, tras la ejecución de ciclos continuos de permeabilidad, se obtiene la permeabilidad promedio con la lectura de datos de los equipos en unidades OTR:

$$\frac{mm * ml}{Atm * dia * m^2} \quad (15)$$

Para el reportar datos de permeabilidad de gases, la permeabilidad de una membrana se suele expresar en unidad de Barrer definida por<sup>55</sup>: (Barquín 2018)

---

<sup>55</sup> BARQUÍN, 2018. Preparation and characterization of flat and hollow fiber membranes for CO<sub>2</sub> separation. Universidad de Cantabria. Tesis Doctoral.

$$Barrer = 10^{-10} \frac{cm^3(STP) * cm}{cmHg * s * cm^2} \quad (16)$$

## 6.8 ENSAYO DE PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA - MÉTODO DEL VASO SECO

Las permeabilidades de las membranas al vapor de agua se determinaron por el método del vaso seco o “*dry cup method*”, descrito por la norma ASTM E96. El método consiste en cubrir una copa de permeabilidad herméticamente sellada con el film nanocomposito a analizar teniendo en su interior, 2 g de pentóxido de fósforo  $P_2O_5$  en su interior que actúa como agente desecante. Las copas ya montadas, se ingresan a una cámara acrílica sellada, que conserva inicialmente una humedad relativa aproximada al 99,9% de saturación y temperatura promedio de 22,5° C. Diariamente, durante un periodo de 2 semanas se mide la masa de cada copa usando una balanza analítica; de este modo, el aumento de la masa indica la transferencia de vapor de agua permeada a través de la membrana composita que fue absorbida por el agente desecante. Los resultados obtenidos relacionan el peso en función del tiempo, obteniendo de este modo la pendiente que permite calcular la permeabilidad al vapor de agua (WVTR)<sup>56</sup> (ASTM E 96 1995)descrita por:

$$WVTR = \left( \frac{d}{A \cdot p_{sat} \cdot HR} \right) \left( \frac{dm}{dt} \right) \quad (17)$$

---

<sup>56</sup> ASTM E96 - Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, E 96/E 96M – 05 ASTM International

Dónde:

$d$  → *Espesor de la muestra,*

$A$  → *Área efectiva de la muestra*

$psat$  → *Presión de saturación del @ T análisis.*

$HR$  → *Humedad relativa dentro de la cámara*

$dm/dt$  → *Pendiente de masa absorbida en función del tiempo*

## 6.9 ESTIMACION DE SELECTIVIDAD DE GASES DEL CO<sub>2</sub> Y H<sub>2</sub>S MEDIANTE LA CORRELACION DE SUS PERMEABILIDADES

Los materiales como los polímeros, tienen propiedades intrínsecas como la selectividad ideal. Este parámetro mide la capacidad que adquieren las membranas de separar 2 moléculas de una mezcla de gases, que se determina a partir del cociente de sus permeabilidades como lo expresa la siguiente ecuación<sup>57</sup>:

$$\alpha = \frac{K_X}{K_Y} \quad (18)$$

Las referencias bibliográficas que han estudiado la permeabilidad de distintos tipos de olefinas como el polietileno y la poliamida, almacenan la relación de distintos gases incluido el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S; de este modo, es posible estimar la permeabilidad en función de la selectividad natural del material.

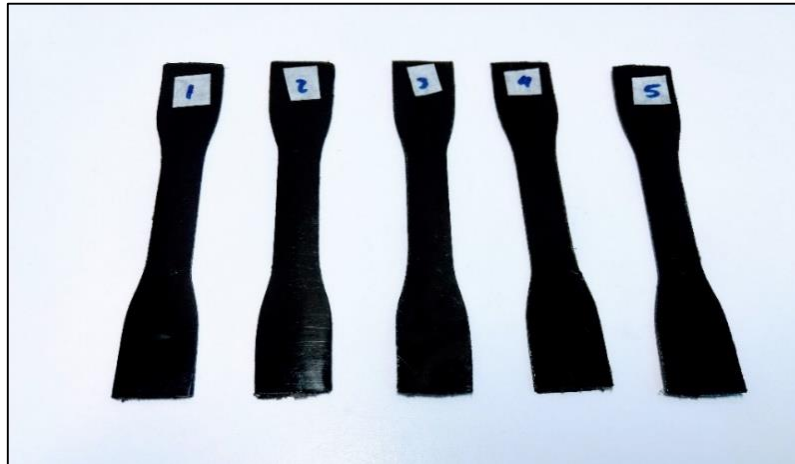
---

<sup>57</sup> BARQUÍN, 2018. Preparation and characterization of flat and hollow fiber membranes for co<sub>2</sub> separation. Universidad de Cantabria. Tesis Doctoral.

## 6.10 ENSAYO MECANICO DE NANOCOMPOSITOS: TENSION – DEFORMACION

Los ensayos mecánicos se llevaron a cabo con un equipo de tensión universal marca HP Instron D-500. Cada probeta usada fue sometida a ensayo de tensión – deformación con velocidad promedio de elongación de 50 mm/min hasta el punto de rotura o máxima elongación de la muestra. Las probetas se prepararon usando el mismo método de fabricación de membranas, pero cambiando el molde del nanocomposito a uno de 1 mm de espesor y longitud de placa 12 x 12 (cm). Una vez enfriadas mediante corte prensado se tiene un total de 5 probetas por muestra de nanocompositos. A su vez, el ensayo se llevó a cabo cumpliendo los parámetros de probeta tipo IV descritos por la norma ASTM D 638<sup>58</sup> (Figura 24)(ASTM D638 – 14 2016).

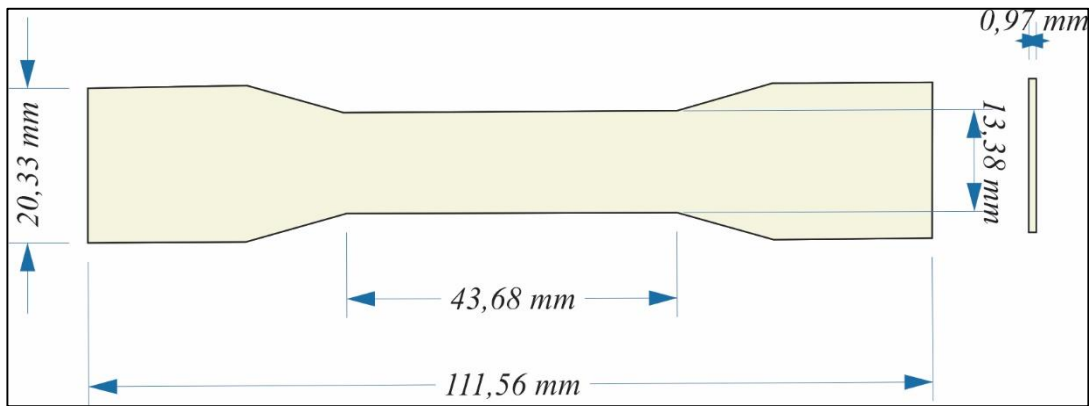
**Figura 24.** Probetas para ensayos de tracción.



[1]

---

<sup>58</sup> ASTM D638 – 14, 2016. Standard test method for tensile properties of plastics. ASTM International



[2]

[1] Probetas obtenidas de nanocompositos para ensayos de tracción. [2] Medidas experimentales de probeta tipo IV norma ASTM D 638. (Fuente: Norma ASTM D 638 modificado por el autor)

### 6.11 MODELO DE PREDICCIÓN HALPING TSAI

El modelo de Halping Tsai, permite realizar una aproximación del efecto que un porcentaje de nanopartículas puede ejercer sobre una matriz poliméricas en la rigidez del material. La expresión matemática de este modelo de predicción está dada por<sup>59</sup>(Fornes and Paul 2003):

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + 2 \cdot \alpha \cdot \eta \cdot \phi}{1 - \eta \cdot \phi} \quad (19)$$

$$\eta = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + 2 \cdot \alpha} \quad (20)$$

Donde:

<sup>59</sup> FORNES & PAUL, (2003) Modeling properties of nylon 6 / clay nanocomposites using composite theories. Elsevier  
 REYES P (2017). Estudio de la permeabilidad en nanocompositos obtenidos a partir de grafeno y poliamida. Tesis de pregrado

$\alpha$ : Razón de aspecto.

$\phi$ : Fracción volumétrica de relleno.

$E_c$ : Módulo del composito.

$E_m$ : Módulo de la matriz.

$E_f$ : Módulo de las nanopartículas.

## **6.12 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO – ANÁLISIS MICRO ELEMENTAL**

El equipo que se usó para el análisis, fue un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) FEG (Field Emission Gun) **QUANTA FEG 650**, tomando imágenes con alto vacío y voltaje de aceleración de 15 kV. Las muestras se colocaron sobre stubs metálicos con cinta adhesiva de carbón y recubiertas con oro.

Para la detección de imágenes se emplearon electrones secundarios (**SE**): Everhart Thornley detector ETD (para observar morfología) y electrones retro dispersados (**BSE**): Back scattered electrón detector (BSED) tipo SSD (para observar variaciones de composición).

El análisis químico usó un voltaje de aceleración de 15 kV, usando un detector EDAX APOLO X resolución de 126.1 eV (en. Mn  $K\alpha$ ) para realizar análisis micro elemental - EDS (Energy - Dispersive Spectroscopy) usando software EDX Génesis con información semi-cuantitativa de los elementos químicos.

### 6.13 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Las propiedades térmicas, así como la cristalinidad de los nanocompositos desarrollados, fueron estudiados a partir de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), con un equipo **METTLER TOLEDO** con software **STAR<sup>e</sup> SW 12.10** a una tasa de calentamiento lineal de 10 W/g. El desarrollo de la prueba ejecuto los procesos endotérmicos y exotérmicos en 5 ciclos de barridos comprendidos por:

- Calentamiento dinámico de 25°C a **T<sub>sup</sub>**.
- Isotherma de **T<sub>sup</sub>** por 2 min.
- Enfriamiento dinámico de **T<sub>sup</sub>** a 25°C.
- Isotherma de 25°C por 2 minutos.
- 2do calentamiento dinámico 25 a **T<sub>sup</sub>**.

siendo el valor de **T<sub>sup</sub>** de 200°C para nanocompositos de polietileno y 250°C para nanocompositos de poliamida. La determinación de la cristalinidad se obtuvo a partir de la interpretación de las entalpías calculadas por el software del equipo al final de cada barrido.

### 6.14 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Con un equipo TG 209 F1 Libra marca Netzsch se ejecutó el análisis termogravimétrico (TGA) de entre 10 a 15 mg por muestra de cada uno de los nanocompositos generados. La velocidad de calentamiento se mantuvo a 10°C/min desde la temperatura ambiente (22,4°C) hasta 900°C y manteniendo una atmosfera controlada de N<sub>2</sub> durante toda la experiencia.

## **6.15 DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

Mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) se caracterizaron las nanopartículas de GO reducido. Para ello, se empleó un difractómetro de marca Siemens D-5000, equipado con un sistema de difracción con detector de centelleo y geometría Bragg-Brentano que opera con una fuente de radiación de  $\text{CuK}\alpha 1$  filtrada con un monocromador de grafito ( $\lambda=1,5406\text{\AA}$ ) a 40 kV y 30 mA en el rango  $2\theta$  de  $2^\circ$ - $80^\circ$  a una tasa de barrido de  $0,02^\circ/\text{s}$ .

## **6.16 ANÁLISIS DE ÁREA SUPERFICIAL**

Esta técnica fue empleada para determinar el área de superficie de las nanopartículas de GO reducido, basándose en la adsorción de un gas inerte, a temperatura de licuefacción y con previa desgasificación la muestra a  $300^\circ\text{C}$ . El método se realizó en un equipo de referencia Nova 2200e de la compañía Quantachrome Instruments© usando nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) como gas de adsorción a 77 K ( $-196^\circ\text{C}$ ) y ejecutando estudios multipunto para determinar el área superficial B.E.T (SBET).

## **6.17 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X**

La composición química de los materiales de gráfiticos fue estudiada por medio de la energía de enlace químico de los elementos, mediante la técnica espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), utilizando un espectrómetro Perkin Elmer XPS-Auger, modelo PHI 1257 (Massachusetts, EE.UU.). El espectrómetro incluye una cámara de ultra vacío, un analizador de energía de electrones hemisférico y una fuente de rayos X con radiación  $\text{K}\alpha$  no filtrada de un ánodo de Al ( $h\nu = 1486.6\text{eV}$ ). Las mediciones se realizaron a 400 W y ángulo de emisión de  $70^\circ$  con el fin de obtener información de la superficie profunda.

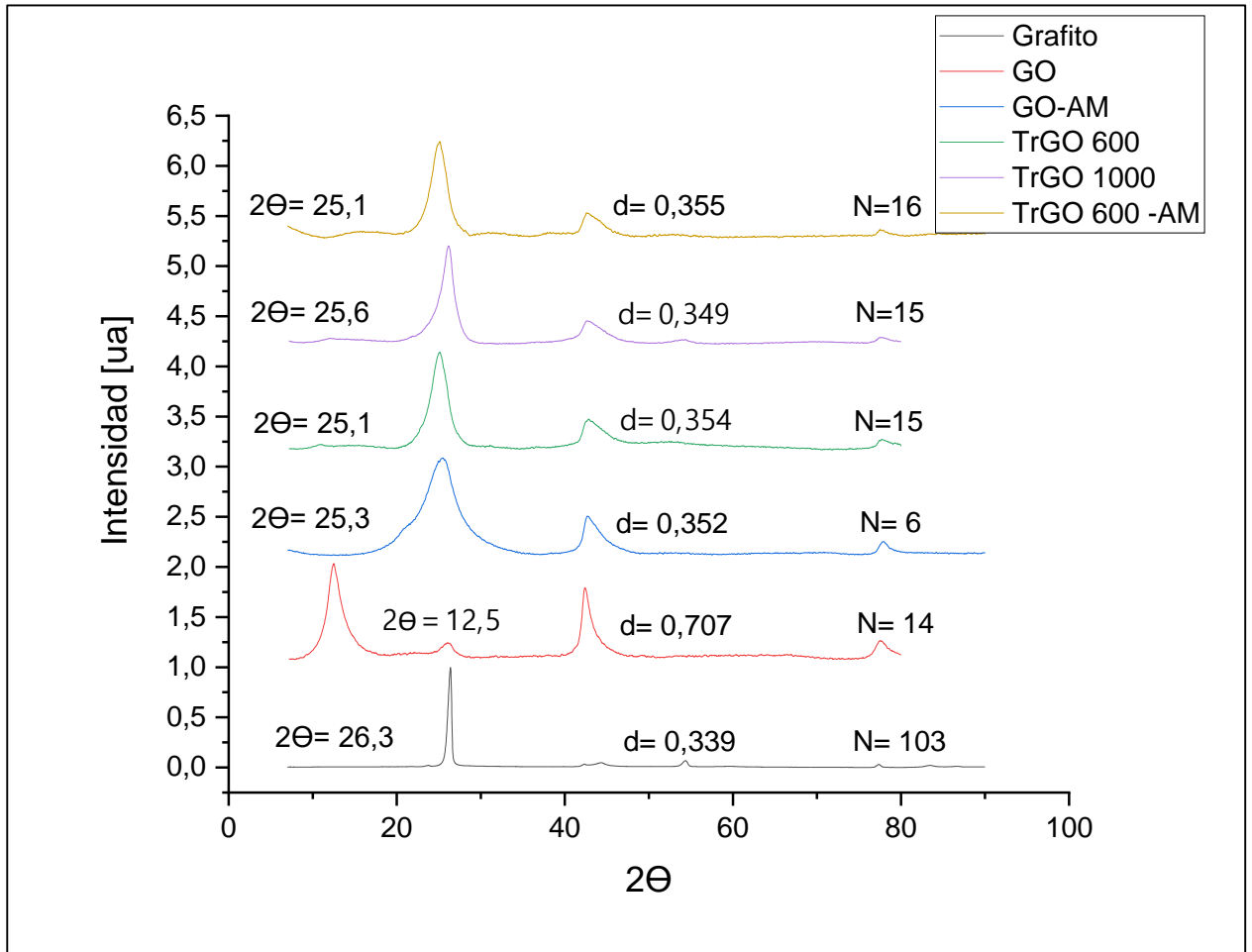
## **7. ANÁLISIS DE RESULTADOS**

Para el diseño de las membranas nanocompositas, es necesario revisar previamente ciertas cualidades únicas de los distintos tipos de nano partículas obtenidas en las reducciones térmicas y químicas. Esta revisión es clave para el diseño preliminar y propósito del proyecto en lo que concierne a la afinidad con ciertas moléculas de interés como el H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y O<sub>2</sub>; y a su vez, con la compatibilidad que esta tenga con la matriz polimérica.

### **7.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LÁMINAS DE ÓXIDO DE GRAFENO**

Como se ha estudiado, el grafito antes de ser oxidado está organizado en capas de grafeno ordenadas y apiladas unas sobre otras. En su estructura, no existe ningún grupo funcional de ningún tipo por lo que se considera totalmente hidrofóbico. La oxidación de esta nanopartícula cambia completamente esta propiedad volviéndolo un compuesto polar capaz de interactuar con su entorno y con compuestos tanto polares como apolares; es por ello, que el ensayo DRX verifica el estado de la oxidación de los distintos tipos de rGO obtenidos en sus distintos grados de reducción, así como los cambios mismos en su estructura que establecen las bases de la afinidad.

**Gráfico 1.** Patrones DRX de los distintos tipos de rGO sintetizados en la práctica



El gráfico 1 muestra el estado de los distintos tipos de nano-partículas sintetizados. En ellas se puede apreciar datos de ángulo de difracción, distancia interlaminar y número de láminas.

Naturalmente, la estructura del Grafito se conserva con un ángulo de difracción  $2\theta = 26,3^\circ$ , distancia interlaminar de 0,339 nm y 103 láminas; esto en otras palabras, indica el estado estructural en que inicialmente se encuentra el grafeno. Un número de láminas tan alto con una distancia relativamente menor entre ellas, confirma la existencia de un estado ordenado y apilado de las distintas capas de grafeno que se organizan en una configuración SP<sup>2</sup>.

Al oxidarse por el método de Hummers y Offeman, la estructura hexagonal se funcionaliza y cambia de configuración SP<sup>2</sup> a SP<sup>3</sup>. El cambio del ángulo de difracción en la muestra de GO confirma que efectivamente se perdió la estructura gráfica en la que encontraba, exfoliando cada una de las capas y quedando en este caso 14 láminas aparentemente apiladas. La amplitud del pico sugiere la inserción de grupos funcionales que se han incorporado en su estructura aumentando radicalmente la distancia interlaminar. Una vez se somete a reducción (tanto térmica como química), los grupos funcionales se eliminan y una vez más el rGO recupera poco a poco la estructura gráfica de su estado original con ciertas rugosidades en su estructura<sup>60</sup> (Blanco et al. 2012) Sin embargo, dependiendo de su grado de reducción puede conservar remanentes de grupos funcionales en su estructura como el TrGO600, GO-AM, TrGO600-AM, o no poseer ninguna como es el caso del TrGO1000 en el cual la remoción es casi completa. En el ensayo, también puede observar como al oxidarse el grafito la distancia interlaminar aumenta considerablemente producto de la inserción de grupos funcionales en las láminas y como este valor vuelve a disminuir conforme se elimina los grupos polares de su estructura según su grado de reducción. Cabe resaltar que el número de láminas no aumenta ya que a pesar de recuperar la estructura gráfica no se apilan ordenadamente y por ende se mantienen exfoliadas exponiendo así una mayor área superficial para su uso.

---

<sup>60</sup> BLANCO et al., (2012). Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.059>

## 7.2 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), arroja un análisis semi-cuantitativo de los elementos presentes en la nano-partícula, así como su composición y porcentaje atómico en el que se encuentran. Esto es vital para indicar la afinidad con los gases que son objetos de estudio.

La tabla 6 muestra la composición porcentual que se encontró en cada una de las muestras de rGO.

**Tabla 6.** Análisis BET y XPS de las láminas de óxido de grafeno.

Muestra	B.E.T	XPS		
	(m <sup>2</sup> /g)	C% At	O% At	N% At
GO	69	77,33	22,67	-
TrGO600	304	89,85	10,15	-
GO -AM	42	87,26	8,18	4,56
TrGO600 -AM	114	90,17	8,81	1,02
TrGO1000	266	94,82	5,18	

Las láminas como GO, TrGO600 Y TrGO1000 presentan variaciones en cuanto a su contenido de Oxígeno. Recordemos que al oxidarse el grafito integra grupos oxigenados polares a su estructura, como los grupos Epoxi, Hidroxilo, Carboxilos entre otros. Estos y como es de esperarse, incrementa la cantidad de oxígeno que se ha funcionalizado en la estructura del GO y siendo esta muestra la de mayor contenido del mismo. Por otra parte la reducción del

porcentaje de Oxígeno comprueba el estado de oxidación en el que se encuentra la nano partícula, dando a entender que la reducción térmica a 600°C ha removido parcialmente parte de los grupos funcionales conservando un 10% de O en su estructura y catalogándola aún como un elemento Polar; a su vez, el TrGO1000 al ser reducido a una temperatura mucho mayor presenta un 5% de O presente en él, Aunque en estas condiciones se cataloga como una nano partícula apolar en el cual ha perdido todos sus grupos funcionales, este porcentaje remanente indica pequeñas trazas que quedaron funcionalizadas en una estructura gráfica que no se logra recuperar del, generando un reto en la catálisis Metaloceno por una posible contaminación.

En cuanto a las nanopartículas con Aminación reductiva, este análisis permite realizar verificación del éxito que esta modificación ha tenido en el GO Y TrGO600. El porcentaje de grupos nitrogenados que se encontró en el GO-AM y el TrGO600-AM indica que tan eficiente fue la sustitución de algunos grupos funcionales oxigenados por aminas. El porcentaje N encontrado en ambas muestras, es coherente con la cantidad de grupos funcionales que las nano partículas tenían originalmente antes de su modificación por el método de Leuckart siendo excelentes candidatas para trabajos con CO<sub>2</sub>.

### **7.3 ÁREA SUPERFICIAL DE LÁMINAS DE ÓXIDO DE GRAFENO**

El análisis B.E.T, analiza el estado del área superficial de las distintas formas isotrópicas de las láminas de GO. La tabla 6 revela el estado de esta propiedad para las 5 nanopartículas propuestas para el proyecto siendo mayor el TrGO600, seguido del TrGO1000 y a su vez del TrGO600-AM. Estos estados son producto del mismo proceso de reducción térmica al cual fueron sometidos previamente, ya que al ser una reacción térmica espontanea aumentaron

considerablemente su área superficial en el proceso<sup>61</sup>. Es claro notar que en este orden de ideas el TrGO1000 debería ser mayor que su compañera reducida a 600 °C; sin embargo, esta diferencia de 266 a 304 m<sup>2</sup>/g respectivamente, puede ser consecuencia de aquellos grupos funcionales que se conservan en la estructura del TrGO600 generando que el área expuesta por la reducción sea mayor y menos propensa a degradación térmica y cambios en su estructura como es el caso del TrGO1000, que al perder todos sus grupos funcionales, trata de recuperar su estructura gráfitica y en el proceso, se somete a temperaturas superiores. Del mismo modo. La aminación reductiva pudo crear cambios no solo de eliminación y sustitución de grupos funcionales, sino a su vez cambios en la estructura misma del material<sup>62</sup>.(Qu et al. 2016)

En teoría, una nanopartícula es mucho más eficiente si su área superficial es mayor ya que tiene mayor interacción con el medio al que se somete<sup>63</sup> (Gómez et al. 2018). Esta afirmación permite asegurar que un nanocomposito modificado con TrGO600 y TrGO1000 debería tener efectos mayores en los ensayos de permeabilidad y resistencia del material. Considerando estos resultados, junto al hecho de tener una matriz apolar como el polietileno, la primera fase del proyecto establecerá sus bases haciendo un estudio inicial de afinidad con la polaridad de las nano partículas (Polar y apolar) soportado por el análisis de área superficial.

---

<sup>61</sup> BLANCO et al., (2012). Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.059>

<sup>62</sup> QU et al., (2016). Síntesis de óxido de grafeno reducido y aminado químicamente y su influencia en las propiedades eléctricas y mecánicas de nanocompositos a base de caucho natural Tesis Pregrado. UChile

<sup>63</sup> GÓMEZ et al., (2018). Effect Of Thermally Reduced Graphene Oxides Obtained At Different Temperatures On The Barrier And Mechanical Properties Of Polypropylene/Trgo And Polyamide-6/Trgo Nanocomposites. Society of Plastics Engineer

#### 7.4 SÍNTESIS DE POLIETILENO VÍA CATÁLISIS METALOCENO

En la catálisis metalloceno del Polietileno (PE), se evaluó el comportamiento de la reacción y su rendimiento cuando se ajustó la cantidad de moles de Zr que ingresaron al sistema manteniendo una relación MAO/Zr de 3300. Como se puede observar en la Tabla.7 se tuvo en cuenta 3 concentraciones de diferentes de  $7 \times 10^{-7}$ ,  $5 \times 10^{-7}$  y  $3 \times 10^{-7}$  moles de Zr respectivamente; estas variaciones, tiene un efecto significativo en la cantidad obtenida de polímero, así como la velocidad misma de la reacción.

**Tabla 7.** Reproducibilidad de datos de polietileno vía catálisis metalloceno.

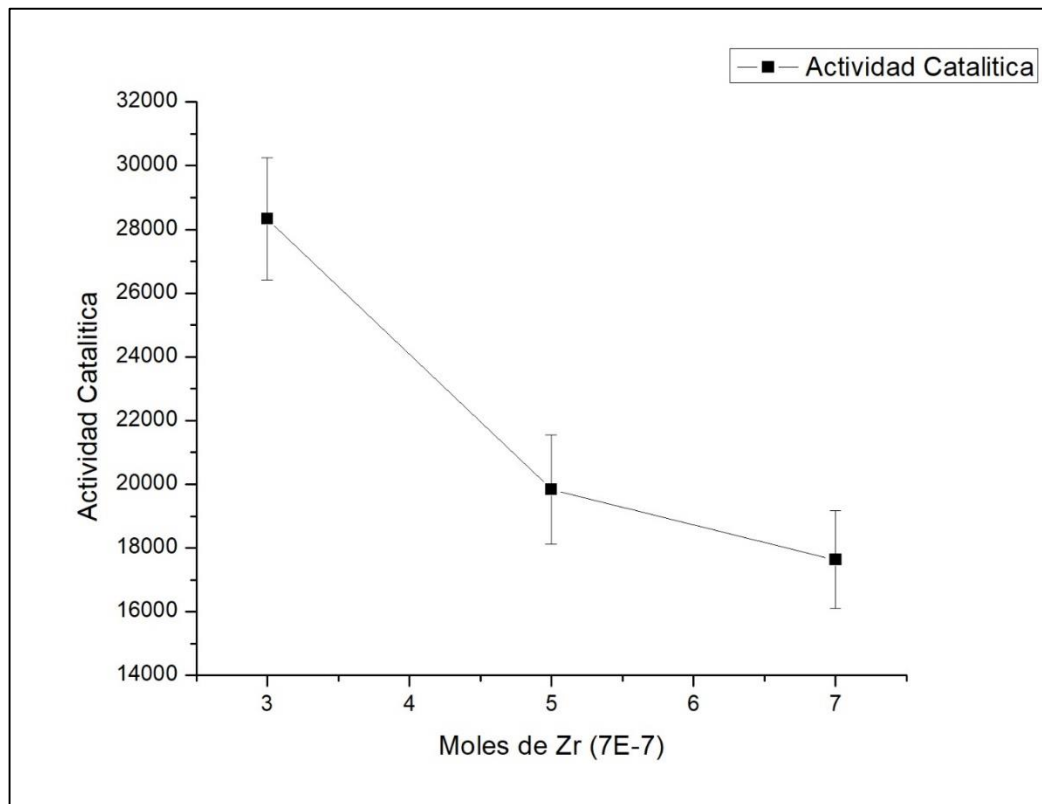
<i>MOLES DE Zr</i>	<i>Gr</i>	<i>Act. Catalítica</i>	<i>Total. Ob gr</i>
7,00E-07	11,42	16600	<b>37,2</b>
7,00E-07	12,06	16900	
7,00E-07	13,72	19400	
5,00E-07	10,28	20400	<b>30,38</b>
5,00E-07	9,2	17900	
5,00E-07	10,9	21200	
3,00E-07	9,65	27600	<b>29,48</b>
3,00E-07	9,38	26900	
3,00E-07	10,45	30500	

Si bien la cantidad es importante para obtener el material suficiente para generar la membrana y los nanocompositos vía mezclado fundido; en este caso específico, la velocidad de la reacción cobra también un factor relevante si se quiere generar un composito in-situ a través

de este método. Teniendo en cuenta que (Vanegas 2009) comprobó en estudios previos que el ingreso de una nanopartícula a un reactor, afecta directamente este parámetro, la intención de analizar la velocidad catalítica de la reacción, según estudios previos puede ser clave para lograr una reacción con TrGO in situ exitosa.

De acuerdo con el gráfico 2, en el cual se evidencia que la actividad catalítica disminuye a medida que aumenta la concentración de moles de Zr, se establece, que el proceso a seguir para generar composites in-situ de PE-MET, es ejecutar únicamente reacciones a una concentración de  $3 \times 10^{-7}$  moles de Zr.

**Gráfico 2.** Actividad Catalítica Síntesis PE vía Catálisis metaloceno según la concentración de moles.



Es preciso recordar, que los grupos funcionales que presentan oxígeno en su estructura en un proceso catalítico resultan nocivos en altas cantidades ya que, en la reacción, los catalizadores se contaminarían dando resultados incluso más desfavorables. Reducido a 1000°C, el GO ha eliminado casi en su totalidad los grupos funcionales de su estructura, esto podría garantizar que la cantidad de O que ingresa sea considerablemente baja.

En ese caso, teóricamente el PE-MET, de  $3 \times 10^{-3}$  moles de Zr junto con el TrGO1000 pueden presentar resultados positivos bajo condiciones que solo alteren la velocidad de reacción.

### **7.5 OBTENCION DE NANOCOMPOSITOS IN- SITU**

Una vez se lograda una reproducibilidad de las reacciones de PE-MET en blanco, se procede a ejecutar las mismas experiencias, insertando pequeñas concentraciones en peso de TrGO1000 al reactor como se explicó en el capítulo anterior. Se mantuvo un control estricto de las condiciones de reactor, así como del manejo de los catalizadores, purificación, remoción de trazas de oxígeno y humedad presentes en la línea y desecado de la nanopartícula en una cámara de vacío a 120° C por 6 horas. Sin embargo, a pesar de los estrictos controles, los resultados no fueron del todo satisfactorios.

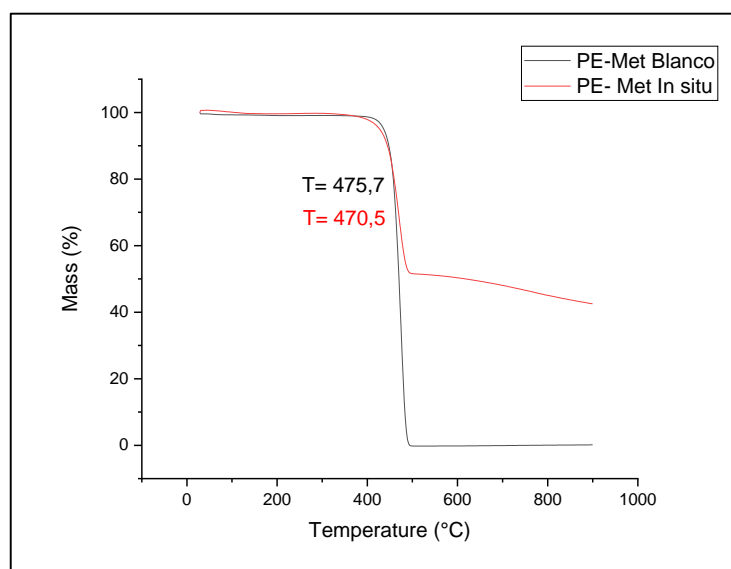
Tras varias experiencias como se puede apreciar en la tabla 8, se observa que los resultados fueron negativos con excepción de una de ellas.

**Tabla 8.** Actividad Catalítica de síntesis de polietileno con TrGO1000 in situ.

MOLES DE Zr	Gr	Act. Catalítica	Total. Ob gr
3,00E-07	0	0	0,1907
	0	0	
	0	0	
	0,1907	545,090653	
	0	0	
	0	0	

En uno de los ensayos se obtuvo a través de una recuperación con metanol y un balance de materia, una carga adicional al peso inicial de la nanopartícula ingresada al reactor por lo que se requirió de un ensayo TGA para comprobar si efectivamente se trataba de una cantidad de PE producido.

**Gráfico 3.** Curvas TGA de muestras PE-MET en blanco VS PE-MET TrGO1000 Obtenidos vía catálisis metaloceno.



El ensayo revela que el PE-MET en blanco se degrada completamente a una temperatura promedio de 475,7° C hasta perder completamente su masa como es de esperarse, este dato concuerda con la curva de degradación que presenta la segunda muestra modificada con la nanopartícula. En ella, el punto de inflexión ocurre a 470,5 °C disminuyendo 5°C por efecto del exceso de material grafitico que presenta la muestra seleccionada (55% de masa residual de TrGO1000); en consecuencia, estos resultados efectivamente identifican la naturaleza del material polimérico obtenido como un PE metaloceno.

**Figura 25.** Catálisis de metaloceno de PE-MET con Nano partícula in-situ.vs Producto recuperado



Esta comprobación hace cuestionar los agentes que intervinieron en el desarrollo de la práctica. Los resultados, aunque no son los esperados, son optimistas en cierto punto, ya que demuestran que efectivamente es posible generar un compuesto in situ vía catálisis metaloceno si se tiene en cuenta todos los parámetros de purga anteriormente mencionados.

Sin embargo, hay que considerar también varios factores externos, tanto de logística, insumos, así como de investigación.

En primer lugar, y como es de esperarse, existe una contaminación del catalizador cuando la nanopartícula ingresa al sistema generando así menos producto. De acuerdo con los resultados de la prueba TGA (Grafico 3), la cantidad de TrGO1000 presente en la muestra obtenida es de un 55% lo cual es excesivamente alta, esto implica que no hay proporcionalidad directa con los productos obtenidos en blanco a pesar de considerar un porcentaje en peso considerablemente bajo de nanopartícula y su efecto contaminante (Aprox 1 al 3% en peso). Esto lleva a concluir, que el porcentaje de nanopartículas debe ser incluso menor de lo considerado, ya que también, los radicales libres de GO pueden estar interactuando con el MAO generando una coordinación en sus estructuras y a su vez disminuyendo la actividad catalítica al dejar por fuera al ion metálico de Zr.

Por otro lado, los catalizadores que se utilizaron en esta experiencia se desactivaron parcialmente por efecto del tiempo y la humedad que se acumuló en la cámara de nitrógeno en relación con la ejecución de otras experiencias del laboratorio. Debido a ello, no es posible descartar del todo, que la cantidad ingresada de nano partícula no haya sido la adecuada o que fuese muy alta, ya que el problema del catalizador afecta directamente la velocidad de reacción así como su eficiencia; de otro modo, haría falta un soporte del catalizador que mitigue el problema que induce la contaminación<sup>64</sup>; desafortunadamente para ejecutar esta hipótesis, la cantidad de reactivo requerido para soportar el catalizador y llevar a cabo este

---

<sup>64</sup> VANEGAS. M (2009). Preparacion de membranas a partir de polipropileno sindiotactico y sus copolimeros sintentizados por catalisis metalocenica y su evaluacion en la separacion de gases. Tesis de Doctorado UChile

procedimiento no fue suficiente por lo que inevitablemente se decidió dejar la experiencia de esta fase hasta este punto.

Como resultado obtuvimos una cantidad producida de 0,4151gr de los cuales 0,1907gr corresponden a PE-MET. Un resultado que, aunque insatisfactorio para el objetivo del proyecto, no descarta la posibilidad de obtener resultados positivos de esta fase para un estudio más riguroso del mismo en un futuro.

## **7.6 OBTENCIÓN DE NANOCOMPOSITOS VIA MEZCLADO FUNDIDO**

Previo a obtener nanocompositos de PE- MET, se realizó una comparación con muestras comerciales de PE de alta y baja densidad (HDPE & LDPE) modificadas con un relleno de TrGO600 y TrGO1000 correspondiente al 0, 1, 3 y 5% en peso para ambas situaciones y se fabricaron membranas con una prensa a 200°C. Aunque estas muestras son sintetizadas industrialmente bajo la Catálisis Ziegler-Natta en donde las longitudes de las cadenas son considerablemente más cortas que las obtenidas en el laboratorio<sup>65</sup> (Shamiri et al. 2014), la cristalinidad del HDPE puede arrojar un patrón de comportamiento frente a pruebas mecánicas y de permeabilidad que permita determinar la afinidad del material con las muestras de TrGO en consideración. Del mismo modo, al compararlo con una matriz amorfa como el LDPE, se evalúa la importancia de tener sistemas iniciales de barrera (Cristalino) y permeables (Amorfo) y los cambios que pueden favorecer y desfavorecer la permeabilidad del gas según el porcentaje de relleno al que se someta.

---

<sup>65</sup> SHAMIRI et al., (2014) - The influence of ziegler-natta and metallocene catalysts on polyolefin structure, properties, and processing ability - DOI:10.3390/MA7075069

### 7.6.1 ENSAYO DE PERMEABILIDAD AL O<sub>2</sub> – HDPE VS LDPE

La teoría de los volúmenes libres sugiere que entre más cristalina sea una matriz, más probabilidades hay de crear una propiedad de barrera, ya que la nanopartícula se acomoda en los intersticios de baja cristalinidad, creando caminos más cada vez más tortuosos y mucho menos permeables<sup>66</sup> (Cui, Kundalwal, and Kumar 2016). Por otro lado, una matriz amorfa al no cristalizarse de una manera ordenada, naturalmente tendrá más espacios vacíos y medios de difusión libres de resistencia que permitan una mayor permeabilidad y solubilidad del gas a través de la membrana.

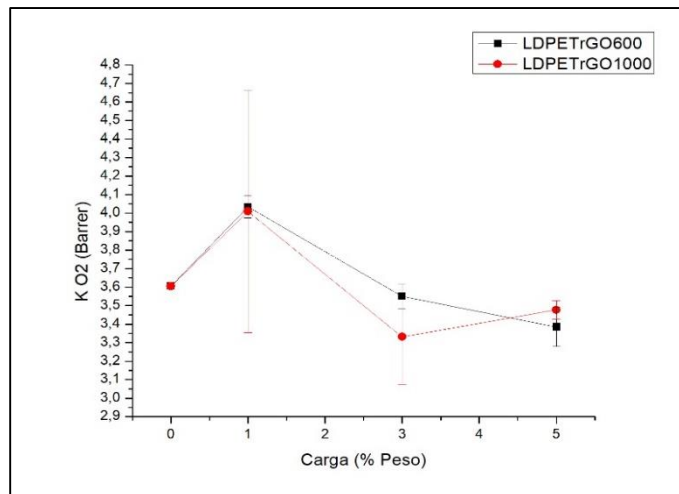
Esta paradoja que enfrenta un PE-MET teóricamente cristalino, puede corregirse gracias a que los argumentos anteriores son verídicos hasta cierto punto si se tiene en cuenta los cambios que puedan ocurrir en los dominios cristalinos. Para empezar, como se puede ver en el grafico 4.1, las muestras de LDPE modificada con TrGO600 Y TrGO1000 no presentan un comportamiento inusualmente diferente uno del otro. Esta tendencia casi pareja, confirma que la nanopartícula se acomoda en los volúmenes libres reduciendo su permeabilidad para concentraciones superiores al 1%, sin embargo, la polaridad del relleno si tiene una pequeña influencia en la organización de las láminas de GO. La reducción de la permeabilidad a altas concentraciones de TrGO600 indica una mayor aglomeración con menor dispersión de nanopartículas que ocupan los volúmenes libres en la matriz por la interacción que existe entre nanopartículas; de este modo, se generan trayectorias que para el gas le resultan menos

---

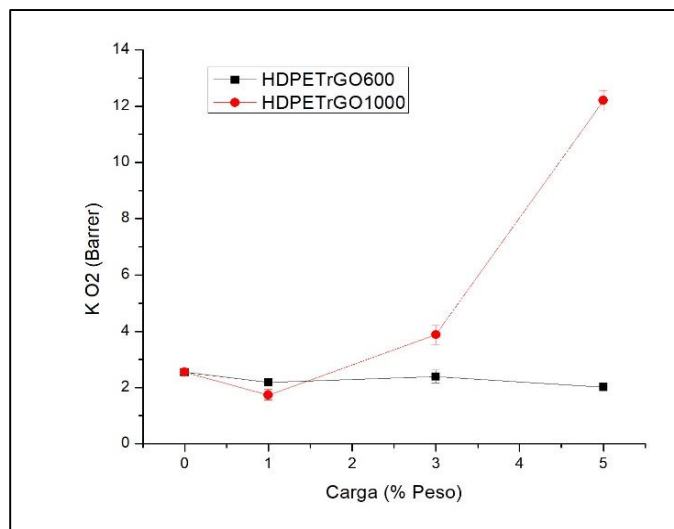
<sup>66</sup> REYES P (2017) Estudio De La Permeabilidad En Nanocompositos Obtenidos A Partir De Grafeno Y Poliamida. Tesis de Pregrado  
CUI, KUNDALWAL, y KUMAR 2016. Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites. elsevier

permeables y más tortuosos de seguir. Por otro lado, los leves cambios en la permeabilidad con la modificación de TrGO1000 puede ser indicio de una uniformidad de dispersión a través de la matriz; el incremento, así como la disminución de Oxígeno permeado, puede atribuirse a que con los cambios de concentración de TrGO1000 pueden inducirse pequeñas recristalizaciones que puedan tanto favorecer como desfavorecer la permeabilidad en una membrana con una estructura interna tan desordenada.

**Gráfico 4.** Tendencia de permeabilidad de O<sub>2</sub> en membranas poliméricas comerciales de LDPE Y HDPE con TrGO1000 y TrGO600.



[1]



[2]

**Tabla 9.** Resultados de permeabilidad al O<sub>2</sub> de LDPE y HDPE.

<b>LDPE TrGO1000</b>				<b>HPDE TrGO1000</b>			
<b>%</b>	<b>k [Barrers]</b>	<b>±</b>	<b>Variación</b>	<b>%</b>	<b>k [Barrers]</b>	<b>±</b>	<b>Variación</b>
0	3,60552512	0,0203794	0%	0	2,55028423	0,04856738	0%
1	4,00825621	0,6545912	11%	1	1,73979558	0,18403115	-32%
3	3,3315668	0,2574622	-8%	3	3,8793554	0,33687116	52%
5	3,47689165	0,0504052	-4%	5	12,2051067	0,36184956	379%
<b>LDPE TrGO600</b>				<b>HPDE TrGO600</b>			
<b>%</b>	<b>k [Barrers]</b>	<b>±</b>	<b>Variación</b>	<b>%</b>	<b>k [Barrers]</b>	<b>±</b>	<b>Variación</b>
0	3,60552512	0,0203794	0%	0	2,55028423	0,04856738	0%
1	4,03451921	0,060079	12%	1	2,1832945	0,12182155	-14%
3	3,55005173	0,0674603	-2%	3	2,39264471	0,22706697	-6%
5	3,38492412	0,104837	-6%	5	2,01582462	0,09379483	-21%

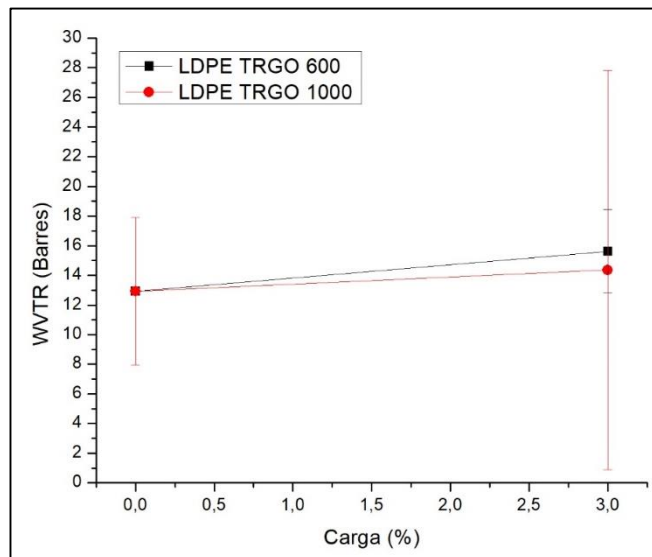
Sin embargo, estas variaciones en la cristalización del polímero resultan mucho más relevantes en el estudio del HDPE al observarse alteraciones más radicales (Grafico 4.2). Si bien los efectos del relleno polar como el TrGO600 no parecen tener un efecto en la cristalinidad de la matriz, el TrGO1000 tiene un cambio sorprendente. En la práctica, el HDPE incremento su permeabilidad con modificaciones de relleno superiores al 1% y demostrando cambios cada vez más superiores al aumentar la concentración en peso del mismo al 3 y 5%. Esto es posible ya que la nanopartícula puede ocupar los volúmenes libres de un polímero cristalino hasta cierto punto. En ese caso, a medida que aumenta la cantidad de relleno en el polímero hasta el punto de sobresaturar los espacios vacíos, se genera un cambio físico interno en el dominio cristalino del material, induciendo deformaciones amorfas alrededor de la nanopartícula con más espacios y trayectos libres que favorecen la permeabilidad del

gas a través de la membrana<sup>67</sup> Adicional a este hecho, al organizarse de manera uniforme por toda la matriz y sin que las láminas tengan ninguna interacción entre ellas, así como la ausencia de una organización horizontal de las mismas (a diferencia de aquellos composites generados por solución), este relleno impide que el sistema se cristalice adecuadamente favoreciendo por ende los cambios internos en la matriz del polímero.

### 7.6.2 ENSAYO DE PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA HDPE VS LDPE

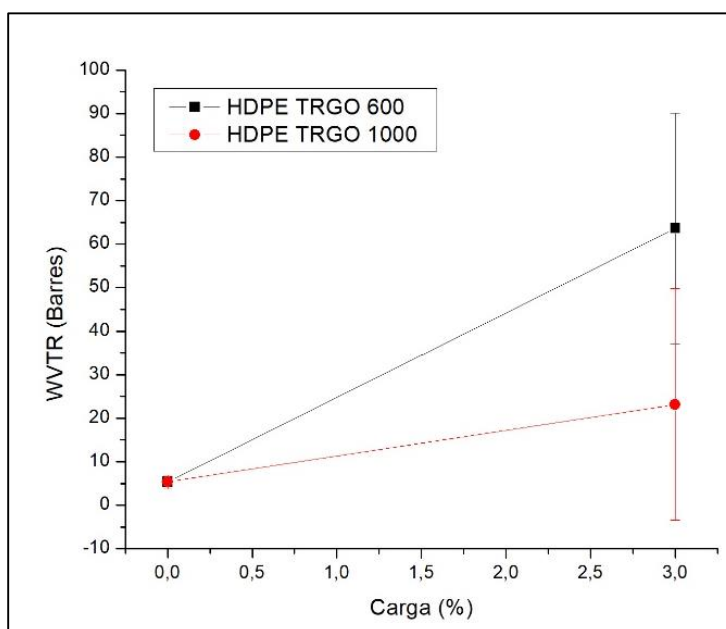
Bajo el método del vaso seco, se estimó la permeabilidad al vapor de agua de las membranas de HDPE y LDPE. Se comparó el comportamiento de membranas en blanco con la membrana modificada al 3% escogida así por ser el resultado más representativo y equilibrado de las pruebas con oxígeno.

**Gráfico 5.** Tendencia de permeabilidad de Vapor de Agua en membranas poliméricas comerciales de LDPE Y HDPE con TrGO1000 Y TrGO600.



[1]

<sup>67</sup> (CUI, KUNDALWAL, Y KUMAR 2016) Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites. elsevier



[2]

**Tabla 10.** Resultados de permeabilidad Vapor de Agua de LDPE Y HDPE.

LDPE TrGO600			HDPE TrGO600		
% Carga	Permeabilidad [Barrer]	Des. Estándar	% Carga	Permeabilidad [Barrer]	Des. Estándar
0	12,927	4,987	0	5,3278	1,6146
3	15,622	2,803	3	63,655	26,48

LDPE TrGO1000			HDPE TrGO1000		
% Carga	Permeabilidad [Barrer]	Des. Estándar	% Carga	Permeabilidad [Barrer]	Des. Estándar
0	12,927	4,987	0	5,3278	1,6146
3	14,352	13,464	3	23,119	26,655

En el caso del LDPE, existe una pequeña preferencia a permear el vapor de agua con TrGO600 a pesar de no ser muy significativa, como se pudo comprobar en las pruebas de permeabilidad al oxígeno, existe un efecto de barrera con la modificación al 3%. Sin embargo, la polaridad del relleno tiene un efecto positivo en la matriz polimérica debido a que esta clase de relleno por si solo es hidrofílico, lo que le permite una mayor interacción con el medio en cuestión.

En coherencia, los resultados del HDPE lo confirman. La permeabilidad en este caso, no solo comprueba que existe recristalización de la matriz con esta nanopartícula a pesar de su baja dispersión, sino que además queda en evidencia el efecto de interacción y atracción entre la polaridad del agua con la del relleno permitiendo la permeabilidad ya sea por difusión o solución. Por otro lado, el TrGO1000 en ambos casos no influye en gran manera como es de esperarse. A pesar de permitir permeabilidad por la recristalización HDPE influenciado por el Pentóxido de fosforo del vaso, su efecto hidrofóbico, influye en parte a que el efecto de barrera se genere por fuerzas de repulsión y que por tal motivo sea casi nulo en sistemas amorfos como el LDPE<sup>68</sup>. (Romero 2015)

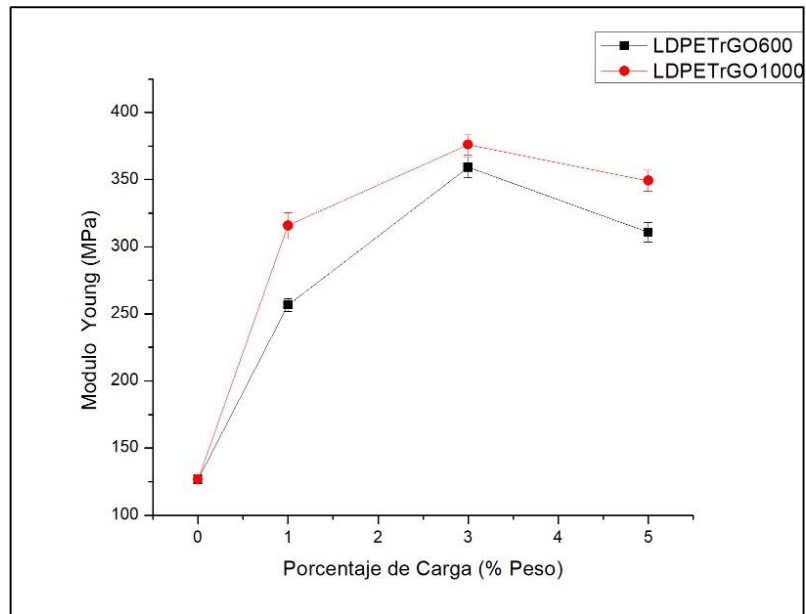
### **7.6.3 ENSAYOS MECÁNICOS – PRUEBA DE TRACCIÓN HDPE VS LDPE**

Se determinó el módulo de Young de unas probetas de nanocompositos de LDPE y HDPE en todas las concentraciones generadas (0%, 1%, 3% y 5%) con un equipo de tracción. El grafico 6 muestra el comportamiento del LDPE a someterse a esfuerzos mecánicos.

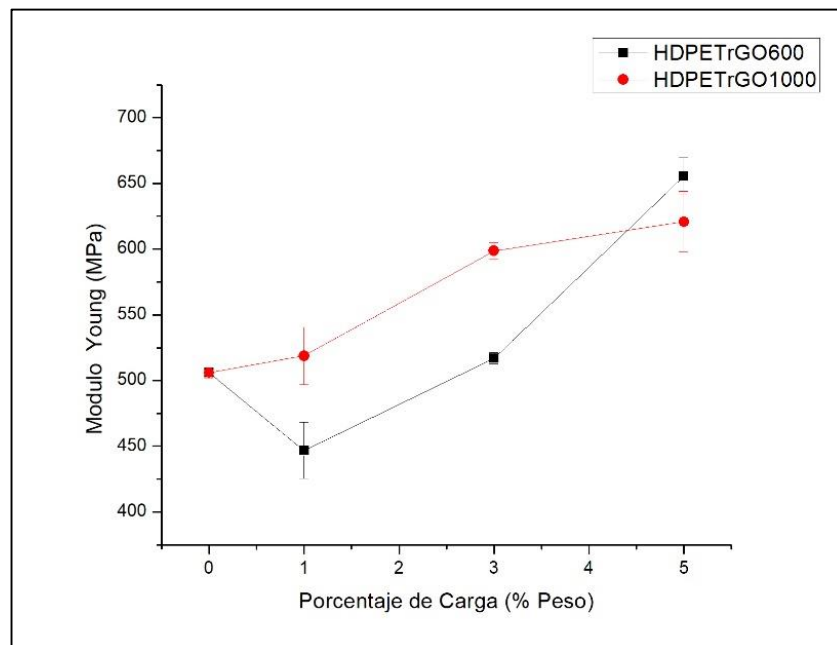
---

<sup>68</sup>ROMERO, (2015) Síntesis de grafeno derivado químicamente mediante la reducción química de óxido de grafeno – Tesis de Maestría. IPCYT

**Gráfico 6.** Módulo de Elasticidad de LDPE con TrGO<sub>1000</sub> y TrGO<sub>600</sub>.



**Gráfico 7.** Módulo de Elasticidad de HDPE con TrGO<sub>1000</sub> y TrGO<sub>600</sub>.



**Tabla 11.** Resultados módulo de Young de LDPE Y HDPE

<b>LDPE TrGO1000</b>			
<b>% Carga</b>	<b>Modulo Young MPa</b>	<b>±</b>	<b>Var. %</b>
0	126,65507	0,849285451	0%
1	315,75601	9,760105784	149%
3	375,97855	7,490469954	197%
5	349,17749	7,874425186	176%
<b>LDPE TrGO600</b>			
<b>% Carga</b>	<b>Modulo Young MPa</b>	<b>±</b>	<b>Var. %</b>
0	126,65507	0,849285451	0%
1	256,62079	4,807935227	103%
3	359,16389	7,5444405	184%
5	310,86945	7,349110208	145%
<b>HDPE TrGO1000</b>			
<b>% Carga</b>	<b>Modulo Young MPa</b>	<b>±</b>	<b>Var. %</b>
0	505,92308	3,840893965	0%
1	518,70727	21,77470027	3%
3	598,66588	6,015326965	18%
5	620,8641	23,22751	23%

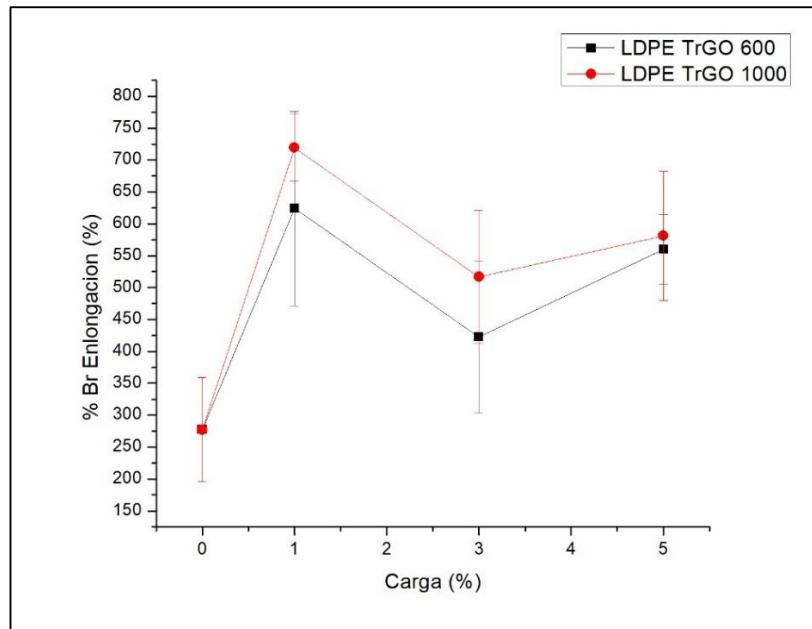
<b>HDPE TrGO600</b>			
<b>% Carga</b>	<b>Modulo Young MPa</b>	<b>±</b>	<b>Var. %</b>
0	505,92308	3,840893965	0%
1	446,73038	21,37586177	-12%
3	516,93956	4,33749	2%
5	655,44056	14,22920516	30%

A diferencia de HDPE, el LDPE se conoce por su alto grado de ramificaciones en su estructura molecular convirtiéndolo en un polímero más versátil. Aunque su resistencia en comparación es menor, puede adaptarse mejor a las modificaciones en la matriz. Si bien, el grado de dispersión en este caso, parece no afectar en gran medida el comportamiento del esfuerzo-deformación del nanocomposito de baja densidad, las interacciones entre nanopartículas pueden considerarse relevantes para TrGO600 ya que la transferencia de esfuerzos un poco más efectiva para el relleno de TrGO1000. Del mismo modo, la naturaleza misma del polímero, es vital para determinar la compatibilidad el TrGO600. En estudios posteriores, se ha demostrado que las propiedades mecánicas pueden mejorar con esta nanopartícula cuando interactúa con matrices poliméricas de naturaleza polar; en este caso en particular, el TrGO600 siendo un elemento polar inmerso en un medio apolar, tiene muy poca interacción con la matriz de Polietileno lo que puede traducirse a que este tipo de soporte en estas condiciones de resistencia del material, no resulte tan efectivo como se esperaba.

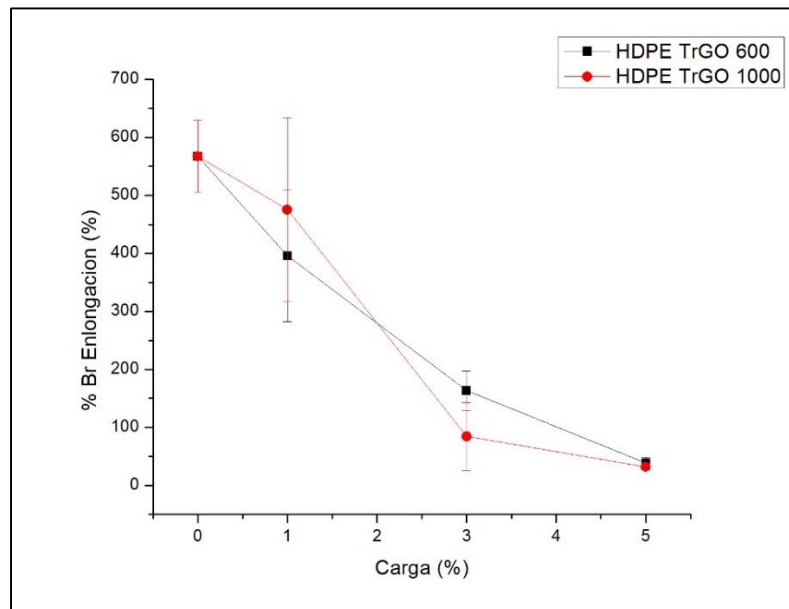
Este mismo relleno en el HDPE tiene efectos adversos, una pequeña modificación implicó una reducción considerable en la resistencia del material. La aglomeración del TrGO600 puede generar puntos de estrés donde los esfuerzos recibidos no se transfieren al relleno; en consecuencia, la tensión distribuye por zonas de baja dispersión donde se inducen fracturas prematuras. Por otro lado, la necesidad que requiere este material cantidades superiores de relleno polar para lograr resultados positivos, deja en evidencia la poca interacción que el TrGO600 tiene con la matriz y por ende la incompatibilidad que presentan ambos componentes.

En el caso de los nanocompositos con TrGO1000, ocurren variaciones que se deben mucho más a la dispersión de la nanopartícula cuando se modificó la matriz. Para la primera carga el incremento en el módulo es bajo, pero descarta cualquier interacción entre nano partículas al igual que ocurre con el LDPE. Esto garantiza que efectivamente hay transferencia de esfuerzos al relleno, por lo que la homogeneidad bajo estas condiciones puede llegar a ser alta ocupando de este modo los volúmenes libres existentes en la matriz. Hay que tener en cuenta que a medida que se satura la matriz con la carga, puede llegar a un límite en el que el material resista la tensión, pero se fracture con facilidad con un bajo porcentaje de elongación (Gráfico 9). Este comportamiento es propio la naturaleza misma del nanocomposito quien posee una matriz con pocas ramificaciones en su estructura molecular, así como la cristalinidad del polímero como es el caso del HDPE.

**Gráfico 8.** Elongación a punto de Ruptura de LDPE con TrGO<sub>1000</sub> y TrGO<sub>600</sub>



**Gráfico 9.** Elongación a punto de Ruptura de HDPE con TrGO1000 y TrGO600



**Tabla 12.** Elongación a la ruptura de LDPE Y HDPE.

<b>% Br Elongación</b>				
<b>%</b>	<b>LDPE TrGO600</b>	<b>±</b>	<b>LDPE TrGO1000</b>	<b>±</b>
	<b>%</b>		<b>%</b>	
0	277,5	81,2873	277,5	81,2873
1	624,02	152,54	719,36	52,2185
3	422,48	119,66	516,84	104,2641
5	559,96	55,03	581,24	101,3053
<b>% Br Elongación</b>				
<b>%</b>	<b>HDPE TrGO600 %</b>	<b>±</b>	<b>HDPE TrGO1000 %</b>	<b>±</b>
0	567,36	62,0706	567,36	62,0706
1	395,8	113,6564	475,24	158,17
3	163,48	34,1431	84,34	58,2866
5	38,5	9,3374	31,82	4,969

### **7.7 ENSAYO DE PERMEABILIDAD O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> Y H<sub>2</sub>S DE NANOCOMPOSITOS DE POLIETILENO METALOCENO**

Los resultados preliminares demostraron claramente la incompatibilidad que tiene el PE con los rellenos polares. Esta conclusión descarta completamente otro tipo de relleno de naturaleza polar como el GO, GO-AM, TrGO600-AM y TrGO600 para su uso, por lo que la única viabilidad que se tiene para generar un compuesto con PE-MET que sea altamente

compatible, es un relleno de TrGO1000. Sin embargo, aunque la dependencia de la polaridad representaba un factor clave de selectividad, las comparaciones entre la matriz cristalina del HDPE y la matriz amorfa del LDPE, arrojan resultados optimistas. Se descarta completamente la baja permeabilidad del gas gracias a que, con la incorporación de ciertos porcentajes de relleno, la matriz sufre un proceso de recristalización. Este efecto da lugar a medios de difusión en el interior del nanocomposito, lo que lleva a depender tanto de la afinidad de la nanopartícula con la matriz, como de la naturaleza selectiva del polímero.

En base en esta premisa, se ejecutó el mismo proceso para determinar la permeabilidad al O<sub>2</sub>. Adicional a esto, como lo expresa (Ali et al. 2019) las permeabilidades de ciertos gases dependen del tamaño de molécula teniendo un orden incremental uno respecto a otros siendo independiente de la matriz. Estas relaciones entre tamaños, junto con las cuantificaciones bibliográficas de selectividad del polímero<sup>69</sup> (Scholes, Kentish, and Geoff 2013), permiten predecir el comportamiento de la permeabilidad de la membrana composita con gases como el CO<sub>2</sub> Y H<sub>2</sub>S en ausencia de un método de medición directa dando resultados teóricos muy aproximados (Tabla 13).

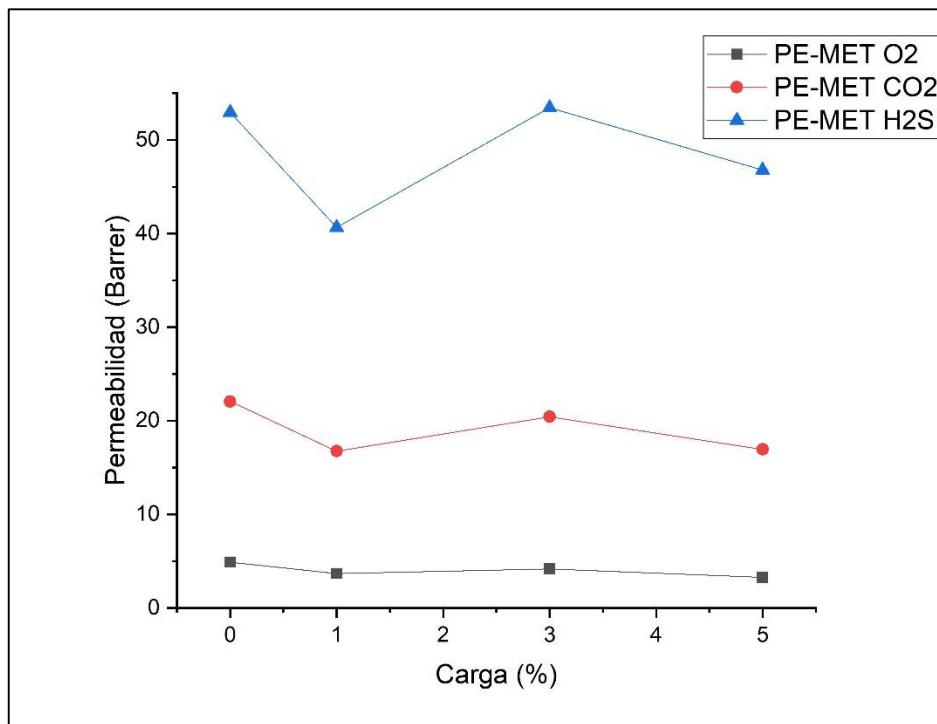
**Tabla 13.** Resultados y estimaciones de Permeabilidad de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> Y H<sub>2</sub>S del PE-MET y HDPE.

Carga	HDPE			PE-MET		
	Barrer	Barrer	Barrer	Barrer	Barrer	Barrer
	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
0	2,5503	11,4763	27,5431	4,9026	22,0616	52,9478

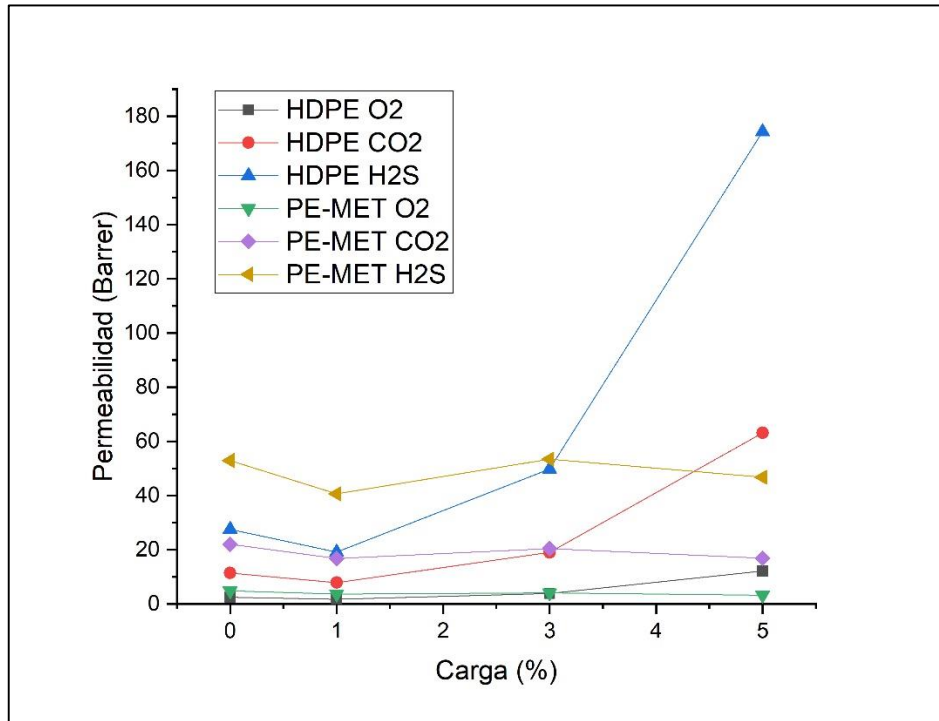
<sup>69</sup> SCHOLES, KENTISH, & GEOFF, (2013). Separation & Purification Reviews Effects of Minor Components in Carbon Dioxide Capture Using Polymeric Gas Separation Membranes

1	1,7398	7,9074	19,1675	3,6891	16,7672	40,6436
3	3,8794	19,0282	49,7779	4,1661	20,4347	53,4573
5	12,2051	63,1614	174,325	3,2755	16,9508	46,7842

**Gráfico 10.** Tendencia de permeabilidad de O2, CO2 Y H2S en PE-MET.



**Gráfico 11.** Comparación de permeabilidades en PE-MET vs HDPE.



El gráfico 10, muestra los resultados obtenidos de permeabilidad al oxígeno del polímero obtenido en laboratorio y las estimaciones calculadas de permeabilidad del CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S. A diferencia de los resultados que se obtuvieron de las muestras comerciales de alta densidad, por sí solas las muestras en blanco de las membranas obtenidas en laboratorio con PE vía catálisis metaloceno, poseen una permeabilidad mucho mayor que las muestras Ziegler Natta. Estos resultados, dejan en evidencia que los volúmenes libres que posee este polímero son muchos más grandes, por lo que la difusión del gas va a ser incluso mayor.

Al compararlo directamente con el HDPE (Gráfico 11), el comportamiento entre ambas muestras muestra cierta similitud en el patrón de tendencia siendo el PE-MET claramente superior. Las cadenas poliméricas obtenidas con catalizadores metaloceno son más largas

que las Ziegler-Natta por lo que este puede ser un factor que influya en que los tamaños de los volúmenes libres existentes entre ambos procesos de catálisis e incluso en sistemas con un grado de cristalinidad menor. Esto puede explicar el motivo por lo que los polímeros de tipo metalloceno por efecto de su alta difusión, sean tan poco deseados en la industria de los embalajes convirtiéndolo así, en una oportunidad para la industria del gas<sup>70</sup> (Shamiri et al. 2014)

Esta conclusión permite entender el efecto inicial de barrera que se produce en las 2 primeras concentraciones. Como se mencionó en las comparaciones iniciales, espacios más grandes requieren de más relleno para generar recristalizaciones, lo que se traduce a que el porcentaje de TrGO1000 requerido deber ser mayor para que las muestras puedan romper la propiedad de barrera existente. Sin embargo, también se observa que la permeabilidad no disminuye radicalmente, sino se mantiene en variaciones equilibradas de incremento y descenso, mostrando un cambio gradual en la estructura interna del polímero conforme aumenta poco a poco el porcentaje de óxido de grafeno inducido. Este equilibrio es relevante ya que para controlar la cantidad de gas que se pueda permear y dependiendo de la naturaleza de los gases también, no se puede permitir tampoco medios que sean en extremo de alta difusión; de otra forma, no sería posible filtrar ciertos tipos de gases con respecto a otros, ni mantener un control adecuado sobre cada uno de ellos. Un claro ejemplo de este argumento, converge al 3% de relleno de ambos tipos de PE de alta densidad. La inversión del patrón en ese punto en específico, muestra la ruptura del equilibrio del HDPE por lo que al 5% al permitir

---

<sup>70</sup> SHAMIRI et al., (2014) - The influence of ziegler-natta and metallocene catalysts on polyolefin structure, properties, and processing ability - doi:10.3390/ma7075069

abruptamente una alta difusión, no refleja necesariamente ser un sistema óptimo que pueda usarse en un sistema de membranas. En otras palabras, la selectividad del gas a estas condiciones físicas pasa a ser irrelevante al permitir la permeabilidad de otros gases indiscriminadamente (grafico 11).

Por último y para recalcar, la determinación de la permeabilidad del CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S se puede cuantificar de acuerdo a los registros bibliográficos en los que se ha estudiado la selectividad de varios polímeros. Las relaciones gas/gas que el oxígeno mantiene con otras especies químicas en membranas de polietileno, permiten proyectar resultados aproximados con una validez soportada con fundamentos científicos. Los datos obtenidos concuerdan con las investigaciones de (Ali et al. 2019), en el cual sugieren que si un gas es permeable, independientemente de los efectos inducidos por la matriz o el relleno, otro tipo de gases con un menor tamaño molecular, va a ser incluso más permeable siendo en este caso O<sub>2</sub> < CO<sub>2</sub> < H<sub>2</sub>S<sup>71</sup>, por lo que con el equilibrio entre la permeabilidad y la propiedad de barrera del PE-MET y con un control adecuado del porcentaje en peso de TrGO1000, se puede establecer un filtro selectivo diseñado y ajustado a las necesidades que se requieran.

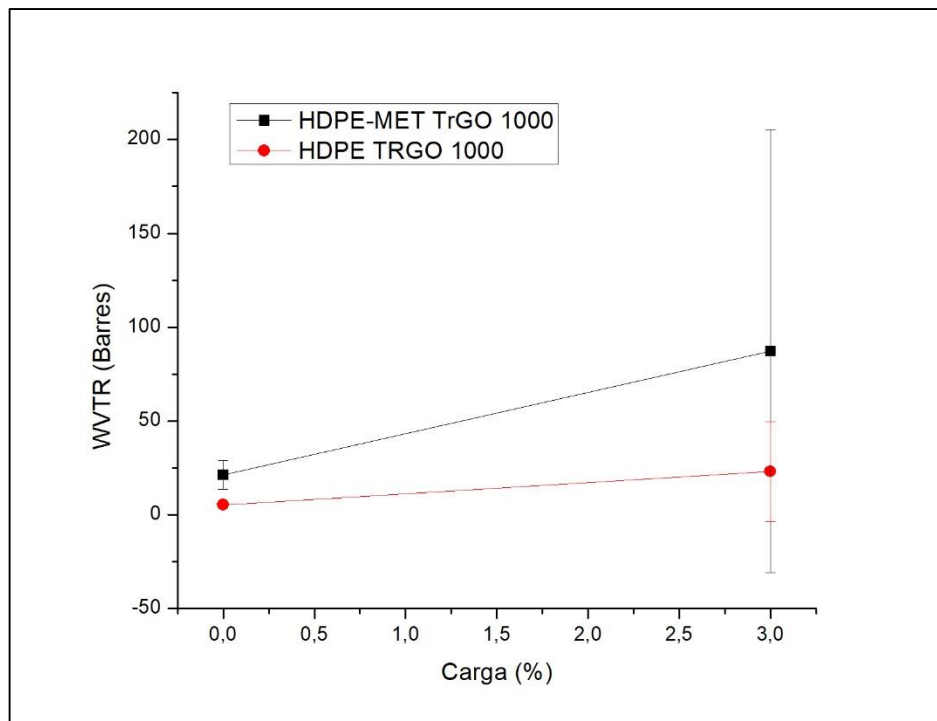
---

<sup>71</sup> ALI et al., (2019) Graphene-based membranes for co<sub>2</sub> separation.  
CAMPBELL, j., m., technical assistance for the design, operation, y maintenance of gas plants, Cap. 7, Campbell Petroleum Series, Norman, Oklahoma

## 7.8 ENSAYO DE PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA DE NANOCOMPOSITOS DE POLIETILENO METALOCENO

Para controlar la cantidad de gas que puede pasar junto con otros gases, para este caso específico es conveniente tener una propiedad de barrera que impida el paso del vapor del agua. El relleno hidrofóbico es pieza clave para lograr este fin ya que la repulsión de flujos de vapor de agua estimula la barrera permitiendo que otro tipo de gases permeen la membrana.

**Gráfico 12.** Permeabilidad de Vapor de agua del PE-MET y HDPE.



No obstante, el análisis del PE- MET arrojó resultados de permeabilidad al vapor de agua considerablemente inusuales. De acuerdo al estudio previo con HDPE, el relleno hidrofóbico desarrolló una propiedad de barrera en la matriz evitando de este modo, que el agua permee

la membrana. En este caso, sin embargo, la permeabilidad de PE-MET es significativamente mayor en comparación con la muestra comercial, este efecto es posiblemente favorecido por la organización de las cadenas poliméricas que, al igual que ocurre con la permeabilidad al O<sub>2</sub>, mantienen volúmenes libres de mayor tamaño y permitiendo así un flujo más alto del elemento gaseoso.

En el gráfico 12, se puede observar que a pesar que la permeabilidad no difiere en gran medida cuando la matriz no se ha modificado, si altera el patrón de permeabilidad conforme aumenta la concentración del TrGO1000. Por otra parte, no se puede ignorar el hecho de que el PE- MET se recristaliza en pequeñas porciones, impidiendo predecir si estos cambios van a favorecer o restringir el paso del gas por difusión. Para ejemplificar esta hipótesis, recordemos que este método compiló un promedio de varias muestras modificadas que, si bien revelan una alta difusión de vapor de agua, realmente refleja la volatilidad de los cambios en la matriz.

**Tabla 14.** Resultados de Permeabilidad de Vapor de agua del PE-MET y HDPE.

<b>PE- MET TrGO1000</b>		
<b>% CARGA</b>	<b>PERMEABILIDAD [BARRER]</b>	<b>±</b>
0	21,25922806	7,774654484
3	87,29245828	117,9393961

<b>HDPE TrGO1000</b>		
<b>% CARGA</b>	<b>PERMEABILIDAD [BARRER]</b>	<b>±</b>
0	5,32776837	1,614557633
3	23,1194802	26,65472423

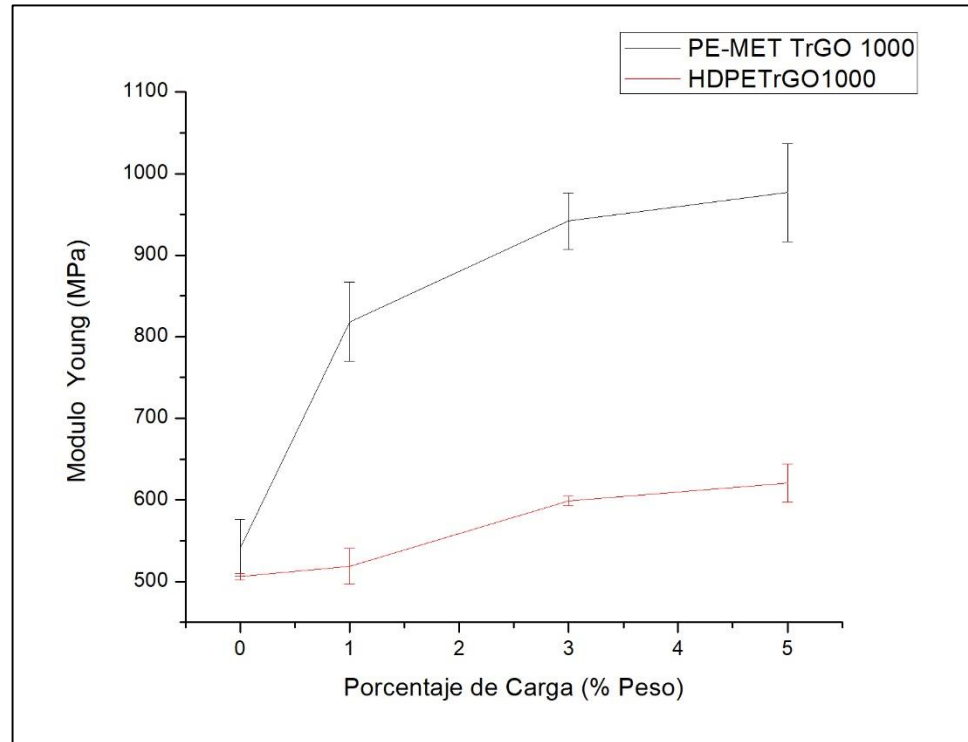
La tabla 14 denota una desviación estándar superior a la permitida. Aunque esto puede ser producto de un error proveniente del mismo método de medición de permeabilidad, también puede reflejar que al 3% de relleno se encuentra el umbral de modificación que rompe la propiedad de barrera por lo que menores concentraciones de relleno deben ser considerados para evitar cambios abruptos en la matriz que permita difusiones altas de vapor de agua con otros gases; de este modo, se podría prevenir subproductos acidas de reacciones con el CO<sub>2</sub> y/o H<sub>2</sub>S.

### **7.9 ENSAYOS MECANICOS – PRUEBA DE TRACCION DE NANOCOMPOSITOS DE POLIETILENO METALOCENO**

Las pruebas de resistencia mecánica, arrojaron resultados favorables al someterse a esfuerzo-deformación. En el grafico 13, al comparar el comportamiento de ambos tipos de polietileno de alta densidad, deja en evidencia una mayor resistencia del PE-MET ante esfuerzos de tensión-deformación en comparación a la muestra comercial. Si bien, el comportamiento inicial de los módulos concuerda al mantenerse en un rango aproximado (Confirmando la naturaleza del polímero), el incremento de relleno en la estructura del PE.MET tiene mayor

afinidad, acomodándose de forma más uniforme en toda la matriz, y permitiendo así que la transferencia de esfuerzos al relleno sea más efectiva que para caso del HDPE.

**Gráfico 13.** Módulo de Young para PE-MET vs HDPE.



Estos resultados son de esperarse, ya que longitudes más largas de cadena en su estructura, dan una mayor interacción entre moléculas y por ende un incremento en la resistencia mecánica<sup>72</sup>. Recordemos que los polietilenos metaloceno difieren principalmente en esta característica con respecto al Polietileno Ziegler Natta por lo que estos resultados comprueban dicho argumento. Adicional a ello, este nanocomposito presentó altos incrementos en el módulo de Young conforme aumentaban las cargas del TrGO1000 y por

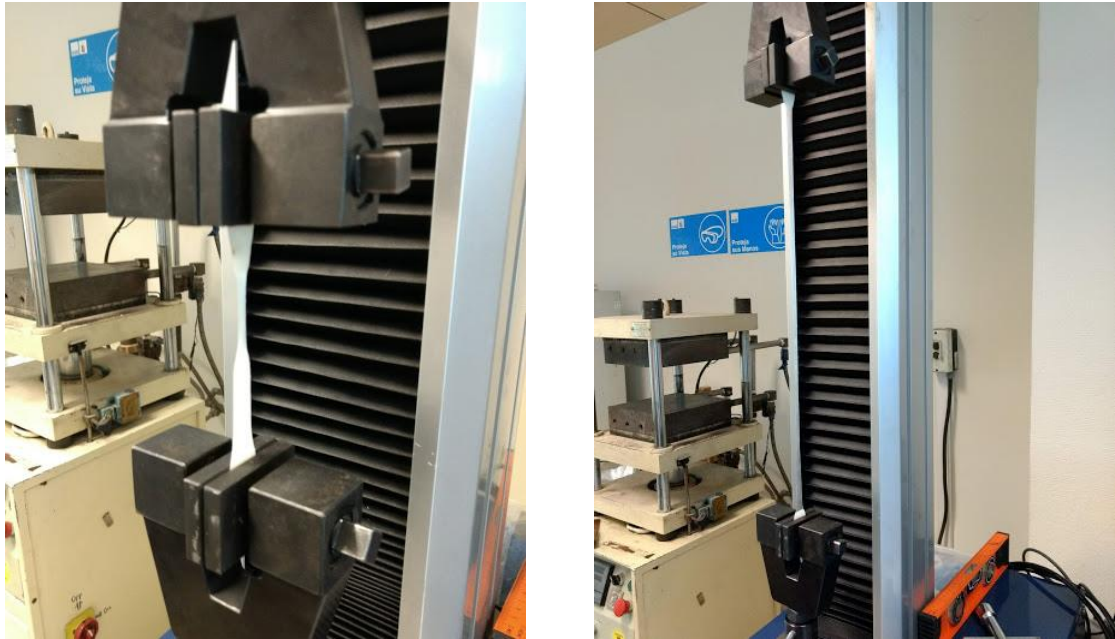
<sup>72</sup> SHAMIRI et al., (2014) - The influence of ziegler-natta and metallocene catalysts on polyolefin structure, properties, and processing ability - DOI:10.3390/MA7075069

consiguiente, aumentando el porcentaje de resistencia del material (Tabla 15 ); este efecto se produjo sin inducirse fracturas o fisuras que comprometieran la integridad del PE-MET siendo muy favorable si se quiere desarrollar un material con una vida útil bastante amplia que se ajuste a los requerimientos la industria y que genere menos costos de mantenimiento. (Figura 26).

**Tabla 15.** Resultados ensayos de Tracción PE-MET.

<b>HDPE- MET TrGO1000</b>			
<b>% Carga</b>	<b>Modulo Young MPa</b>	<b>±</b>	<b>Var. %</b>
0	541,2	35,14	0%
1	818,3	48,62	51%
3	941,8	34,48	74%
5	977	60,1	81%

**Figura 26.** Comportamiento de PE-MET ante esfuerzos de tracción.



En resumen, sin una tendencia a punto de ruptura prematuro, y teniendo en cuenta que el polímero presenta un equilibrio en la difusión al gas, altos módulos de Young y cambios graduales en la cristalinidad, el PE-MET puede catalogarse con cualidades únicas, factibles para la evaluación y desarrollo de membranas como primera base en la investigación. Esto, con el objetivo de se pueda desarrollar más adelante, co-polímeros sintetizados bajo este mismo método, que impulsen la creación de materiales con mejores propiedades tanto físicas como químicas y que se apliquen al tratamiento del gas natural.

## **7.10 PREPARACION DE NANOCOMPOSITOS DE POLIAMIDA**

### **NYLON - 6**

Los efectos de una matriz apolar con un relleno polar como TrGO600, dan a conocer la incompatibilidad de la muestra con el PE y su incapacidad de funcionalizarse con él. Como ya se comprobó en resultados previos, se presentan aglomeraciones entre nanopartículas por efecto de sus grupos polares que se atraen entre sí, arrojando resultados desfavorables tanto en permeabilidad como en resistencia mecánica. Estos resultados, descartan no solo el uso de TrGO600, sino también cualquier tipo de nanopartícula de naturaleza polar como el GO, TrGO600-AM y el GO-AM con el PE

Sin embargo, la polaridad representa un papel importante en la captación de cualquier gas y en este caso específico del CO<sub>2</sub>. Como se mencionó en (Irani, Tavasoli, and Vahidi 2018) una nanopartícula a la que se le ha modificado parte de sus grupos funcionales por grupos amino, han presentado mejores propiedades para captación de CO<sub>2</sub> no solo por ser un compuesto polar, sino también, por efecto de la alta compatibilidad del medio al que fue expuesto.

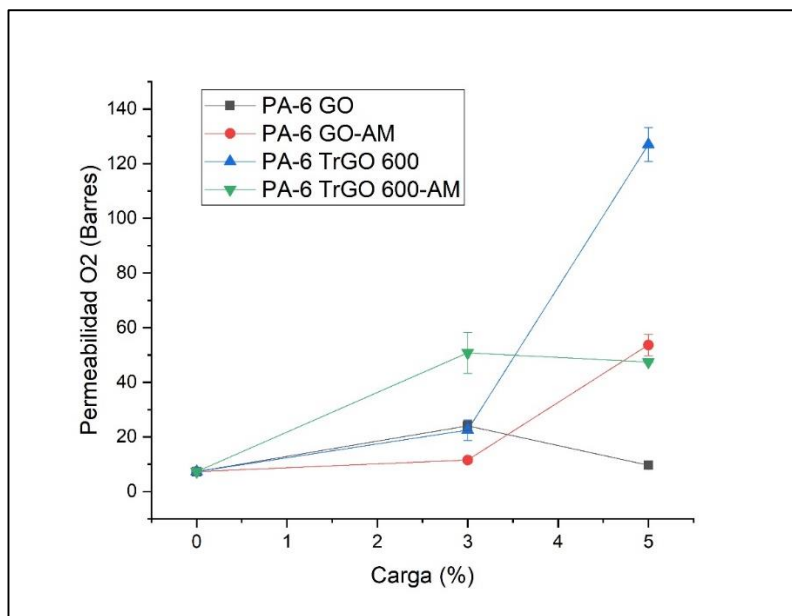
Una solución práctica para estudiar las propiedades de las nanopartículas polares restantes, es usar una matriz que posea cualidades a fines. La poliamida, es un polímero que se ha considerado en el desarrollo de membranas y como tal, puede cumplir ese propósito, ya que al ser un polímero polar puede tener una mayor interacción con las nanopartículas polares creando puentes de Hidrogeno que mejoren tanto las propiedades de resistencia mecánica, así como la resistencia térmica.

Por consiguiente, la siguiente fase del proyecto, evaluará los resultados obtenidos de permeabilidad y resistencia de un nanocomposito de **POLIAMIDA NYLON 6 (PA-6)** de procedencia comercial, de modo tal, que se pueda verificar los efectos de la polaridad sobre el gas, por efecto de una nanopartícula dispersa en un medio polar compatible.

#### **7.11 ENSAYO DE PERMEABILIDAD AL O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> Y H<sub>2</sub>S DE NANOCOMPOSITOS DE POLIAMIDA**

Teniendo en cuenta los parámetros anteriores, se prepararon nanocompositos de PA-6 con los diferentes grupos polares restantes. En este caso y para asegurar cambios en la matriz semi-cristalina, se dispuso la fabricación del material polimérico modificado a 2 únicas concentraciones para evaluar resultados más representativos. Dado que en experiencias anteriores la concentración al 1% resultaba poco relevante, se dispuso un plan de análisis que abarcara resultados entre el 3 y 5% de carga de nano relleno y soportándose en el hecho de que, bajo estas condiciones, la afinidad matriz-relleno reflejara las mismas tendencias del PE con sus rellenos apolares.

**Gráfico 14.** Permeabilidad de las membranas de Poliamida con muestras polares de óxido de grafeno.



**Tabla 16.** Resultados de permeabilidad de las membranas de Poliamida con muestras polares de Oxido de grafeno.

<b>PERMEABILIDAD O2</b>				
<b>Carga</b>	<b>PA-6 GO</b>	<b>PA-6 GO-AM</b>	<b>PA-6 TrGO 600</b>	<b>PA-6 TrGO 600-AM</b>
<b>%</b>	<b>Barrer</b>	<b>Barrer</b>	<b>Barrer</b>	<b>Barrer</b>
0	7,34718	7,34718	7,34718	7,34718
3	24,09816	11,54772247	22,49442516	50,75764169
5	9,65028	53,63645667	127,0652362	47,45241842

En el grafico 14 a un 3% de carga de la nanopartícula, se puede ver un incremento en la permeabilidad del oxígeno, presentando cambios importantes en todos los casos. Si bien, en una carga baja parecen ser más promisorios los cambios hechos por el TrGO600- AM y el

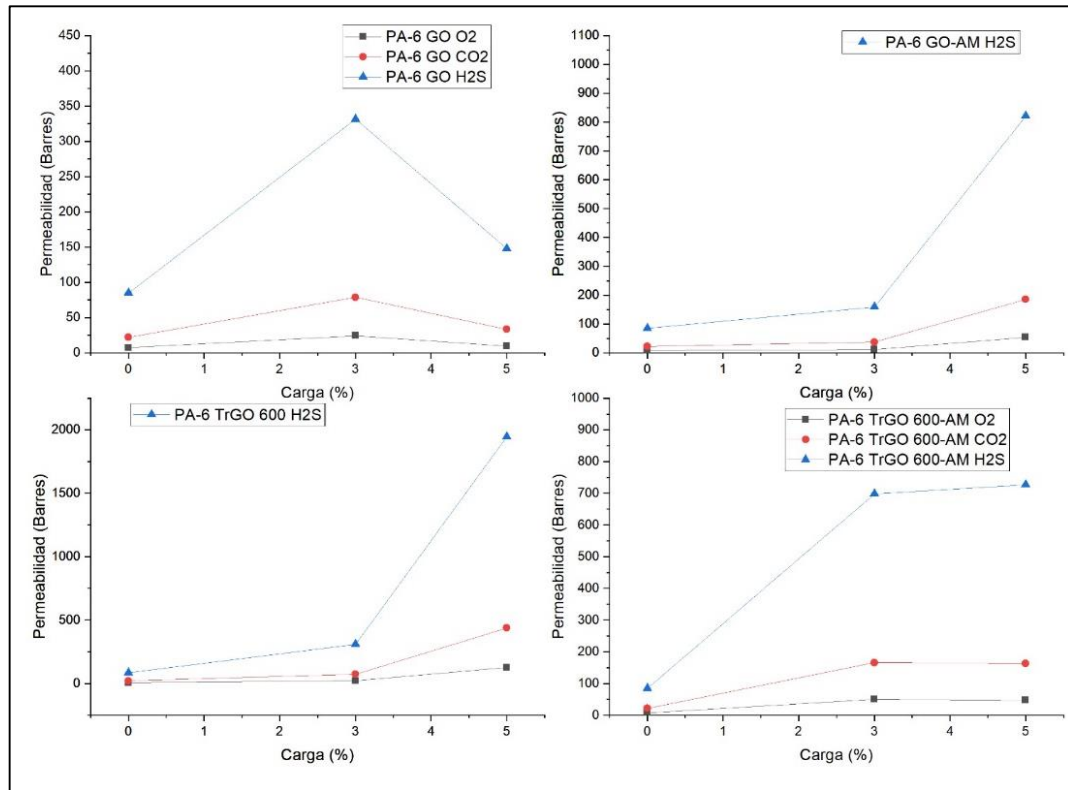
GO, el efecto de la recristalización de la matriz es bajo en comparación con sus homónimas ya que la permeabilidad disminuye conforme aumenta la carga del relleno. En ese orden de ideas, se establece un resultado no deseable al generarse una propiedad de barrera en ambos casos.

Nótese sin embargo que el efecto del TrGO600 y el GO – AM es muy diferente en comparación. Para empezar, el TrGO600 presenta una tendencia similar al GO, sin embargo, como se comprobó en el análisis de área superficial, este elemento al sufrir de una expansión térmica, puede abarcar mayores espacios en la matriz y generar efectos de recristalización más eficientes generando un medio poroso permeable. Eso puede explicar el incremento de la permeabilidad a una escala tan alta creados por nuevos espacios que permiten la difusión del gas a través de la matriz.

En cuanto al GO- AM es curioso notar un incremento en la permeabilidad al 5%. Puesto que, al reducir químicamente, no presenta ningún tipo de expansión en su volumen. Cabe notar que, aun así, mantiene canales difusivos a través de la matriz que se mantienen en un rango aceptable y no excesivo como el caso anterior. Si bien, la selectividad de los grupos funcionales amino en una molécula apolar como el oxígeno puede verse involucrada, este resultado hace más énfasis en la difusión del gas en la matriz del polímero. Para la separación de gases como el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S, un rango ascendente y moderado como el que mantiene el GO – AM, resulta conveniente y muy positivo para permear moléculas de menor tamaño como estas por lo que, en conclusión, la afinidad de esta nanopartícula es alta aún si se tiene en cuenta que su área superficial es menor en comparación a las otras formas de grafeno reducido.

Una vez, han sido analizados los efectos en la difusión por concentración en carga de relleno, es posible estimar datos de permeabilidad a gases de interés como CO<sub>2</sub> Y H<sub>2</sub>S de acuerdo a la selectividad de la poliamida según lo reporta (Scholes, Kentish, and Geoff 2013)<sup>73</sup>.

**Gráfico 15.** Estimación de permeabilidad por selectividad del material vs Concentración de Carga



<sup>73</sup> SCHOLES et al., 2013. Separation & purification reviews effects of minor components in carbon dioxide capture using polymeric gas separation membranes

**Tabla 17.** Estimación de permeabilidad por selectividad del material vs Concentración de Carga

Carga	PA-6 GO			PA-6 GO-AM		
	Barrer	Barrer	Barrer	Barrer	Barrer	Barrer
	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
0	7,34718	22,0415	85,0803	7,34718	22,0415	85,0803
3	24,0982	78,8010	331,5473	11,54772247	37,7611	158,8759
5	9,6503	33,2935	147,7897	53,63645667	185,0458	821,4182
Carga	PA-6 TrGO600			PA-6 TrGO600-AM		
	Barrer	Barrer	Barrer	Barrer	Barrer	Barrer
	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
0	7,34718	22,04154	85,0803	7,34718	22,0415 4	85,0803 4
3	22,4944	73,5567	309,482	50,75764	165,977	698,333 6
5	127,0652	438,3750	1945,946	47,4524	163,710 8	726,712 4

Los resultados como son de esperarse, presentan una permeabilidad alta para H<sub>2</sub>S en los 3 casos y una tendencia similar según la difusión del gas. Cabe notar, que la permeabilidad del H<sub>2</sub>S resulta en exceso muy alta para las muestras de PA-6 TrGO600 ya que estos resultados destacan más por espacios porosos libres y un tamaño de molécula menor que por la misma

naturaleza del polímero. Siendo así, no es viable ni recomendable establecer concentraciones altas de TrGO<sub>600</sub> para separación de estos gases ya que presentan sobre estimaciones en los datos de permeabilidad a causa de los cambios drásticos en la cristalinidad de la matriz.

Por otro lado, los resultados obtenidos por la PA- 6 modificada con GO – AM presentan resultados favorables de selectividad y permeabilidad que concuerdan con la bibliografía y la naturaleza misma del material<sup>74</sup> (Irani, Tavasoli, and Vahidi 2018). (Esto puede notarse, ya que al mantenerse en un rango cercano al cual el polímero por si solo presenta los límites de permeabilidad ( $150 > k < 700$  barrer) establece cambios sustanciales y graduales en la matriz semi-cristalina sin alterar la integridad misma del polímero.

Para concluir, no existen comportamientos lineales en el incremento de la permeabilidad vs la carga aplicada en ninguno de los casos expuestos (GO vs GO-AM Y TrGO<sub>600</sub>-AM vs TrGO<sub>600</sub>). Esto es posible ya que hablamos de una matriz semi-cristalina, que no es homogénea y que impredeciblemente altera su cristalinidad de forma independiente en el momento de la modificación del material. Sin embargo, se mantienen dentro de un rango que, de acuerdo a los resultados, requieren de la evaluación de cada muestra en un rango variable del 3 y 5% de relleno que controlen las alteraciones significativas en la naturaleza del material.

---

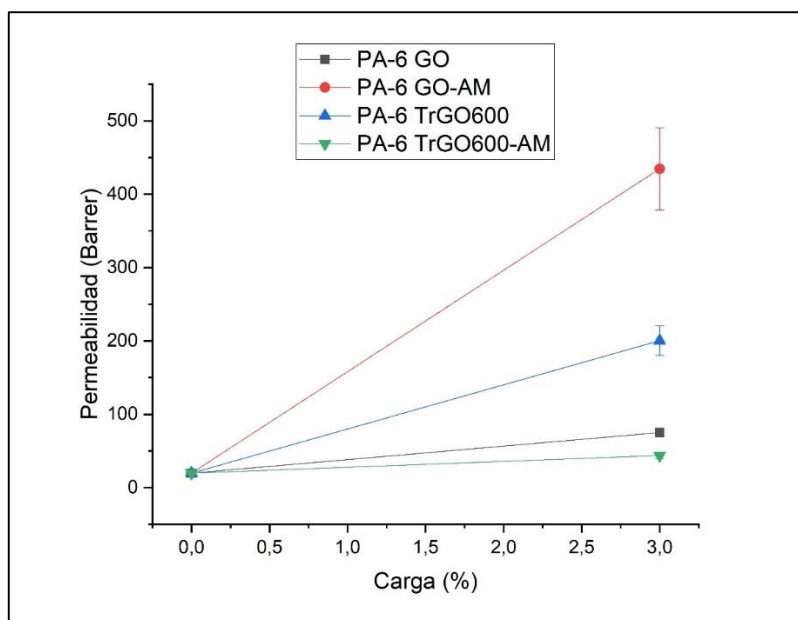
<sup>74</sup> IRANI et al., (2018). Preparation of Amine Functionalized Reduced Graphene Oxide/Methyl Diethanolamine Nanfluid y Its Application For Improving The CO<sub>2</sub> And H<sub>2</sub>S Absorption

## **7.12 ENSAYO DE PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA DE NANOCOMPOSITOS DE POLIAMIDA**

Se prepararon membranas de los distintos tipos de PA-6 modificada bajo el método del vaso seco, a temperatura estándar, en las mismas condiciones con las que se preparó el PE. La grafica n° 16 reflejan una baja interacción con el vapor de agua para 2 nano partículas específicas. En primer lugar, el TrGO600 –AM a parecer, es el que menos interacción que tiene. Si bien su área superficial no es la más baja de todas, es preciso recordar que antes de la modificación química, la nanopartícula pierde una parte importante de grupos funcionales en la estructura al momento de su reducción térmica. Acto seguido y después de la modificación química, no solo se sustituyen algunos grupos oxigenados por grupos aminos, sino que, a su vez, remueve una parte adicional de los mismos. Esto en consecuencia, genera una baja polaridad que, si bien es importante, no influye en gran manera en la permeabilidad del vapor de agua y presentando así, resultados más favorables, pero no sobresalientes para otros gases como se pudo notar en el capítulo anterior.

Del mismo modo, el GO no representa tampoco mayor aporte en la modificación. El problema en este caso, puede derivarse de varios factores. En primer lugar, esta nanopartícula sufre cambios drásticos al exponerse a un diferencial de calor significativo en el momento que se quiso generar el nanocomposito. La reacción que el GO sufre espontáneamente en la mezcla, provoca que parte de su funcionalidad se pierda al reducir un poco la nanopartícula y que, a su vez por efecto de la expansión violenta del material, parte del relleno pudo perderse y no quedar en la matriz.

**Gráfico 16.** Resultados permeabilidad al vapor de agua de membranas tipo PA-6 modificada con relleno polar.



**Tabla 18.** Reporte de resultados de permeabilidad al vapor de agua PA-6

PERMEABILIDAD WV PA-6			
Relleno	% Carga	Barrer	Desv. Estándar
Blanco	0	19,74	0,40393168
GO	3	75,08	3,61301256
GO-AM	3	434,5	56,1691737
TrGO600	3	200,5	20,155464
TrGO600-AM	3	43,65	4,74902969

En segundo lugar, a pesar de conservar una gran parte de sus grupos funcionales, no parece tener una afinidad con la matriz que le permita recrystalizar adecuadamente. De acuerdo con

resultados anteriores, el GO parece no favorecer ningún medio de difusión por lo que, el efecto de interacción entre matriz- partícula es muy bajo en consecuencia. En ese orden de ideas, es preciso revisar si existen aglomeraciones entre ellas por exceso de material y/o por efecto de la polaridad misma del GO.

Caso curioso son los resultados tanto de la modificación con GO-AM Y TrGO600, ambas muestras, presentan un pico elevado de permeabilidad al vapor del agua siendo la nanopartícula aminada la que sobresale en esta experiencia. Estos resultados, tienen sentido ya que, muchos de los componentes amino en la práctica, trabajan en medio acuoso para operar correctamente en la separación de gases y sin que afecte la química del material<sup>75</sup> (Stewart 2014), por lo que la transferencia de vapor de agua puede verse favorecida a través de la matriz; esto, sustentado a la capacidad natural que tiene la poliamida de absorber y retener el agua en los volúmenes libres de la matriz<sup>76</sup>.

Ahora, si bien los resultados obtenidos por la PA-6 con TrGO600 se mantienen en un rango aceptable, la reproducibilidad del TrGO600 en cuanto a transferencia de vapor de agua resulta interesante y acorde a los resultados obtenidos con el PE. La presencia de esta partícula en una matriz ya sea polar o apolar favorece la permeabilidad del vapor difiriendo únicamente en la afinidad que posea con el polímero. La interacción con el vapor de agua resulta positiva en ambos casos por efecto de la polaridad, pero no resulta efectiva en altas concentraciones por la interacción que existen entre ellas. Esto puede entenderse ya que al tener un área

---

<sup>75</sup> STEWART, M. (2014) “Surface Production Operations” (Vol. 2, Design of Gas – Handling Systems and Facilities)

<sup>76</sup> REYES P (2017) Estudio de la permeabilidad en nanocompositos obtenidos a partir de grafeno y poliamida. Tesis de Pregrado

superficial mayor no requiere necesariamente de una concentración de relleno mayor que sobreestimen las cualidades de los composites por lo que, tanto la cantidad de relleno, así como compatibilidad con el material, es un factor clave a tener en cuenta en el diseño de la membrana que como se ha comprobado anteriormente, puede evitar aglomeraciones indeseables de relleno polar.

En conclusión y teniendo en cuenta estos resultados, para cambios moderados en la permeabilidad y selectividad de gases, es posible considerar este tipo de relleno si y solo si sus concentraciones no exceden el umbral mismo de recristalización del polímero (< %5 de relleno).

### **7.13 ENSAYO DE TRACCION DE NANOCOMPOSITOS DE POLIAMIDA.**

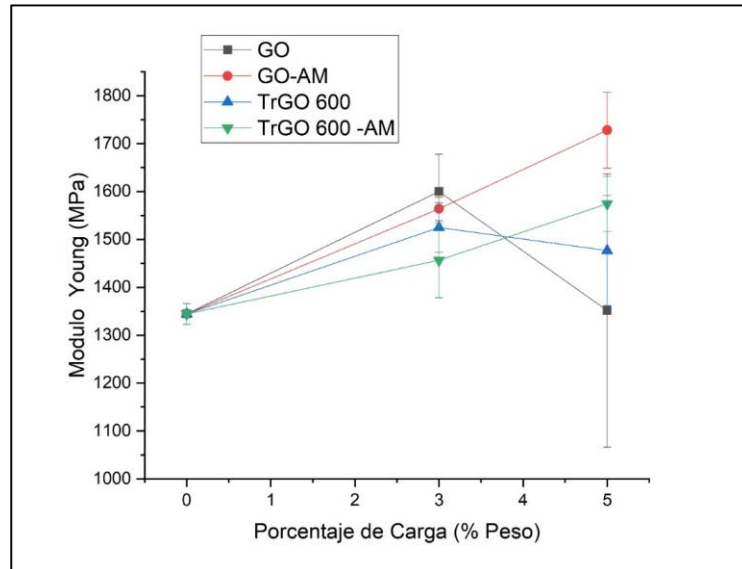
La determinación del módulo de Young presentó una serie de desafíos que involucraban la integridad misma de las muestras antes del ensayo. Uno de los principales problemas que se presentaron con las muestras de PA-6 modificada era la obtención de las probetas para el desarrollo de la práctica. La constante exposición a cambios térmicos como el brabender o la prensa no solo exponían al nanocomposito a una degradación térmica cuando se trabajaba a temperatura de fusión ( $T_m = 220^{\circ}\text{C}$ ) sino que además reducía la ductilidad del material lo que podía generar fracturas tempranas y errores en el desarrollo de la prueba.

Una solución práctica para evitar los efectos del choque térmico, fue inducir un diferencial de calor pequeño cercano a la temperatura de transición vítrea ( $T_g = 40^{\circ}\text{C}$ ) capaz de inducir la energía suficiente para obtener las probetas conforme lo establece la norma ASTM D638. De este modo, aunque el polímero es poco dúctil por naturaleza, esta técnica permitió una

reducción significativa del choque térmico que generaba el enfriamiento de la prensa sobre el polímero, evitando así fracturas prematuras en la matriz y disminuyendo la degradación del polímero por exposición constante al calor de los equipos del laboratorio.

Una vez superado el problema, se estimó el módulo de Young a las muestras de PA-6 modificada. En el grafico 17, se observa un reflejo de las propiedades mismas de la poliamida como alta resistencia y poca ductilidad que por sí misma posee. Esta última, juega un papel importante en la trasferencia de esfuerzos una vez se ha modificado el polímero con GO ya que, en comparación con los resultados obtenidos con polietileno, los diferenciales de resistencia no superan los 400 MPa entre ellas, presentando intervalos de modificaciones que varían entre los 150 y 300 MPa. Esto es de esperarse puesto que ambos termoplásticos difieren esencialmente en naturaleza química por lo cual, en este punto de la investigación, se buscará observar solamente, cómo ante la presencia de nanopartículas con propiedades únicas, se altera el comportamiento de los polímeros con base en la polaridad, afinidad, propiedades del material, aglomeraciones y transferencias de esfuerzos matriz/relleno.

**Gráfico 17.** Ensayos de tracción en muestras de PA- 6 modificada



Como primera observación, la PA-6 GO resulta ser altamente eficiente en la dispersión y distribución de los esfuerzos si y solo si, las concentraciones de la nanopartícula no exceden un 3% de su carga sobre el polímero. La reducción de esa gran cantidad en la resistencia del material al 5% no solo sugiere una transferencia ineficiente de los esfuerzos de tensión al relleno, sino que también, pueden presentarse aglomeraciones entre las nanopartículas libres en las zonas amorfas del material dado que estas poseen un alto grado de funcionalidad en su estructura. De este modo, se crean puntos críticos en la matriz susceptibles a la inducción de fracturas con esfuerzos mínimos del mismo modo en que ocurría con el PE que poseía cargas polares incompatibles con su matriz con la diferencia de que en este caso, este efecto es provocado por exceso y saturación de carga.

**Tabla 19.** Resultados de ensayos de tracción de muestras de PA-6 Modificada

<b>PA-6 GO</b>			
<b>% Carga</b>	<b>Modulo Young</b>	<b>±</b>	<b>Var. %</b>
0	1344,540125	21,6597525	0%
3	1599,86069	78,07	19%
5	1351,78351	285,18392	1%
<b>PA-6 GO AM</b>			
<b>% Carga</b>	<b>Modulo Young</b>	<b>±</b>	<b>Var. %</b>
0	1344,540125	21,6597525	0%
3	1563,983242	24,542352	16%
5	1727,975321	79,41221	29%
<b>PA-6 TrGO600</b>			
<b>% Carga</b>	<b>Modulo Young</b>	<b>±</b>	<b>Var. %</b>
0	1344,540125	21,6597525	0%
3	1524,88323	51,67748	13%
5	1476,90051	114,88021	10%
<b>PA-6 TrGO600-AM</b>			
<b>% Carga</b>	<b>Modulo Young</b>	<b>±</b>	<b>Var. %</b>
0	1344,540125	21,6597525	0%
3	1456,521341	78,124112	8%
5	1574,43265	57,09244	17%

El caso de la PA- 6 TrGO600, puede explicar el incremento excesivo en la permeabilidad y también la presencia de posibles aglomeraciones entre nanopartículas libres no funcionalizadas con la matriz. A diferencia del GO, el TrGO600 posee un área superficial mucho mayor gracias a que en el momento de la reducción térmica se dejó una gran cantidad de láminas de óxido de grafeno expuestas generando así un mayor volumen y/o expansión de la misma. Bajo estas condiciones, la nanopartícula puede ocupar uniformemente la matriz y siendo capaz de recristalizar zonas de baja permeabilidad. No obstante, como ya se ha demostrado, el exceso de carga satura los volúmenes libres del sistema dando como resultado, cambios abruptos en el polímero al crear canales de altamente difusivos, no deseados y poco favorables para el desarrollo de la práctica. La reducción sustancial de la resistencia del material puede suponer que por efecto de sobrecarga existen aglomeraciones parciales entre partículas que afectan de un modo y otro la resistencia del material, acontecimiento similar al caso anterior.

La aminación reductiva, por otro lado, resultó en un refuerzo sustancialmente positivo en la poliamida. El incremento gradual de ambas muestras en la resistencia del material, asegura afinidad polímero/relleno y una transferencia de esfuerzos aceptable.

Si bien los resultados de PA-6 TrGO600-AM no son los más sobresalientes, si mantiene el equilibrio básico que ha mostrado en todas las pruebas. La compatibilidad que presenta en estos resultados arrojan un éxito parcial a la hipótesis general que se tenía en primer lugar, ya que no sobresatura la matriz, mantiene predicciones estables de resistencia mecánica y permeabilidad de H<sub>2</sub>S y en el caso de otras aplicaciones como la industria de los embalajes, puede generar una barrera eficiente frente al vapor de agua y el O<sub>2</sub>.

Sin embargo, el verdadero éxito se refleja en la PA-6 GO-AM, la afinidad matriz/relleno es altamente efectiva conforme aumenta la carga de óxido de grafeno aminado. Aunque la poca ductilidad del material no permite transferencias de esfuerzos significativamente altas, si mantiene un comportamiento lineal estable y uniforme que permite que la resistencia del material se incremente eficientemente. En tal caso, y considerando los resultados tanto de difusión como selectividad a los gases, podemos suponer una buena distribución de la nanopartícula en la matriz representando por todos los resultados obtenidos en la práctica, así como una afinidad efectiva entre ambos componentes.

#### **7.14 MODELO DE PREDICCIÓN HALPING TSAI**

Una de las grandes incógnitas que deja el análisis de resultados es la evaluación de la afinidad y dispersión del relleno utilizado. Previamente, se ha llegado a la conclusión de que existen aglomeraciones en la matriz que, con base en la literatura y estudios previos, han identificado efectos negativos en los ensayos de laboratorio<sup>77</sup>. (Gómez et al. 2018)

Aunque una manera directa de comprobarlo es a través de una microscopía electrónica de transmisión (TEM), una alternativa práctica para catalogar los resultados obtenidos es usar el modelo matemático de Halping Tsai. Con este, y en función de la razón de aspecto que puede tener el relleno, se establecen marcos de referencia que predicen el efecto en una matriz

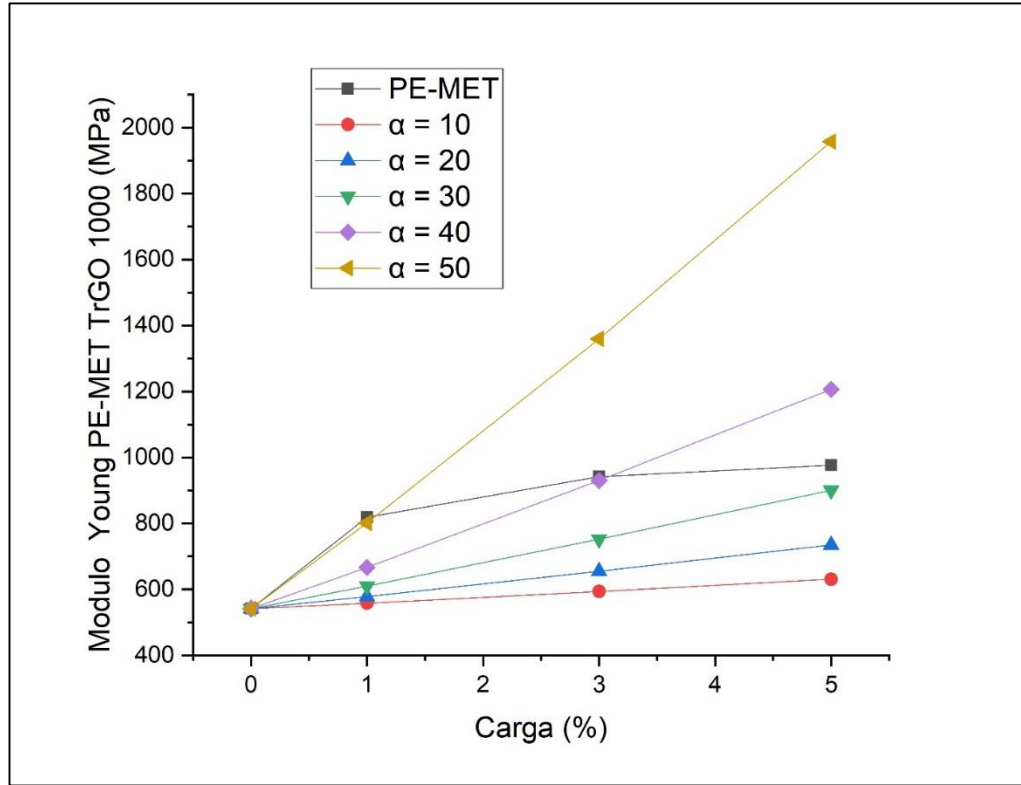
---

<sup>77</sup> GÓMEZ et al., (2018) Effect of thermally reduced graphene oxides obtained at different temperatures on the barrier and mechanical properties of polypropylene/TRGO and polyamide-6/TRGO nanocomposites

a medida que la carga de nanopartículas aumenta. Cabe aclarar, que estos resultados son un método empírico de predicción del módulo de Young en los cuales la razón de aspecto de la lámina de óxido de grafeno se asume teóricamente sin tener en cuenta la naturaleza o estado mismo de la nanopartícula; siendo así, los 9 ensayos con los cuales se trabajó en la práctica, fueron comparados con datos reales con el fin de corroborar, sustentar y establecer patrones vistos en las pruebas de permeabilidad y resistencia.

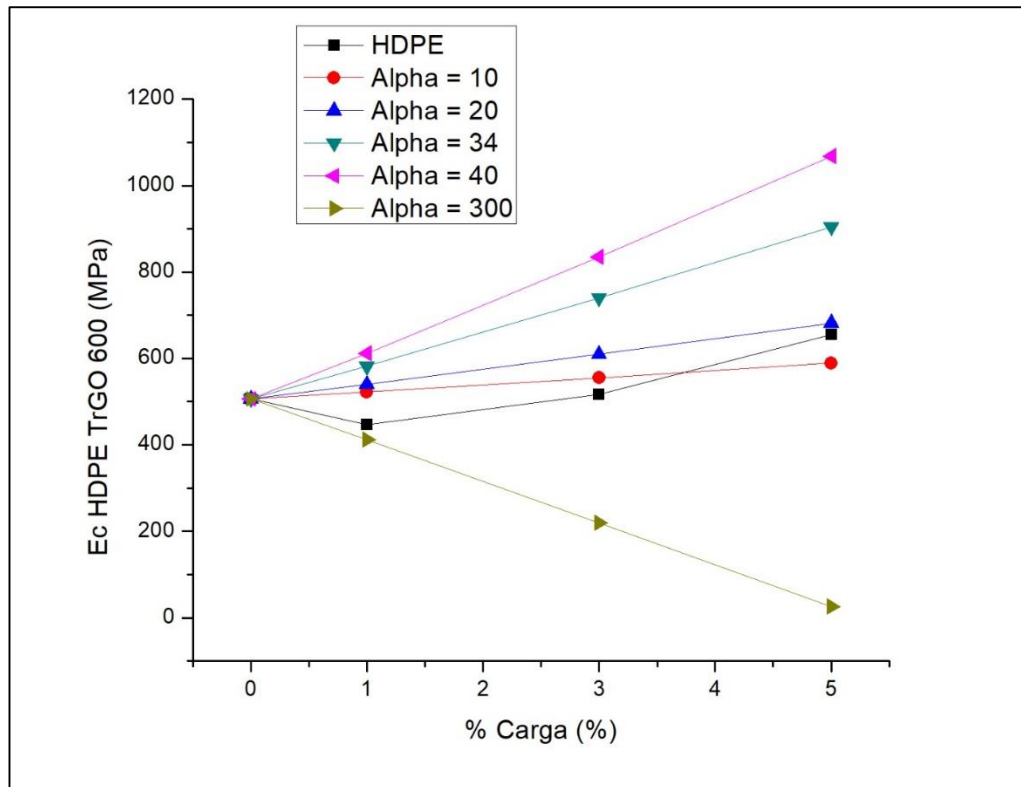
En el gráfico 18, se observa los resultados obtenidos de PE- MET modificado con TrGO1000. Las líneas de tendencias a simple vista establecen que la razón de aspecto de nanopartículas disminuye conforme se incrementa la carga. Este comportamiento no necesariamente implica que efectivamente ocurra de ese modo puesto que como se comprobó en las pruebas de permeabilidad, esta matriz sintetizada solo se recristaliza hasta cierto punto, puesto que sus cadenas poliméricas con mucho más largas y resistentes que el polietileno comercial.

**Gráfico 18.** Estimación de módulos de Young para matriz de PE.MET con TrGO<sub>1000</sub>



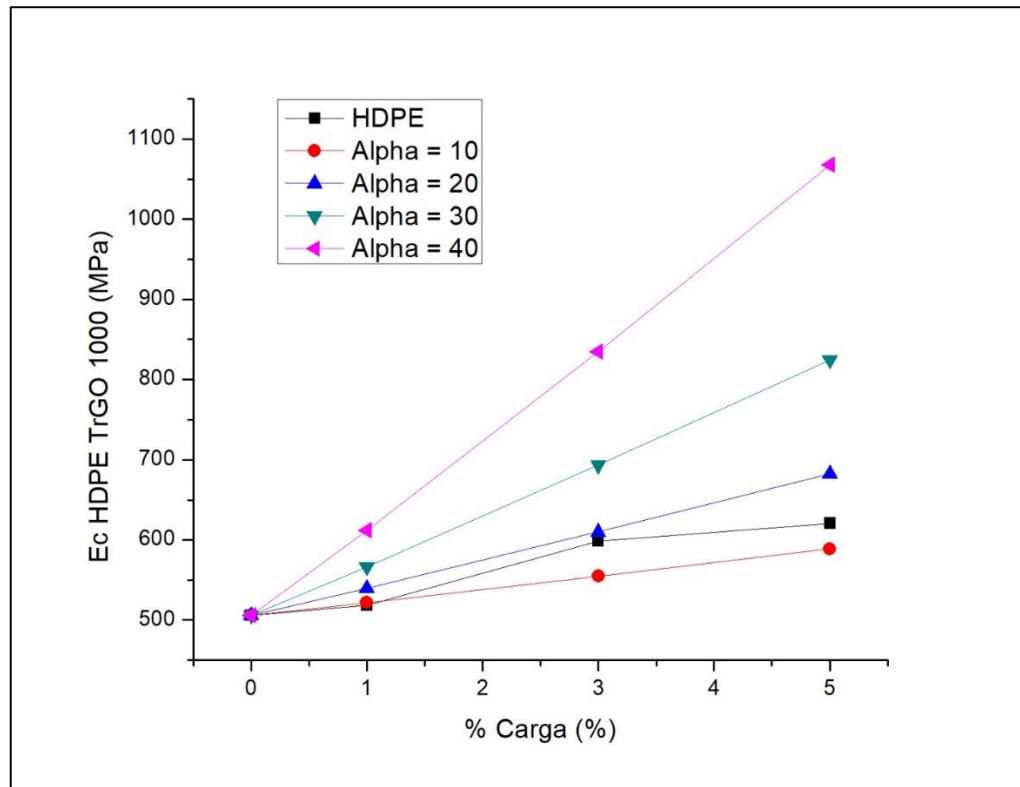
Dicho de otro modo, al 1 % de modificación, conserva un índice de rigidez alto conforme a la naturaleza misma del relleno manteniéndose estable y consistente hasta el 3% (punto de convergencia de cristalinidad del PE-MET y HDPE) sin embargo, al tener más volúmenes libres que llenar en su matriz, las nanopartículas se acomodan llenando los espacios y distribuyendo solo una parte del esfuerzo que la matriz recibe. La baja diferencia que existe entre las razones de aspectos es aceptable y concluye una buena dispersión y afinidad del relleno con la matriz (ambas de naturaleza apolar).

**Gráfico 19.** Estimación de módulos de Young para matriz de HDPE con TrGO600.



El gráfico 19, muestra los resultados del HDPE modificado con un relleno polar. Como se pudo establecer con la misma prueba de resistencia, este relleno no es compatible ya que afecta la integridad misma del material. Dicho argumento, puede notarse con la modificación de la matriz al 1% donde inusualmente la razón de aspecto es elevada. Una diferencia tan alta entre razones de aspecto a una carga tan baja, no solo evidencia la incompatibilidad entre ambos materiales, sino que a su vez señala la existencia aglomeraciones entre las nanopartículas de TrGO600 por su misma polaridad. Solo con el aumento de carga, se logra un efecto de dispersión aceptable en la matriz debido al exceso de relleno sin lograr incluso así, una transferencia de esfuerzos eficiente por la poca interacción que esta tiene con la matriz.

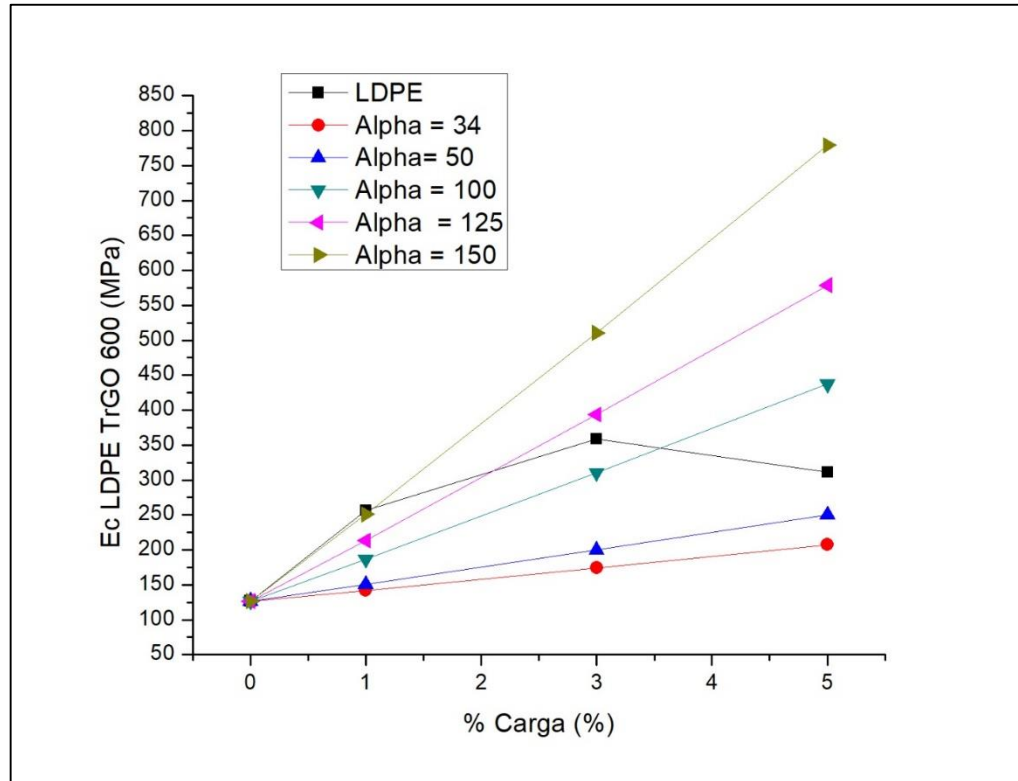
**Gráfico 20.** Estimación de módulos de Young para matriz de HDPE con TrGO1000.



El gráfico 20, sin embargo, es la antítesis del caso anterior donde la compatibilidad establece las diferencias entre ambas experiencias. Siendo en este caso ambos materiales apolares, la matriz es capaz de transferir los esfuerzos de forma efectiva al relleno casi de forma lineal ascendente. Las diferencias que presentan las razones de aspectos son irrelevantes considerando que se mantienen en un rango aproximado estableciendo de este modo que efectivamente el material es compatible. El comportamiento estable y ascendente, puede explicar también como los cambios en la cristalinidad también ocurren gradualmente en ella a diferencia del PE-MET. Al tener una estructura cristalina más ordenada y/o con menos volúmenes libres, implica que los canales difusivos aumentan conforme aumenta la carga;

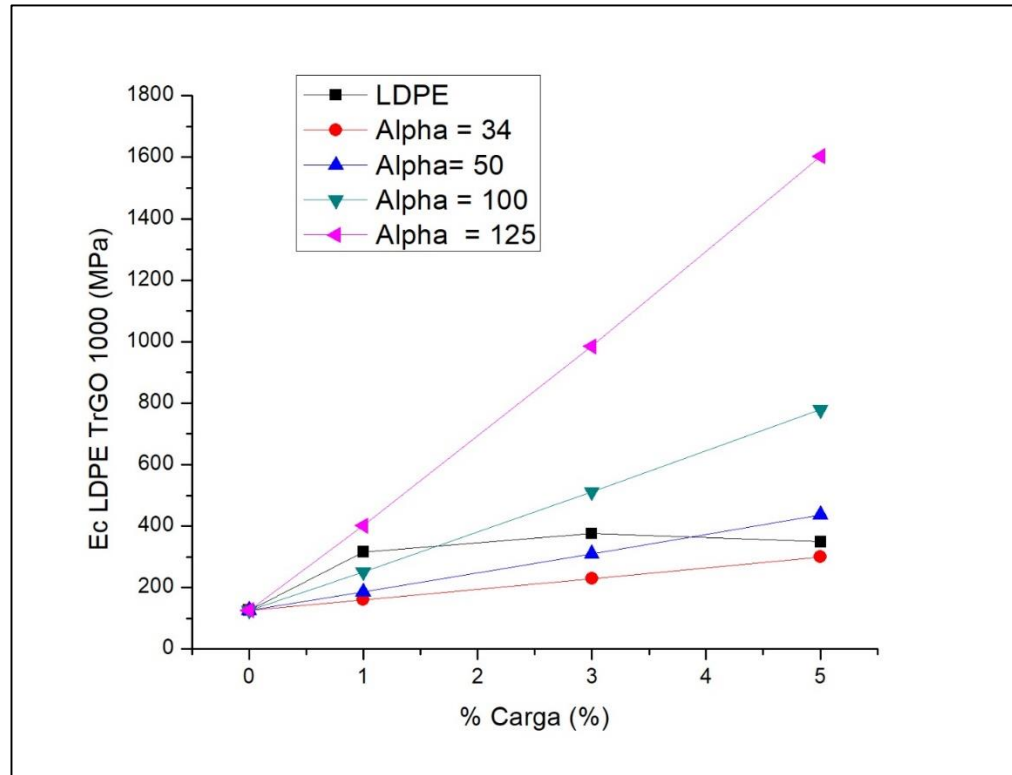
este argumento se sustenta con los resultados obtenidos en las pruebas de permeabilidad y su incremento en la difusión bajo estas condiciones.

**Gráfico 21.** Estimación de módulos de Young para matriz de LDPE con TrGO600.



En el estudio de la matriz amorfa de LDPE se estableció que tanto la resistencia como la permeabilidad tienen un comportamiento similar donde solo la compatibilidad matriz/relleno lograba destacar (Con excepción de las pruebas de permeabilidad al vapor de agua donde se favorecía la difusión por la polaridad de partículas). El análisis en este caso, no puede probar más allá de lo que ya sabemos: “al ser una matriz amorfa y de acuerdo a los resultados comparativos entre ambas muestras tanto en el gráfico 21 como en el 22, reflejan como las nanopartículas ocupan los volúmenes libres dando resistencia al material y creando en pruebas de permeabilidad propiedades de barrera respectivamente”.

**Gráfico 22.** Estimación de módulos de Young para matriz de HDPE con TrGO1000.

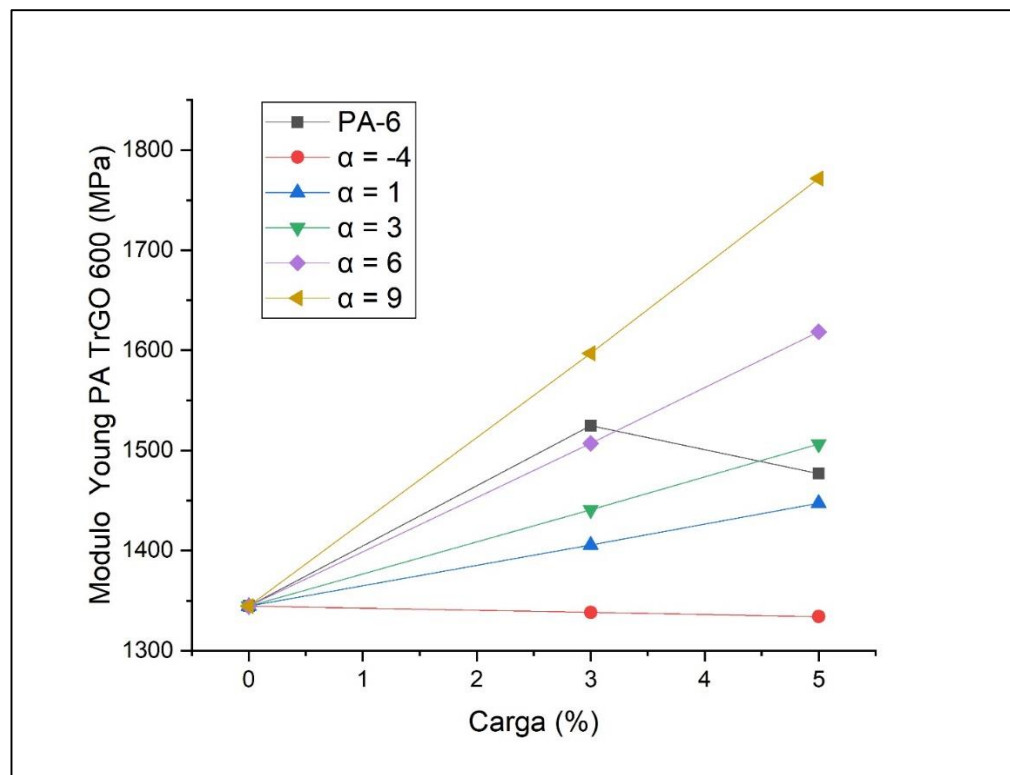


Sin embargo, si se define que, a pesar de ser una matriz amorfa, la eficiencia de esta modificación bajo estas condiciones si dependen de la buena dispersión. Nótese que, aunque no altera la integridad del material en el cual se generan fallas prematuras y a pesar de tener volúmenes libres donde acomodarse, el relleno polar no logra adaptarse correctamente a la matriz creando resistencia con la misma. Clara evidencia se ejemplifica en los resultados en los cuales las razones de aspecto presentan cambios bruscos entre ellas, producto de aglomeraciones en los volúmenes libres que pueden favorecer o no la transferencia de esfuerzos y que comparados con los del grafico 22, a pesar de tener el mismo comportamiento

y tendencia son inferiores en resistencia, poco eficientes en dispersión y por ende no compatibles con la matriz.

La interpretación de datos en el caso de la Poliamida, resulta de un modo completamente diferente al Polietileno, debido a su alta resistencia, las razones de aspecto que maneja entre las líneas de predicción de módulos cambian por valor unitario. Esto significa que cada cambio por unidad con este polímero, representa cambios importantes en la matriz como se puede ver a continuación.

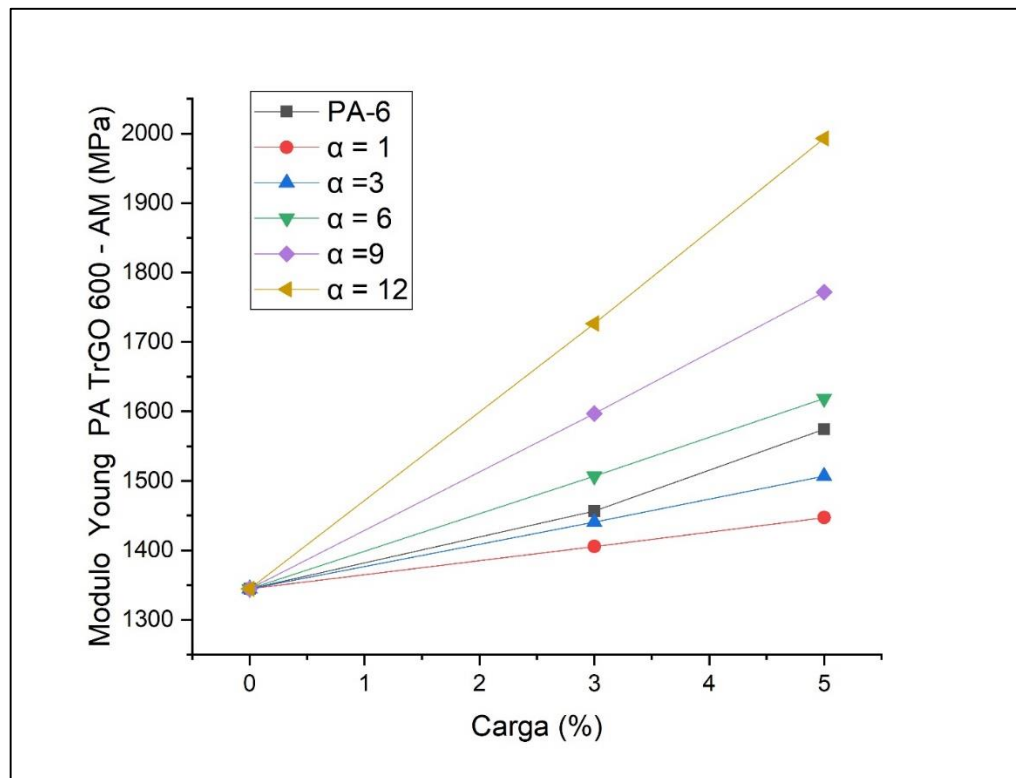
**Gráfico 23.** Estimación de módulos de Young para matriz de PA-6 con TrGO600.



En el gráfico 23 se observa la muestra de PA-6 modificada con TrGO600. En el análisis, se observa cambios unitarios entre razones de aspectos en aproximadamente  $\pm 5$  unidades.

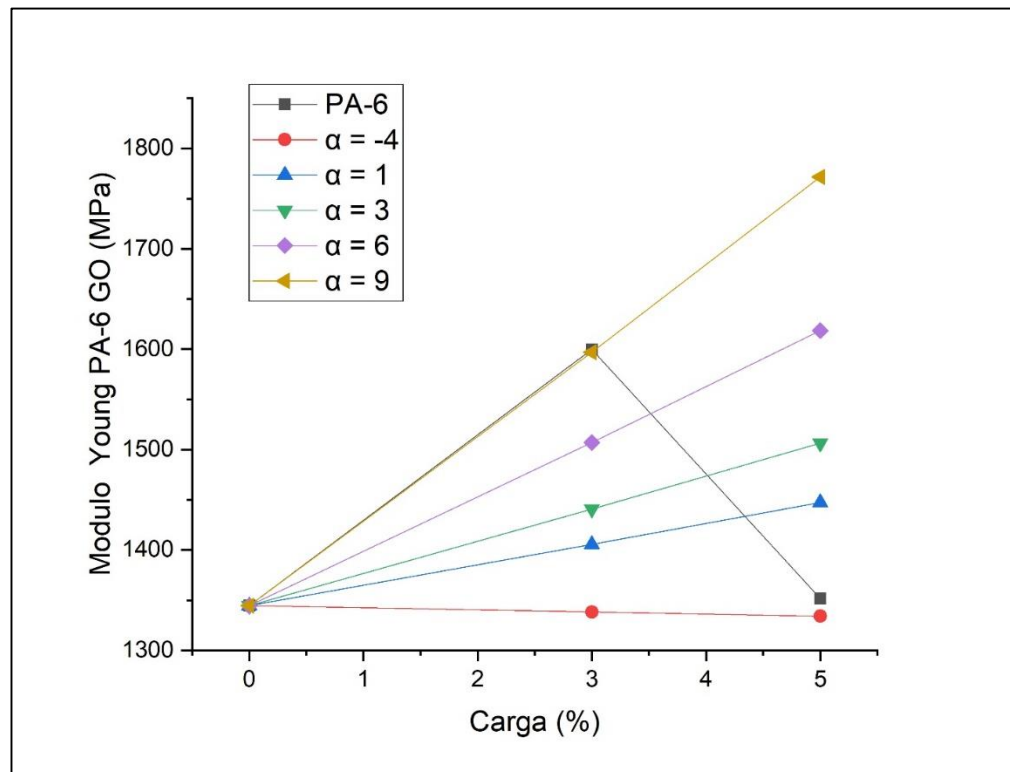
Considerando la premisa anterior, estos cambios reflejan cambios abruptos en el comportamiento de nanopartículas por lo que, teniendo en cuenta que la resistencia del material disminuyó cuando se aumentó al 5% de concentración de carga, el TrGO600 pudo haberse acomodado en volúmenes libres presentes en zonas amorfas aglomerándose entre ellas, generando de este modo una baja transferencia de esfuerzos al relleno y estableciendo una interacción polar baja con la matriz. Adicionalmente crea zonas susceptibles a fracturas tempranas y canales más difusivos.

**Gráfico 24.** Estimación de módulos de Young para matriz de PA-6 con TrGO600 – AM.



En el caso del TrGO600-AM al ser producto de una reacción reductiva de Leuckart de la nanopartícula empleada en el caso anterior, presenta curiosamente un comportamiento diferente. La inclusión de grupos nitrogenados o aminados en su estructura parece tener un efecto positivo de afinidad en la matriz. Aunque en pruebas de permeabilidad no parece tener relevancia, la nanopartículas logran acomodarse en los volúmenes libres e interactúan con la matriz generando mejores transferencias de esfuerzos. Es posible hacer esta observación ya que la razón de aspecto que maneja, se mantiene aproximadamente en el mismo rango sin cambios grandes y dando como resultados incrementos graduales y aceptables en la resistencia del polímero por lo que la inclusión de grupos nitrogenados juega un papel importante en estos casos.

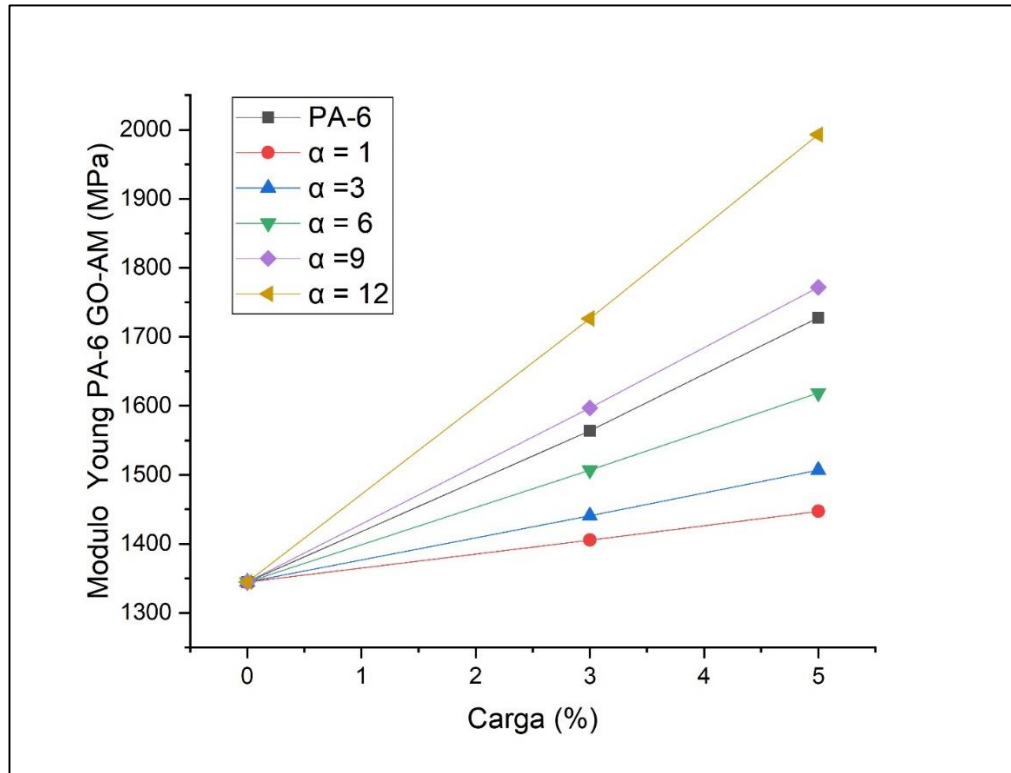
**Gráfico 25.** Estimación de módulos de Young para matriz de PA-6 con GO.



En el caso del GO como se observa en el gráfico n° 25, existe una subestimación que en métodos prácticos no es posible observar dado que no existen razones de aspectos negativos. Lo que puede estar ocurriendo en este caso es una aglomeración de GO significativamente grande, no deseada y que altera por completo el comportamiento de la matriz ante los esfuerzos. Recordemos que, las experiencias con PA-6 se diseñaron específicamente para que fuera compatible con las nanopartículas creando mezclas con 2 materiales polares; y de acuerdo a estos resultados, el tipo de polaridad también influye en la interacción con la matriz. Al 3 % por ejemplo, el GO logra darle a la matriz una alta resistencia y de acuerdo a los resultados de permeabilidad si existen cambios en zonas cristalinas que favorecen la difusión. Sin embargo, teniendo en cuenta que los grupos polares que posee son de tipo oxigenado (hidroxilo, epoxi, etc.) y teniendo en cuenta los resultados obtenidos con el TrGO600 podemos concluir que:

- Las interacciones de estos grupos polares con la poliamida son bajas y en exceso resultan perjudiciales creando así aglomeraciones preferenciales entre nanopartículas de la misma naturaleza.
- La cantidad de grupos funcionales presentes en la estructura del óxido de grafeno (siendo en este caso mucho mayor que la térmicamente reducida), impulsa aún más estas cualidades de dispersión y afinidad con efectos negativos.

**Gráfico 26.** Estimación de módulos de Young para matriz de PA-6 con GO – AM.



Por último, el análisis del GO-AM confirma que efectivamente la incorporación de grupos nitrogenados a la nanopartícula resulta en efectos más positivos para la poliamida que los casos anteriores. La transferencia de esfuerzos es constante, efectiva y se mantiene una variación mínima de la razón de aspecto, definiendo como la afinidad es mucho mejor bajo estas condiciones.

La naturaleza del polímero, junto con los resultados obtenidos, da lugar a que la sustitución de estos grupos polares es necesaria para el diseño del material según del uso que se quiera dar. En el caso del GO-AM y para efectos de esta investigación, resulta positiva para impulsar la permeabilidad además de que se soporta por la buena resistencia del material. En el caso del TrGO600-AM, aunque no cumple con expectativas aplicables a la industria del gas,

compensa sus cualidades de propiedad de barrera y resistencia que se pueden evaluar para aplicaciones en industrias como el embalaje.

### **7.15 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO DE NANOCOMPOSITOS**

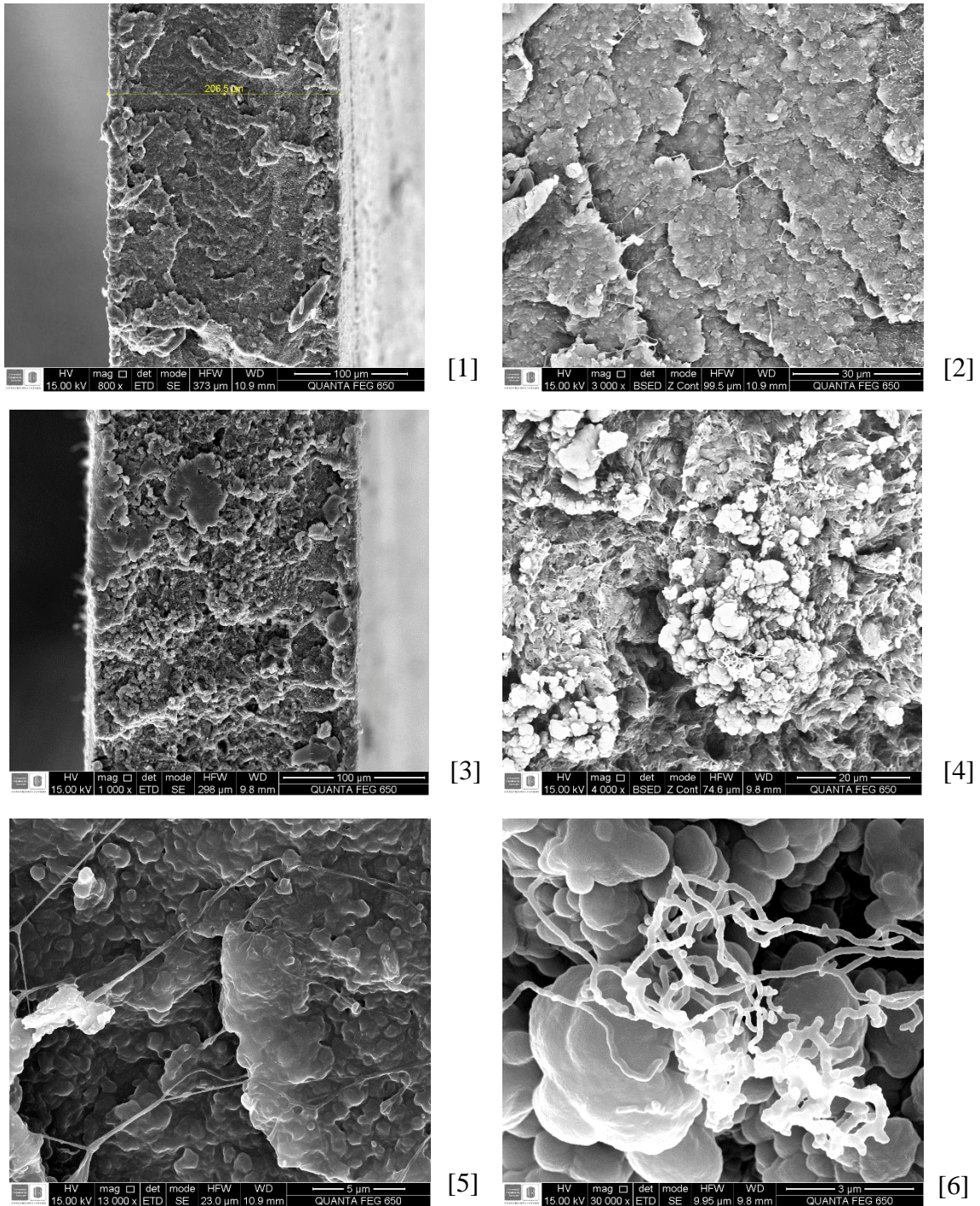
Con base en los resultados obtenidos, se escogió 4 muestras representativas para la microscopia electrónica de barrido (SEM), así como un micro análisis elemental o EDS. En el caso de los polietilenos, (HDPE y PE-MET) se tuvo en cuenta los resultados obtenidos en permeabilidad y tracción para evaluar las diferencias en la morfología y dispersión de relleno entre 2 matrices aparentemente iguales en composición que difieren tanto en experiencia, como en el método de síntesis con el cual se desarrollaron. Por otro lado, la PA evaluó los resultados que más reflejaron afinidad de la nanopartículas con el polímero en la resistencia del material ya que con el análisis final, se concluyó que la aminación reductiva reflejaba más compatibilidad con la matriz, difiriendo únicamente con los resultados de permeabilidad. Así las cosas, el análisis SEM busca estudiar la sección transversal de la membrana obtenida por corte criogénico como alternativa para revisar la dispersión de la nanopartículas en la matriz, así como la morfología de la misma. En adición, se ejecutó una espectroscopia de rayos x de energía dispersa (EDS) para evaluar los componentes presentes en la superficie del material de un modo semi-cuantitativo.

En la figura 27 se observa una muestra de HDPE modificado con TrGO1000 al 3% de carga; en ella, la morfología que se puede observar en aspectos técnicos es claramente homogénea y granular debido a la presencia de láminas de TrGO en la matriz, mostrando buena

dispersión de la misma; este aspecto, sumado a la poca presencia de filamentos plásticos, indican que el proceso de fusión del material es positivo en el termoformado del polímero.

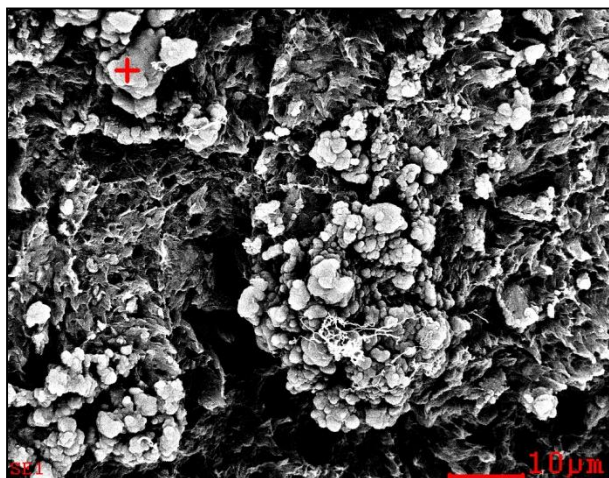
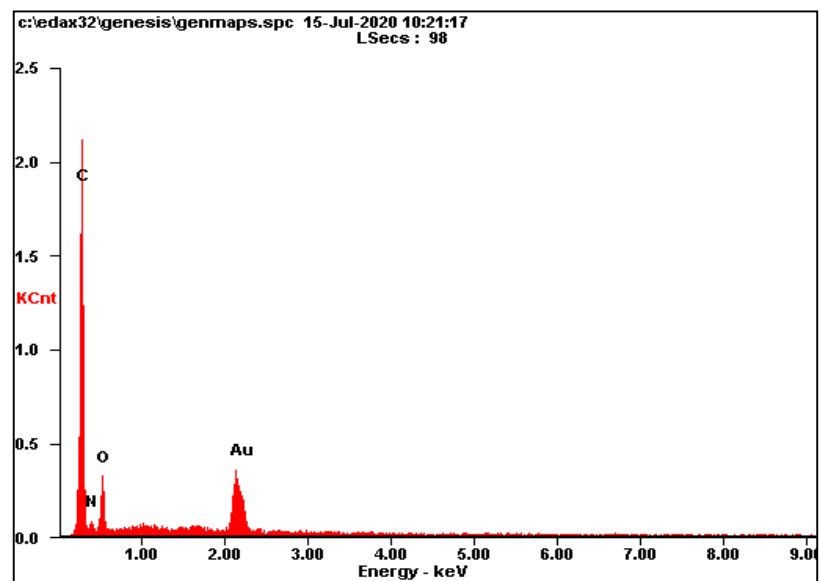
Cabe resaltar, que en la adición con TrGO, es posible observar pequeños clústeres de las láminas en bajas cantidades, en algunas zonas de la matriz. Obsérvese también que alrededor de las nanopartículas existen zonas aparentemente amorfas que pueden ser producto de la recristalización del HDPE provocado por el aumento de carga en la matriz. Esto podría explicar, como estos clústeres presentes, adoptan una posición esférica según estas zonas las rodean indicio de cambios en el dominio cristalino. Finalmente, se observa algunos filamentos del polímero que pueden ser producto del termoformado del material y/o fractura criogénica.

**Figura 27.** Morfología observada por análisis SEM de un film HDPE con TrGO1000 al 3% de 206,8µm de espesor.



[1] Imagen por ETD x 800 (100 µm). [2] Imagen por BSED x 3000 (30 µm). [3] Imagen por ETD x 1000 (100 µm). [4] Imagen por BSED x 4000 (30 µm). [5] Imagen por BSED x 13000 (5 µm). [6] Imagen por ETD x 30000 (3 µm).

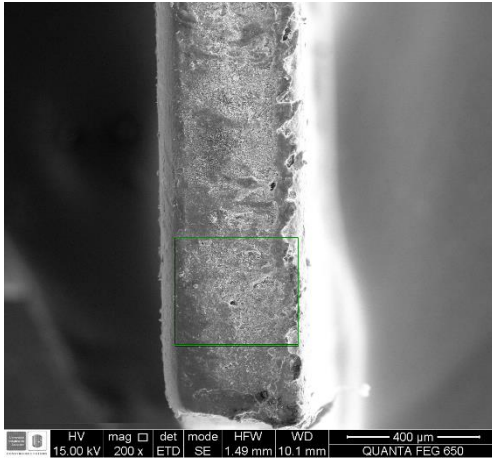
Gráfico 27. EDS de una muestra de HDPE con TrGO1000 al 3%



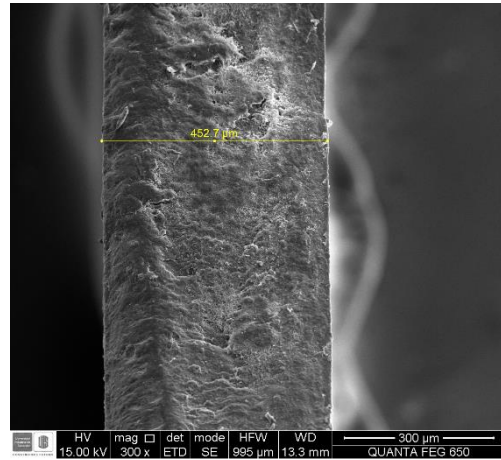
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	55.44	75.01
<i>NK</i>	07.78	09.02
<i>OK</i>	13.86	14.08
<i>AuM</i>	22.92	01.89
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

El EDS de la muestra como se observa en el grafico 28, destaca la presencia de Carbono y oxígeno. EL O por su baja concentración, puede ser indicio de TrGO con pocos grupos polares en su estructura. El carbono, presumiblemente es producto de una mezcla entre el TrGO y el HDPE.

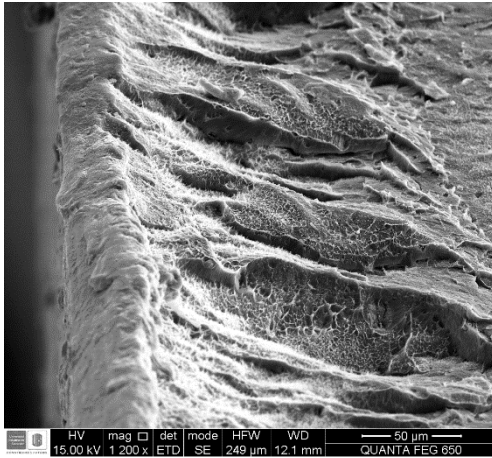
**Figura 28.** Morfología observada por análisis SEM de un film PE-MET con TrGO1000 al 3% de 452,7  $\mu\text{m}$  de espesor.



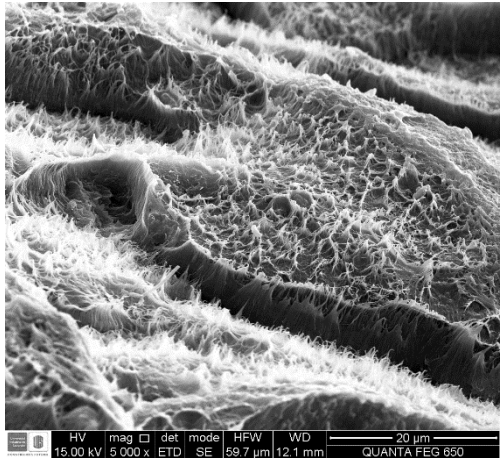
[1]



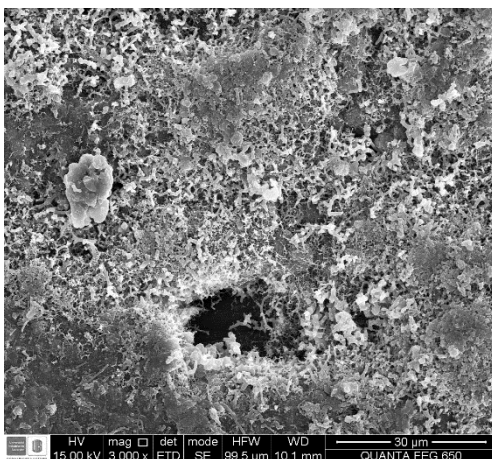
[2]



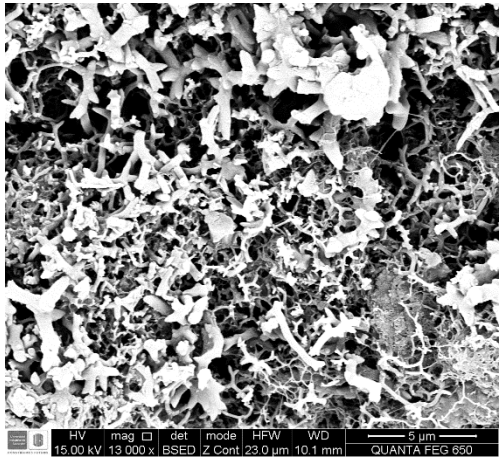
[3]



[4]



[5]



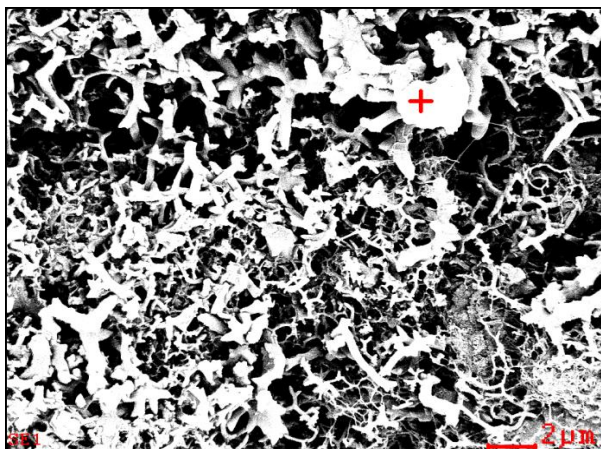
[6]

[1] Imagen por ETD x 200 (400  $\mu\text{m}$ ). [2] Imagen por ETD x 300 (300  $\mu\text{m}$ ). [3] Imagen por ETD x 1200 (50  $\mu\text{m}$ ). [4] Imagen por ETD x 5000 (20  $\mu\text{m}$ ). [5] Imagen por ETD x 3000 (30  $\mu\text{m}$ ). [6] Imagen por BSED x 13000 (5  $\mu\text{m}$ ).

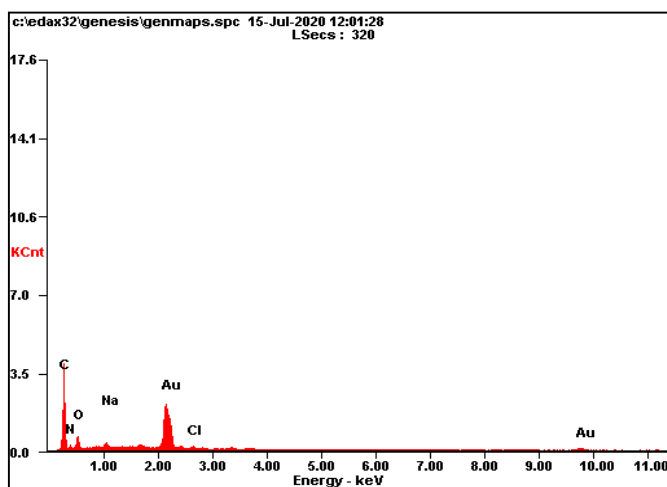
La siguiente muestra, comprende una matriz de PE-MET de alta densidad modificada con TrGO1000 al 3% de carga (Fig. 28). En ella se observa la presencia de la matriz de PE y material particulado correspondiente a las láminas de TrGO presentando poca presencia de clústeres en el polímero. Es interesante observar en la figura 28.1, 3 zonas claramente visibles. Para empezar, si se observa de izquierda a derecha, los bordes de la membrana son uniformes, posible producto de la fusión del material, así como de la carga usada de nanopartículas. La zona central parece dividirse en 2 partes; una con alta uniformidad que tiene presencia de TrGO disperso, y otra un tanto heterogénea, porosa y con presencia de algunas partículas visibles en ella. Es posible que, debido a las diferencias en los tiempos de fusión del termo formado, algunos de los granos observados pueden ser producto de PE que no logro alcanzar el punto de fusión. Se observa también micro filamentos del polímero provocado por la resistencia a la ruptura criogénica, así como a la ductilidad del mismo (propiedad observable en los ensayos mecánicos del material).

El EDS de la muestra presenta alto contenido de C, presencia O y trazas de Na y Cl. Las 2 primeras, reflejan una relación de composición entre el PE y el TrGO presente en la muestra. La concentración observada de O, al igual que el caso anterior puede deberse a remanentes de grupos polares presentes en la estructura del relleno que no se eliminaron en la reducción térmica.

**Gráfico 28.** EDS de una muestra de PE-MET con TrGO1000 al 3%.

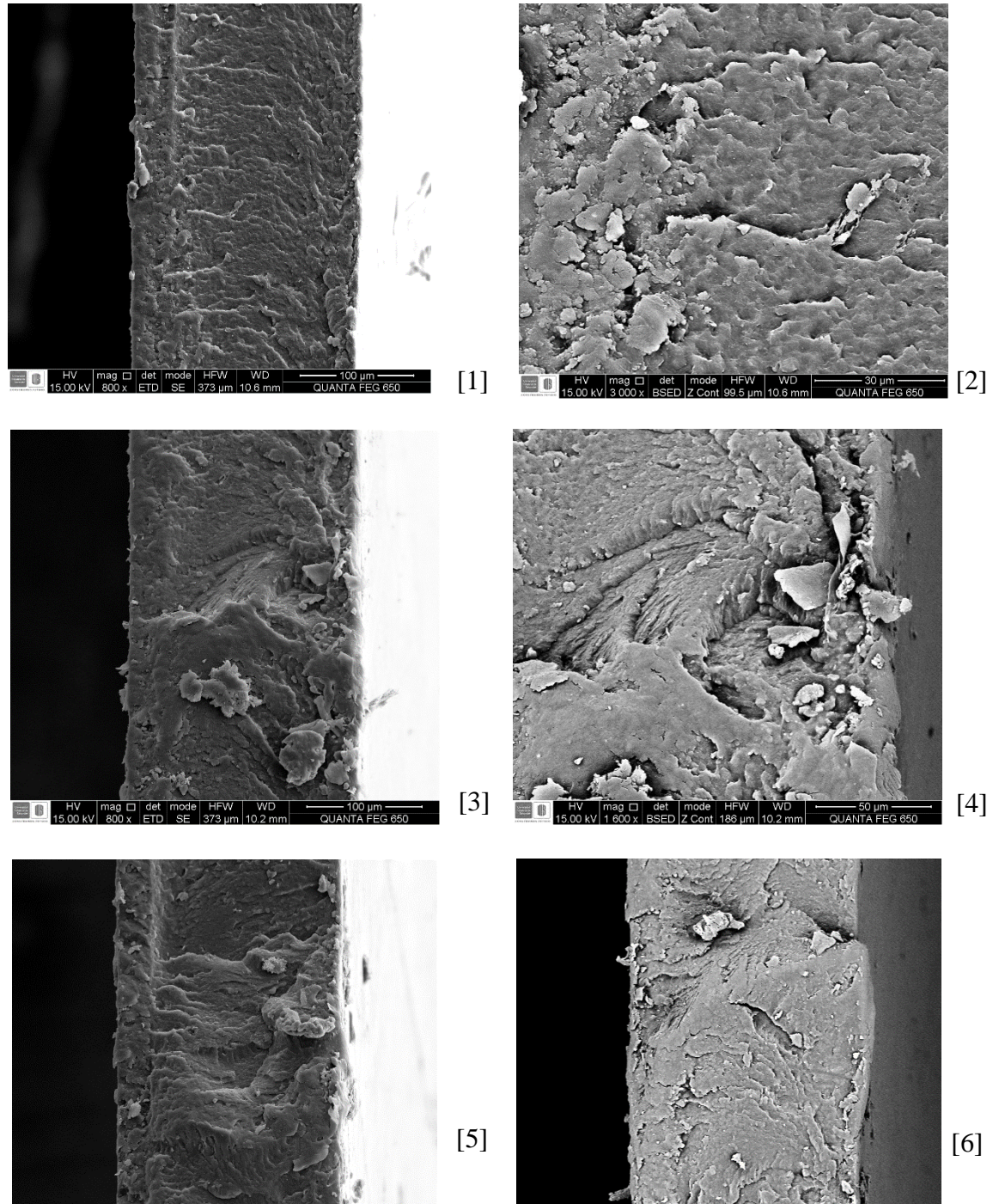


<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	39.40	72.97
<i>NK</i>	05.32	08.44
<i>OK</i>	08.34	11.59
<i>NaK</i>	01.34	01.30
<i>AuM</i>	44.54	05.03
<i>ClK</i>	01.06	00.67
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF



Las otras trazas son producto de una posible contaminación o presencia de subproductos tanto del polímero como del óxido de grafeno. Aunque no es una concentración significativa, es importante resaltar que su presencia puede haberse obtenido de diferentes fuentes imposibles de identificar que abarcan desde la síntesis del polímero en el laboratorio, así como su procesamiento y lavado, hasta la oxidación, recuperación y lavado del óxido grafeno.

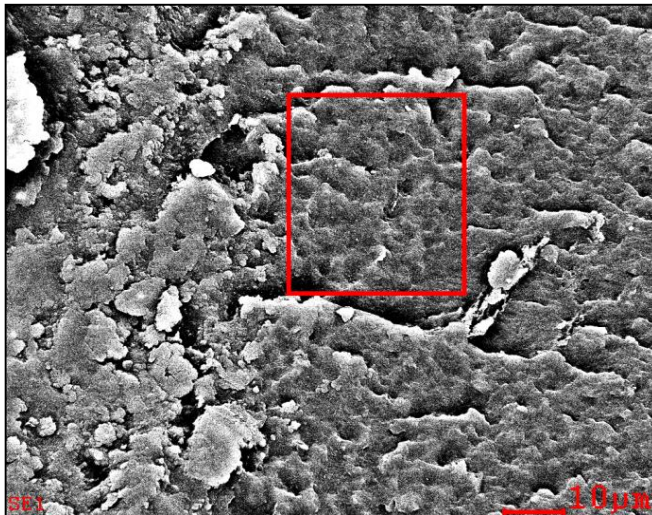
**Figura 29.** Morfología observada por análisis SEM de un film PA-6 con GO-AM al 3% de 203,3  $\mu\text{m}$  de espesor.



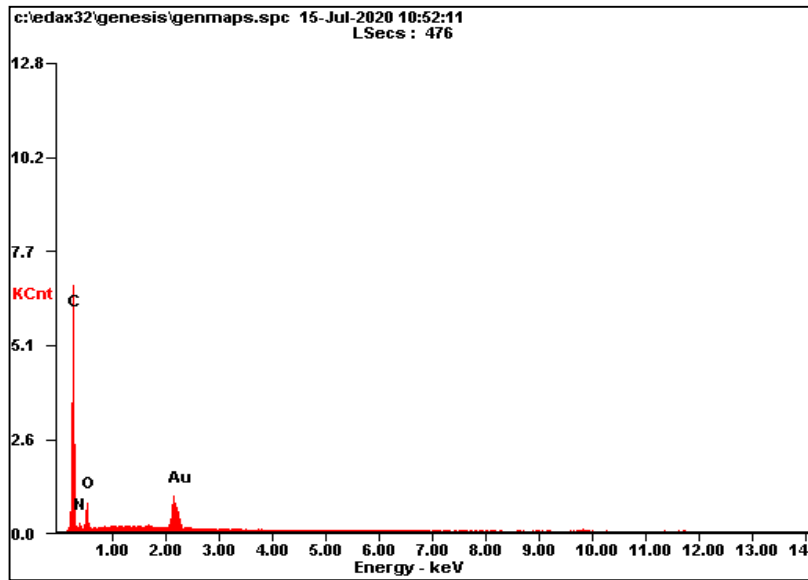
[1] Imagen por ETD x 800 (100  $\mu\text{m}$ ). [2] Imagen por BSED x 3000 (30  $\mu\text{m}$ ). [3] Imagen por ETD x 800 (100  $\mu\text{m}$ ). [4] Imagen por BSED x 1600 (50  $\mu\text{m}$ ). [5] Imagen por ETD x 800 (100  $\mu\text{m}$ ). [6] Imagen por BSED x 800 (100  $\mu\text{m}$ ).

La figura 29 indica una baja presencia de material particulado, con una alta presencia de la matriz de PA-6; estos resultados, indican que la modificación de la poliamida con GO-AM resulta en mejores efectos ya que ambos materiales son de naturaleza polar que, concordando con los resultados de permeabilidad, resistencia y el análisis por Halping Tsai, se puede concluir que efectivamente su compatibilidad es superior. Hay indicios de buena afinidad y termoformado del polímero. Las alineaciones observables tienden a tener una dirección específica posiblemente producto de cortado criogénico. Es posible observar también, un punto central de la matriz no perturbada en los bordes del film. Resulta interesante esta observación, porque contrario a los bordes, la matriz es muy uniforme en ese punto que en los límites del termoformado. Finalmente, es posible observar esta interface en la figura 29.1 donde está la matriz central a la derecha y el inicio del borde a la izquierda característica de una membrana compuesta.

**Gráfico 29.** EDS de una muestra de PA-6 con GO-Am al 3%.



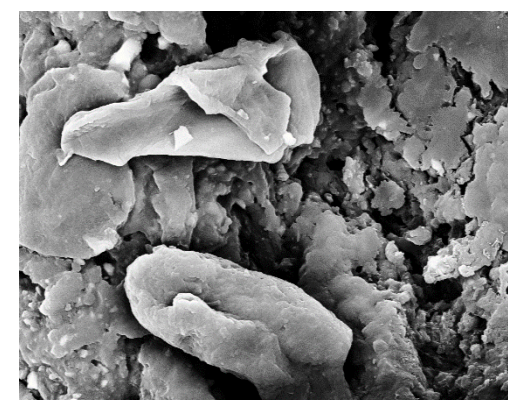
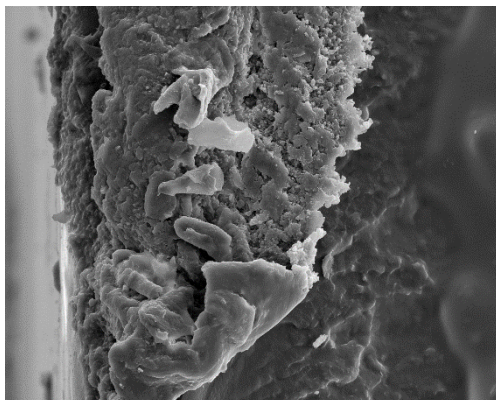
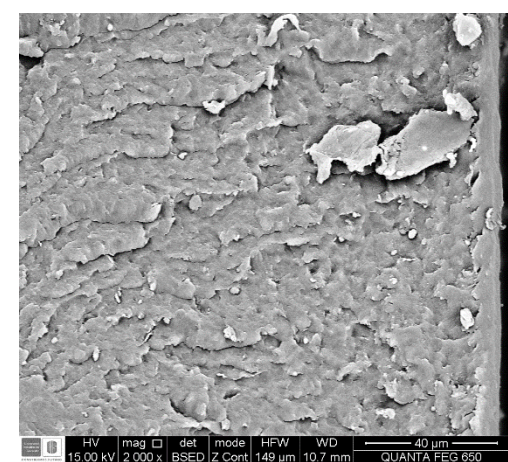
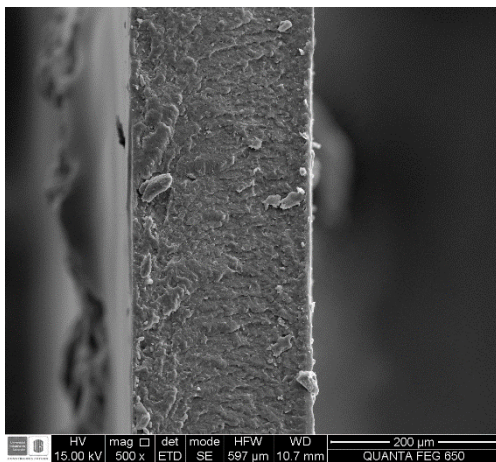
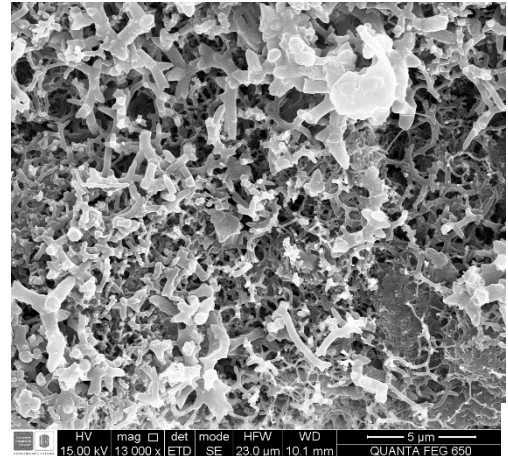
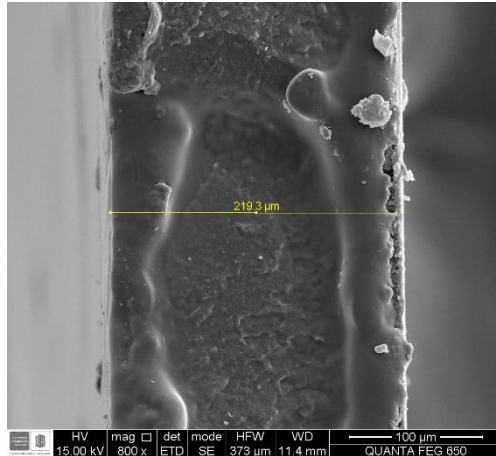
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	57.64	77.16
<i>NK</i>	07.38	08.47
<i>OK</i>	12.47	12.53
<i>AuM</i>	22.51	01.84
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF



El EDS de la muestra, presenta presencia de C, N y O. Las presencias de estos 3 componentes pueden reflejar tanto los componentes de la poliamida, así como la del GO-AM obtenido en el proceso de oxidación de leuckart.

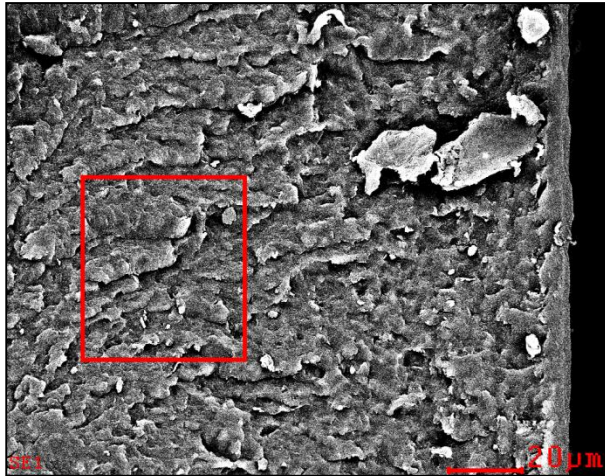
Finalmente, la figura 30 representa la muestra de PA-6 con TrGO600-AM. En ella, se observa material particulado con la matriz de PA-6. Es posible notar también, la presencia de clústeres de TrGO600-AM y además de ello, es posible observar la interface entre la matriz central y los bordes siendo esta, en comparación al caso anterior un poco más difusa y difícil de percibir. El alineado visible del material puede deberse al corte criogénico del mismo. Si bien en una zona de esta muestra, no se encuentra un buen termoformado, es posible visualizar el estado de dispersión de las nanopartículas en la matriz, mostrando que la organización y distribución del relleno no presenta aglomeraciones importantes entre ellas.

**Figura 30.** Morfología observada por análisis SEM de un film PA-6 con TrGO600-Am al 3% de 219,3  $\mu\text{m}$  de espesor.

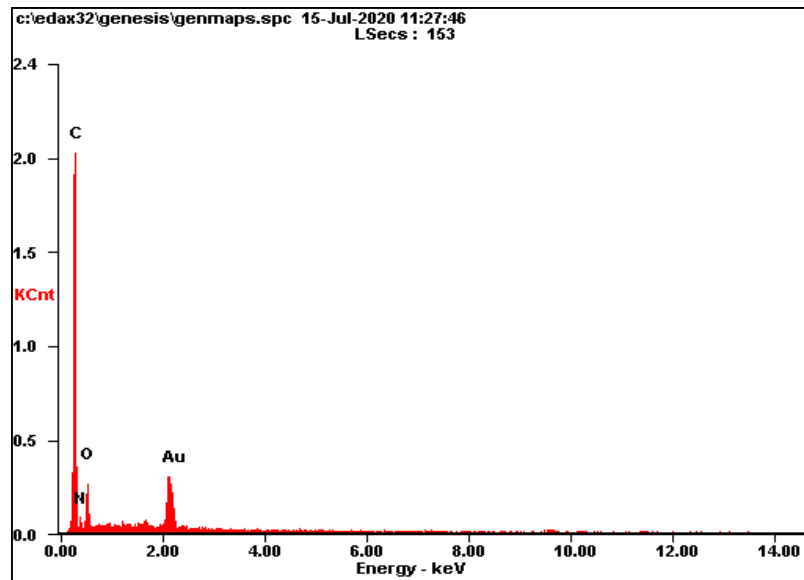


[1] Imagen por ETD x 800 (100  $\mu\text{m}$ ). [2] Imagen por ETD x 600 (100  $\mu\text{m}$ ). [3] Imagen por ETD x 500 (200  $\mu\text{m}$ ). [4] Imagen por BSED x 2000 (40  $\mu\text{m}$ ). [5] Imagen por ETD x 1500 (50  $\mu\text{m}$ ). [6] Imagen por BSED x 6000 (10  $\mu\text{m}$ ).

Gráfico 30. EDS de una muestra de PA-6 con TrGO600-Am al 3%.



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	57.73	76.22
<i>NK</i>	07.90	08.95
<i>OK</i>	13.25	13.13
<i>AuM</i>	21.12	01.70
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF



El EDS de esta muestra presenta componentes de C, O y N. Del mismo modo y como ocurre con el caso anterior, la composición puede atribuírsele tanto al relleno como a la matriz misma, siendo esta ultima un poco más relevante por el % tan similar que manejan las muestras.



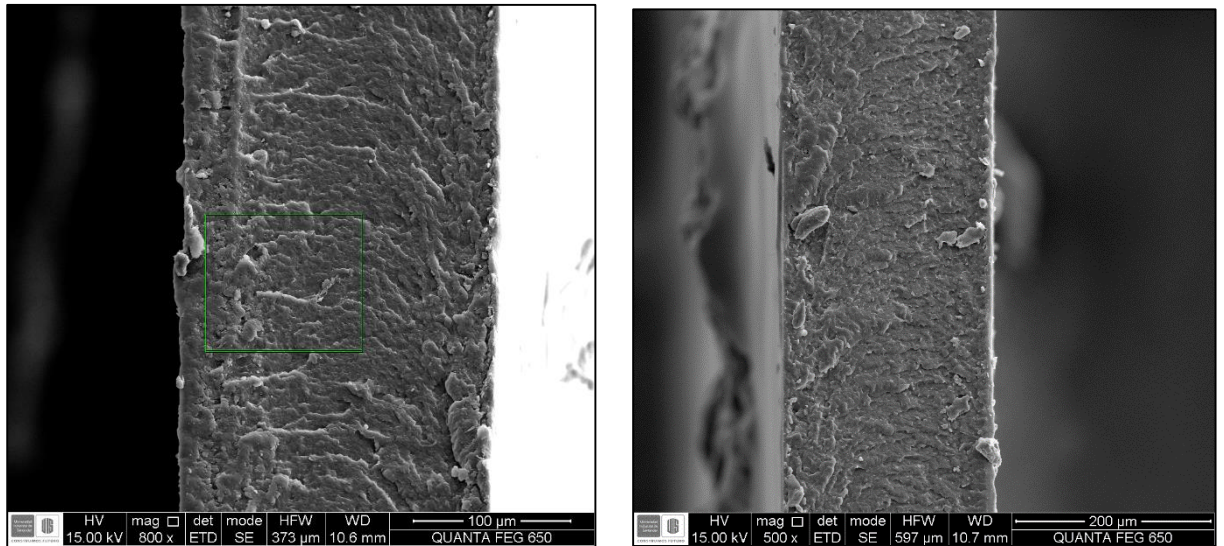
cuanto a los tiempos de fusión con los que se manejó siendo este, un posible error en la práctica.

- Los micro filamentos observados en la matriz indican una buena resistencia mecánica del PE-MET a fracturarse aún en estado criogénico y concordando con los ensayos de tracción en el cual no ocurrió punto de ruptura por su alta ductilidad.

Los EDS de todas las muestras muestran una composición similar. Ignorando el oro (Au) correspondiente al recubrimiento de las mismas, se puede encontrar cantidades similares de carbono y oxígeno reflejando más la propiedad de la matriz que de las modificaciones del material. Así las cosas, aunque podemos atribuirle estas cantidades a la presencia de algunos componentes en la matriz de ambos polímeros, el análisis semi-cuantitativo de los elementos no resulta eficiente para cuantificarlos y establecer las diferencias entre las modificaciones realizadas a las Poliamidas. La presencia de N en los polietilenos, refuerza a esta conclusión ya que resulta un poco incongruente con la composición del material, por lo que se le puede adjudicar su presencia a influencias externas que solo son superadas por un pequeño porcentaje de las muestras del PA-6.

Finalmente, en la figura 31 se puede ver las comparaciones directas del comportamiento de la PA-6 modificada con GO-AM y TrGO600 – AM. Como se puede observar, A simple vista se nota que la modificación con GO-AM resulta en una acumulación de material con tendencia a desplazarse siendo mucho mayor que el TrGO600-AM.

**Figura 31.** Comparación de afinidad GO-Am y TrGO600-AM. [1] PA-6 GO-Am 3%. [2] PA-6 TrGO<sub>600</sub>-AM 3%.



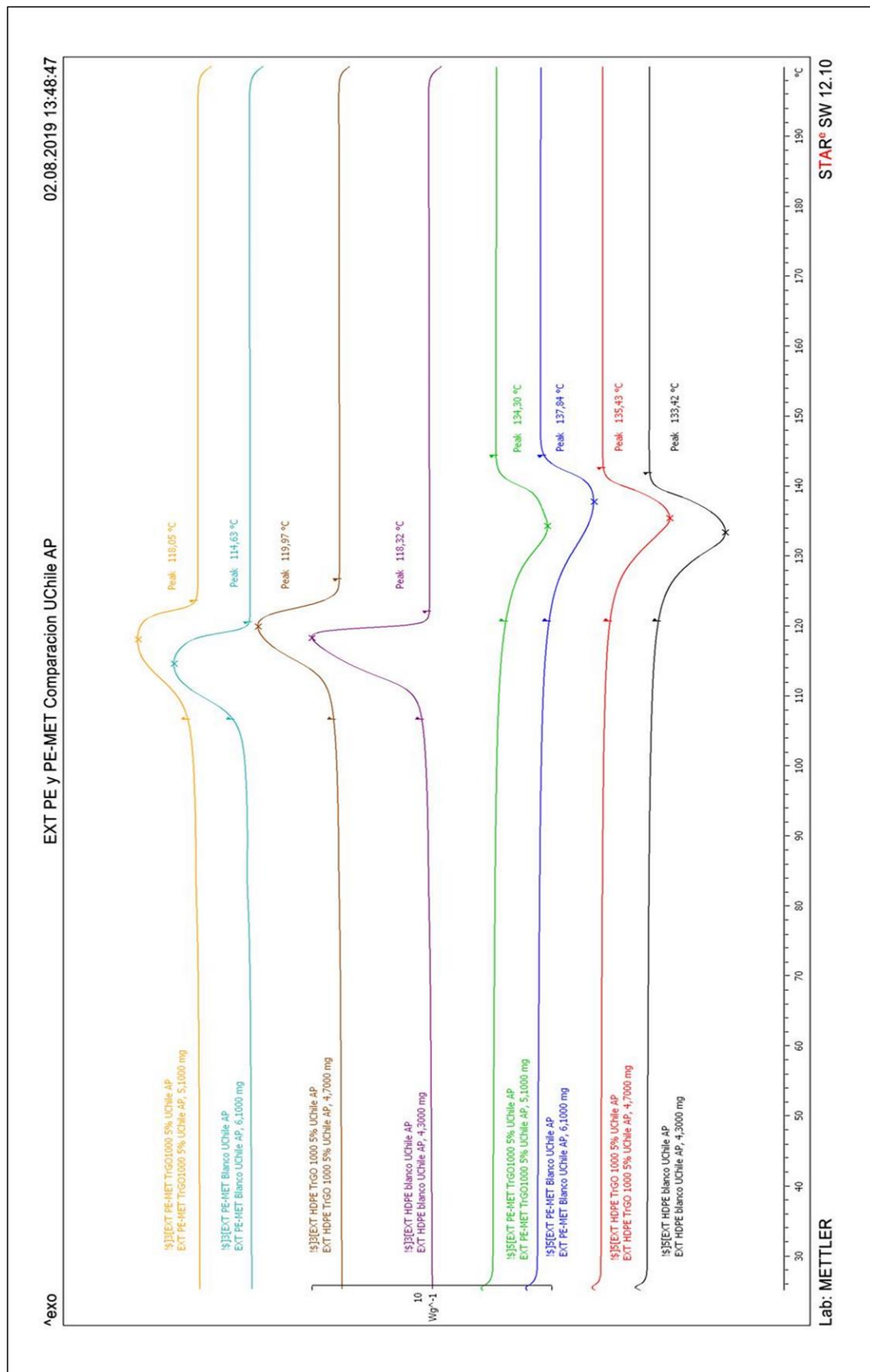
Esto se traduce en mejores propiedades mecánicas y de resistencia ya que se observan hendiduras mucho más visibles en comparación con la uniformidad que presenta el TrGO en el corte. Este material desplazado, representa puntos de estrés del material que, ante la presencia de esfuerzos, generan el desplazamiento del material a lo largo del eje del corte criogénico. Estos resultados, demuestran que la adhesión y afinidad entre el GO-AM a la matriz de PA-6 es mucho mejor en comparación; por lo tanto, esto genera químicamente una estructura más resistente concordando de este modo con los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos del material.

## **7.16 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO DE NANOCOMPOSITOS**

La cristalinidad del PE de alta densidad, así como las cualidades semi-cristalinas de la PA-6 en estado natural no permiten la transferencia de gas en altas cantidades. Los cambios en esta propiedad, ha sido un punto ampliamente discutido en los resultados de las pruebas obtenidas en laboratorio, haciendo énfasis en la permeabilidad de las membranas que, con la modificación de la matriz, no genera una propiedad de barrera, sino que, por el contrario, incrementa la difusión del gas. A este comportamiento se le suele atribuir el hecho de que la matriz del polímero con las modificaciones, ha sufrido cambios significativos en su cristalinidad. Para sustentar esta hipótesis, se ejecutó una calorimetría diferencial de barrido (DSC) a las muestras más representativas con el objetivo de verificar si efectivamente ocurrió cambios importantes en la matriz de los termoplásticos usados. Las variaciones en la temperatura de fusión, así como los cambios en la entalpia de fusión pueden confirmar este postulado.

En primer lugar, se analizó la muestra sintetizada de PE-MET en blanco y se comparó con la muestra modificada con TrGO1000 al 5% de carga, ejecutando ciclos de calentamiento dinámico de 25 °C a 200 °C y enfriamiento dinámico de 200°C a 25 °C. Bajo los mismos parámetros, se ejecutó el análisis de las muestras comerciales de HDPE en blanco y modificada y se compararon los resultados para identificar también las variaciones que representan una catálisis metaloceno vs Ziegler Natta.

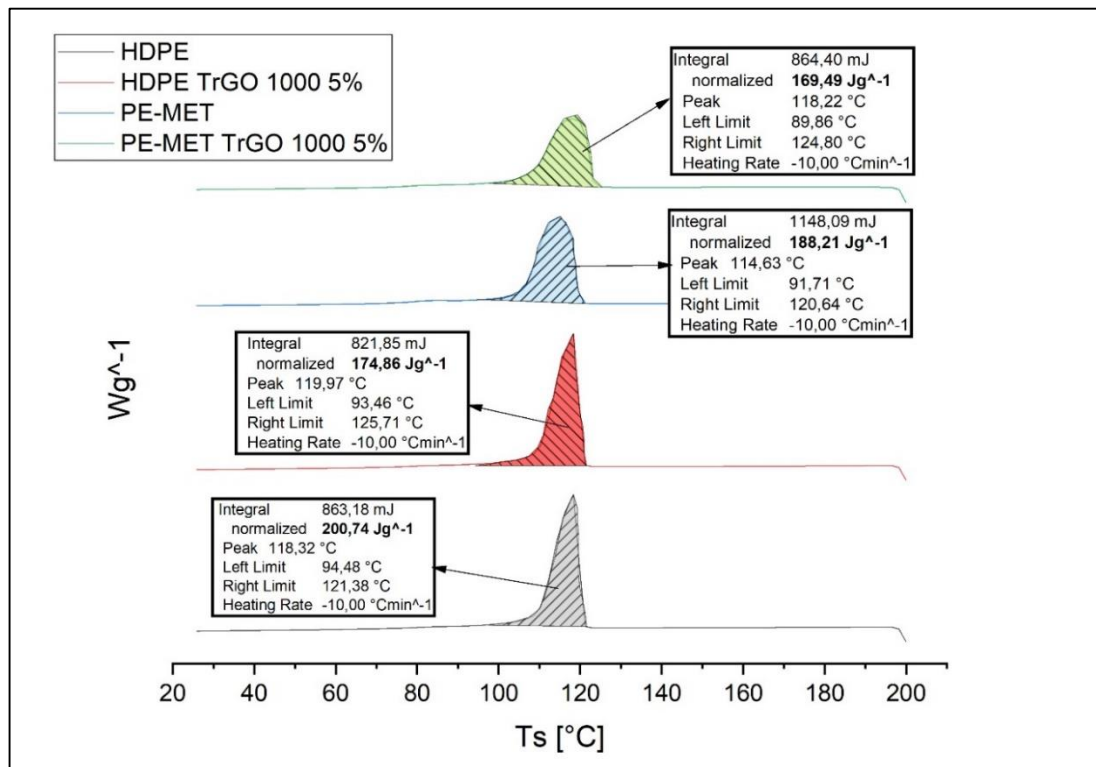
**Gráfico 31.** Comparación Análisis DSC de HDPE y PE-MET con modificaciones al 5% de TrGO1000.



**Tabla 20.** Entalpia y temperatura fusión de los nanocompositos de HDPE y PE-MET.

HDPE					
Relleno	T° C	$\Delta H_f$ 100 %(J/g)	$\Delta H_f$ %(J/g)	% Cristalinidad $\alpha$	% Variación
Blanco	118,32	293	200,74	68,51194539	0
5% TrGO 1000	119,97	293	174,86	59,67918089	-12,8922985
PE-MET					
Relleno	T° C	$\Delta H_f$ 100 %(J/g)	$\Delta H_f$ %(J/g)	% Cristalinidad $\alpha$	% Variación
Blanco	114,63	293	188,21	64,23549488	0
5% TrGO 1000	118,22	293	169,49	57,84641638	-9,94633654

**Gráfico 32.** Entalpias de Fusión registradas para nanocompositos de PE con modificaciones de TrGO1000 al 5%



En el grafico 31, así como en los datos adjuntos, se observa una variación en los picos de la temperatura de fusión de ambos materiales. Estos desfases resultan más notorios en la muestra PE-MET que con respecto al HDPE dándole un poco más de estabilidad térmica al material que no se relacionan directamente con los cambios en la cristalinidad sino en el ordenamiento del mismo (Debido a que los medios más porosos tardan más en calentarse por lo que los volúmenes libres actúan como aislantes térmicos)<sup>78</sup>(García 2012). Esto es posible, ya que como se pudo comprobar con datos bibliográficos, la cristalinidad del HDPE sin modificar así como el del PE-MET está en un rango aproximado de 68 y 64% respectivamente (Rango aproximado de las muestras comerciales 60-80%)<sup>79</sup>, siendo este último menos cristalino en su estructura y sustentando finalmente que la catálisis metalloceno da lugar a más volúmenes libres presentes en su matriz (Widmann 2001).

Ahora, en lo correspondiente a modificaciones del polímero, se pudo comprobar la hipótesis inicial que se tenía de los cambios en la cristalinidad del material a razón de la presencia de aglomeraciones de láminas de óxido de grafeno y, por ende, el incremento de la permeabilidad. Teniendo en cuenta la entalpía de fusión teórica en el cual se establece un parámetro de referencia de un polímero 100% cristalino con respecto al trabajado en el laboratorio, la entalpía de fusión se redujo en ambos casos siendo mayor para el HDPE. Esta disminución del 12% en la cristalinidad establece que los efectos de la nucleación de material polimérico con el óxido de grafeno es mucho mayor cuando la matriz esta ordenada producto

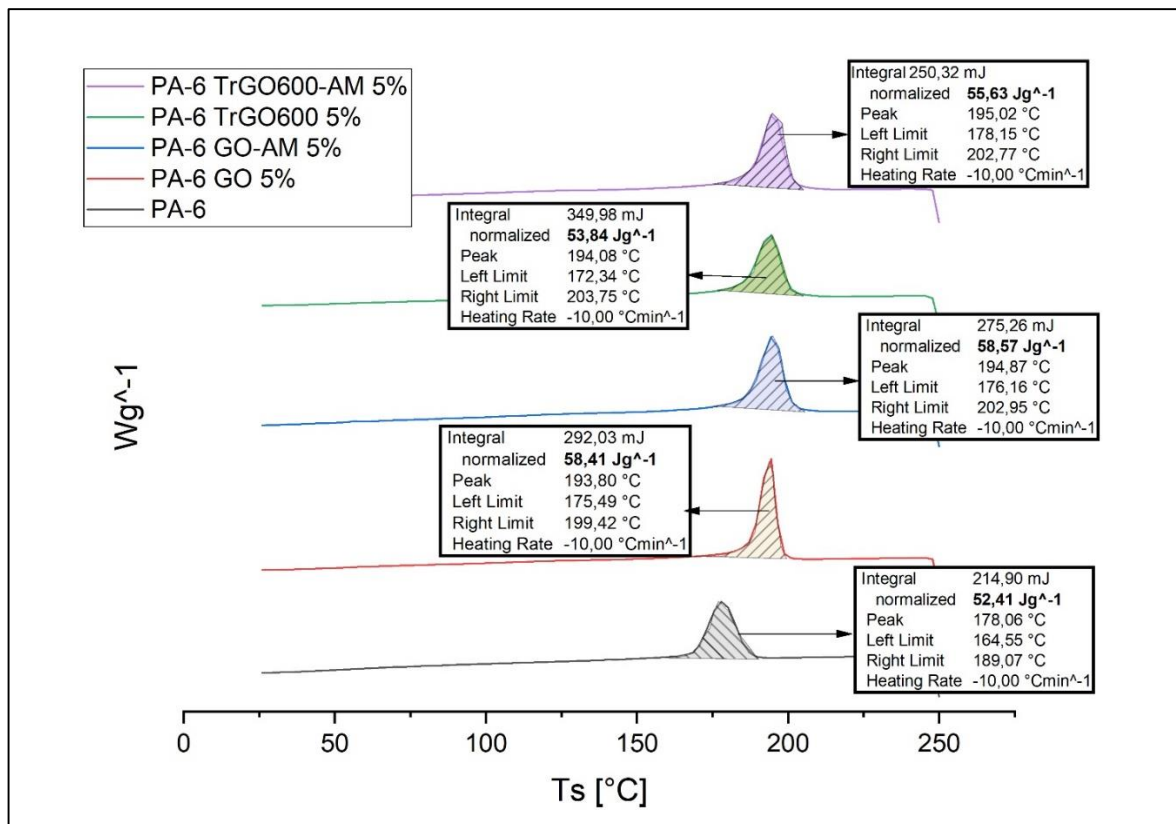
---

<sup>78</sup> GARCIA 2012. SÍNTESIS DE AEROGELAS CON SECADO A PRESIÓN ATMOSFÉRICA. Centro de investigación en materiales avanzados s.c

<sup>79</sup> WIDMANN, 2001. Interpretación de curvas TGA y Curvas DSC. Informaciones para los usuarios de los sistemas de termoanálisis METTER TOLEDO

de un sistema más cristalino, dando lugar a deformaciones en el polímero que permiten el paso de gas a través del mismo. En cuanto al PE-MET la disminución del 9% en su cristalinidad verifica que efectivamente los cambios que ocurren son graduales hasta cierto punto de la modificación, por lo que el impacto que se genera debido a su mismo estado pseudo-amorfo, impide que ocurran cambios significativos en la matriz que permitan impulsar o incrementar la permeabilidad de gases.

**Gráfico 33.** Entalpias de Fusión registradas para nanocompositos de PA-6 modificados.



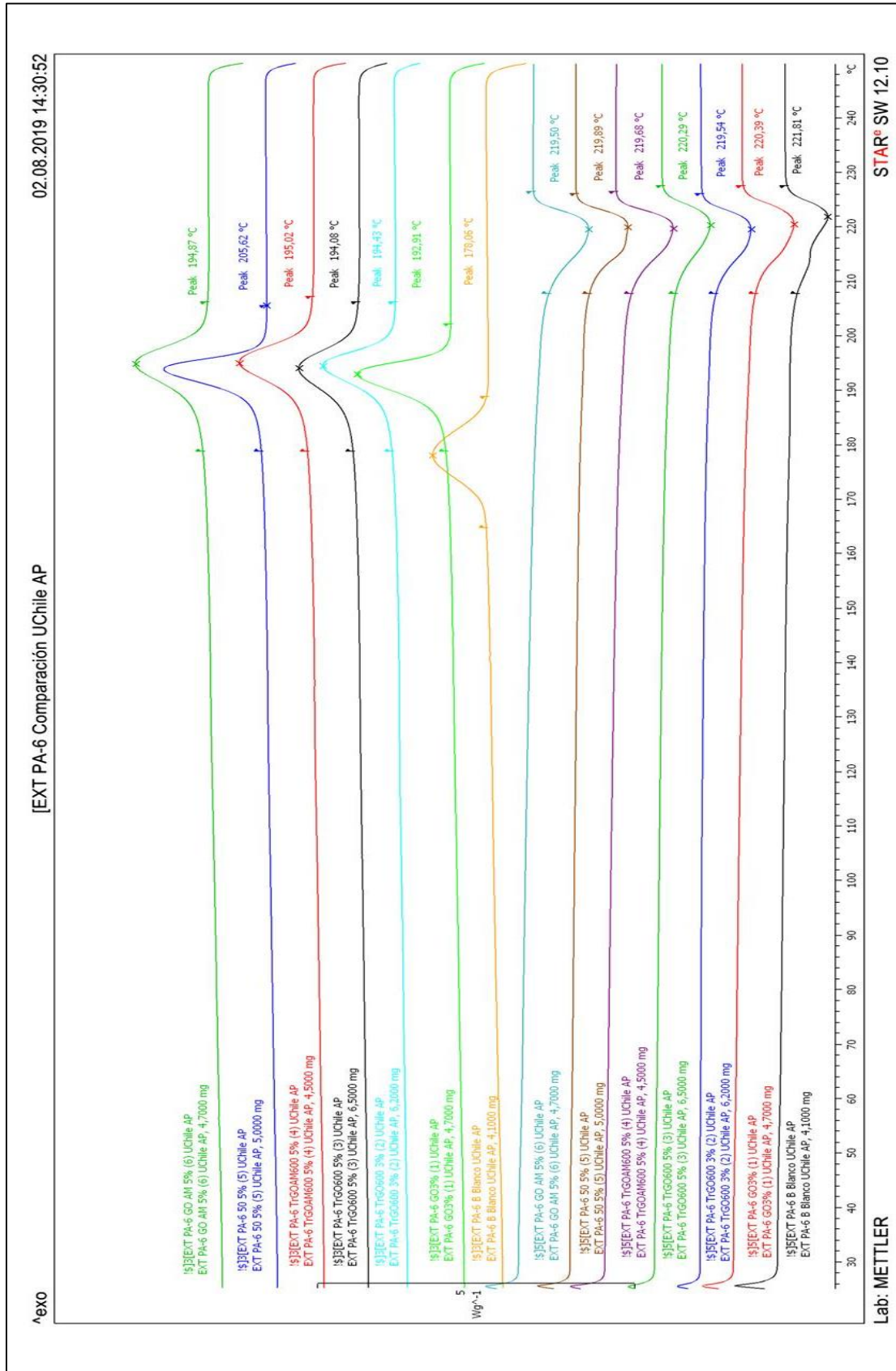
En segundo lugar, se analizaron las muestras polares de PA-6 con sus respectivas modificaciones con ciclos calentamiento dinámico de 25 °C a 250°C y enfriamiento dinámico de 250 °C a 25°C (Gráfico 34). Según los datos obtenidos (Tabla 21), se corrobora que la

muestra sin modificar, posee una cristalinidad baja de alrededor de 22% (Coherente con los datos de materiales semi-cristalinos)<sup>80</sup>. En el análisis de la PA-6 modificada, existe 2 hechos imposibles de ignorar.

---

<sup>80</sup> WIDMANN, 2001. Interpretación de curvas TGA y Curvas DSC. Informaciones para los usuarios de los sistemas de termoanálisis METTER TOLEDO

**Gráfico 34.** Comparación Análisis DSC de muestras de PA-6 modificada.



**Tabla 21.** Entalpia y temperatura fusión de los nanocompositos de PA-6.

PA-6					
Relleno	T° C	$\Delta H_f$ 100 %(J/g)	$\Delta H_f$ %(J/g)	% Cristalinidad $\alpha$	% Variación
Blanco	178,06	230	52,41	22,78695652	0
GO 3%	192,91	230	62,85	27,32608696	19,9198626
GO 5%	193,8	230	58,41	25,39565217	11,4481969
GO-AM 5%	194,87	230	58,57	25,46521739	11,7534822
TrGO600 3%	194,43	230	54,07	23,50869565	3,16733448
TrGO600 5%	194,03	230	53,84	23,40869565	2,72848693
TrGO600-AM 5%	195,02	230	55,63	24,18695652	6,14386567

El primero de ellos, es la variación tan importante, que existe en la temperatura de fusión de la poliamida en blanco con los nanocompositos. En el proceso endotérmico de la prueba si bien no parece tener un cambio importante, es en el proceso exotérmico donde se observa que existe un cambio importante en la temperatura de fusión del material de alrededor de 14°C. Estos cambios dan indicios de que el material modificado se cristaliza con más rapidez por lo que en su estructura puede existir tanto un cambio físico como químico del material (producto de la interacción de los elementos polares con la matriz). Un factor que justifica dicho argumento es el hecho de que el porcentaje de cristalinidad aumenta; esto implica que independientemente del tipo de nanopartículas polares, hay una interacción del relleno que varía según la organización y distribución que adopte al acomodarse en los volúmenes libres existentes. Nótese, que existe una causalidad en la cantidad de relleno aplicado con los cambios en la cristalización, ya que la entalpia de fusión es mayor cuando el material se modificó al 3%. Una modificación superior, indica que efectivamente existen

recristalizaciones pequeñas en la matriz de reducen de nuevo esta propiedad del material haciéndolo técnicamente más amorfo.

En ese orden de ideas, y de acuerdo con los resultados obtenidos, estos cambios explican como las tendencias de permeabilidad se mantienen constantes hasta el 3% de concentración de relleno y aumentan conforme aumenta este mismo factor como ocurre en el caso de la PA-6 modificada con GO-AM y TrGO600.

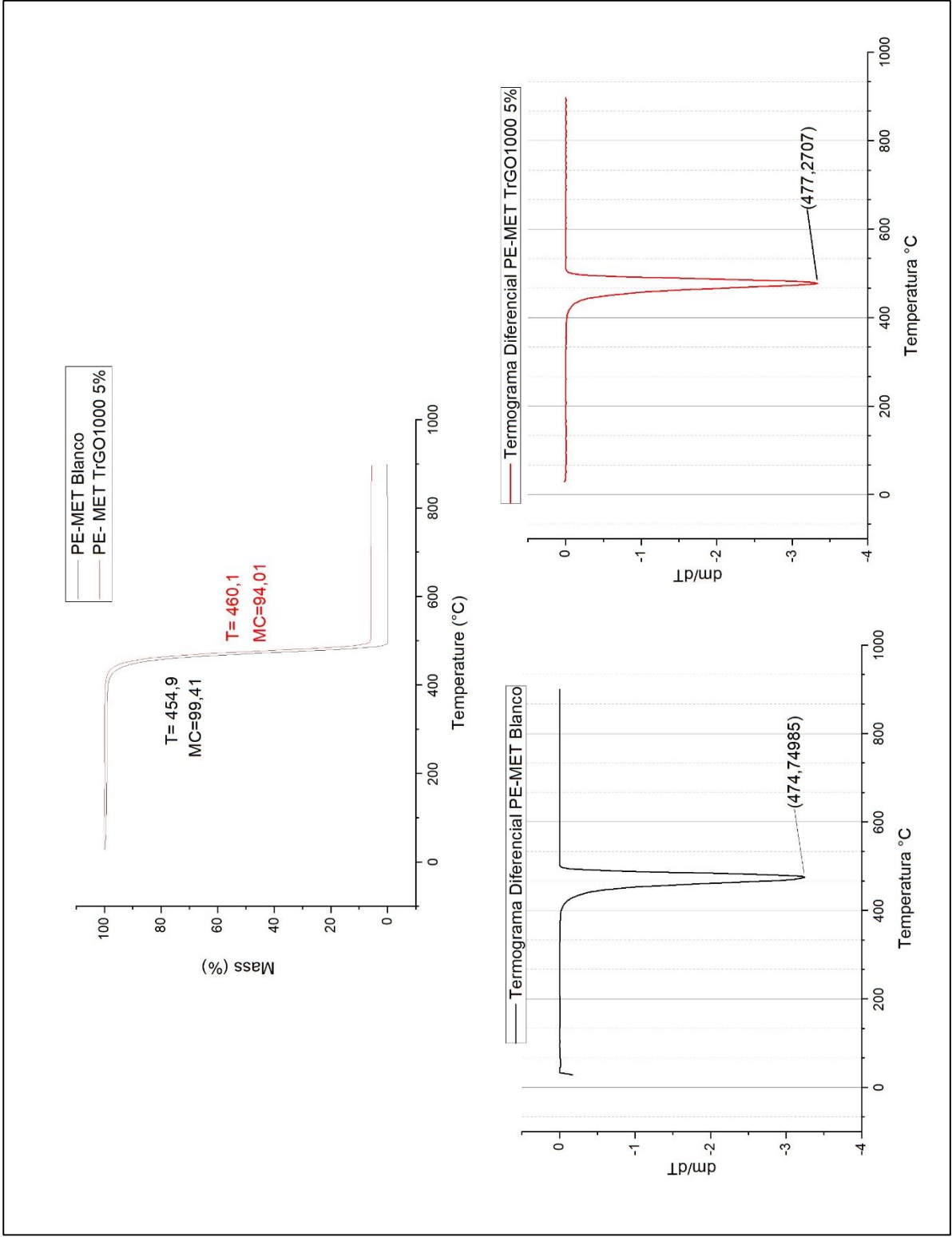
Finalmente, a estos resultados, se les puede atribuir también el grado afinidad que puede tener cada tipo de relleno con la matriz. Aunque no es del todo observable, el análisis de resultados el GO y TrGO600 dan un indicio que permite correlacionar estos resultados con la resistencia del material. Recordemos que el GO presentó cambios bruscos en los módulos a los cuales se le atribuía aglomeraciones y presencia de inconformidades en posibles zonas amorfas al 5% de relleno. Por lo que se puede observar, efectivamente es entre el 3 y 5% de la modificación en los que los cambios de cristalinidad disminuyen considerablemente en un rango aproximado al 8% por lo que estos argumentos cobran sentido. Del mismo modo ocurre con caso del TrGO600 que, al ser más sutil en sus cambios de módulos, se justifican con el cambio mínimo en la cristalinidad dando a entender que la polaridad (si se compara con los rellenos aminados), impactan según el grado de funcionalidad del relleno.

## 7.17 ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO DE NANOCOMPOSITOS

Con el fin de completar el análisis térmico del material, como factor final se tuvo en cuenta un análisis termogravimétrico (TGA) para los compositos más representativos de la práctica. Esta técnica, permite determinar el porcentaje en masa del contenido de óxido de grafeno presente y evalúa los cambios en la temperatura de degradación a razón de los refuerzos presentes en la matriz. Así las cosas, se determinó la masa bajo calentamiento constante y se mantuvo bajo una atmosfera controlada de nitrógeno en todos los casos sin excepción; de este modo, bajo la descomposición pirolítica del plástico es posible determinar las variaciones tanto en peso como en la temperatura del material.

Los gráficos 35 y 36 muestran los resultados del análisis de las muestras de PE-MET y HDPE respectivamente. En ambas pruebas, se analizó tanto el material en blanco como el nanocomposito modificado al 5% de TrGO1000. Como primera observación, ambos materiales no presentan ningún tipo de descomposición inicial, manteniendo una linealidad en las curvas de medida hasta el punto de degradación. Para el PE sintético sin modificar, se observa una degradación completa del material entre temperaturas de 400 y 500°C aproximadamente. Nótese que, para la muestra modificada, aunque conserva el mismo rango térmico de descomposición por efecto de la naturaleza del polímero, la temperatura leída por el equipo en el punto de inflexión se incrementa aumentando en consecuencia su resistencia al degradado térmico. Una manera de corroborar dicho postulado, es considerando el análisis diferencial de la curva termogravimétrica, ya que permite obtener con mayor precisión la temperatura promedio del punto de inflexión.

Gráfico 35. TGA y TGD de PE-MET al 0 y 5% de relleno TrGO1000.



En efecto, la termograma diferencial comprobó que ocurre un incremento en la resistencia térmica del material de aproximadamente  $2,52^{\circ}\text{C}$  que, aunque leve, indican un efecto de ralentización en la degradación del composito; adicionalmente, queda un excedente de  $4\% \pm 1$  de material residual, que corresponden al porcentaje de relleno del óxido de grafeno presente en la muestra.

El HDPE por su parte, presenta los mismos patrones de la muestra sintetizada. La muestra en blanco presenta una degradación total y los rangos de temperatura se mantiene en un rango propio del material termoplástico similares al rango anterior<sup>81</sup>. Sin embargo, de acuerdo con el termograma diferencial y los datos obtenidos por el equipo de laboratorio, la variación de la temperatura de la muestra en blanco con el nanocomposito presenta un incremento mucho mayor en la temperatura de degradación de aproximadamente  $7^{\circ}\text{C} \pm 1$ . En este caso al ser un poco mayor que el caso anterior, y conociendo sus métodos de síntesis, la resistencia térmica observable presumiblemente se relaciona con un mayor peso molecular en comparación al material sintético evitando así que en presencia de nanopartículas de óxido de grafeno inhiban el envejecimiento o degradado térmico del material. En cuanto al porcentaje en masa residual se corrobora la cantidad de relleno presente en la muestra equivalente a un  $4\% \pm 1$  de láminas de TrGO1000.

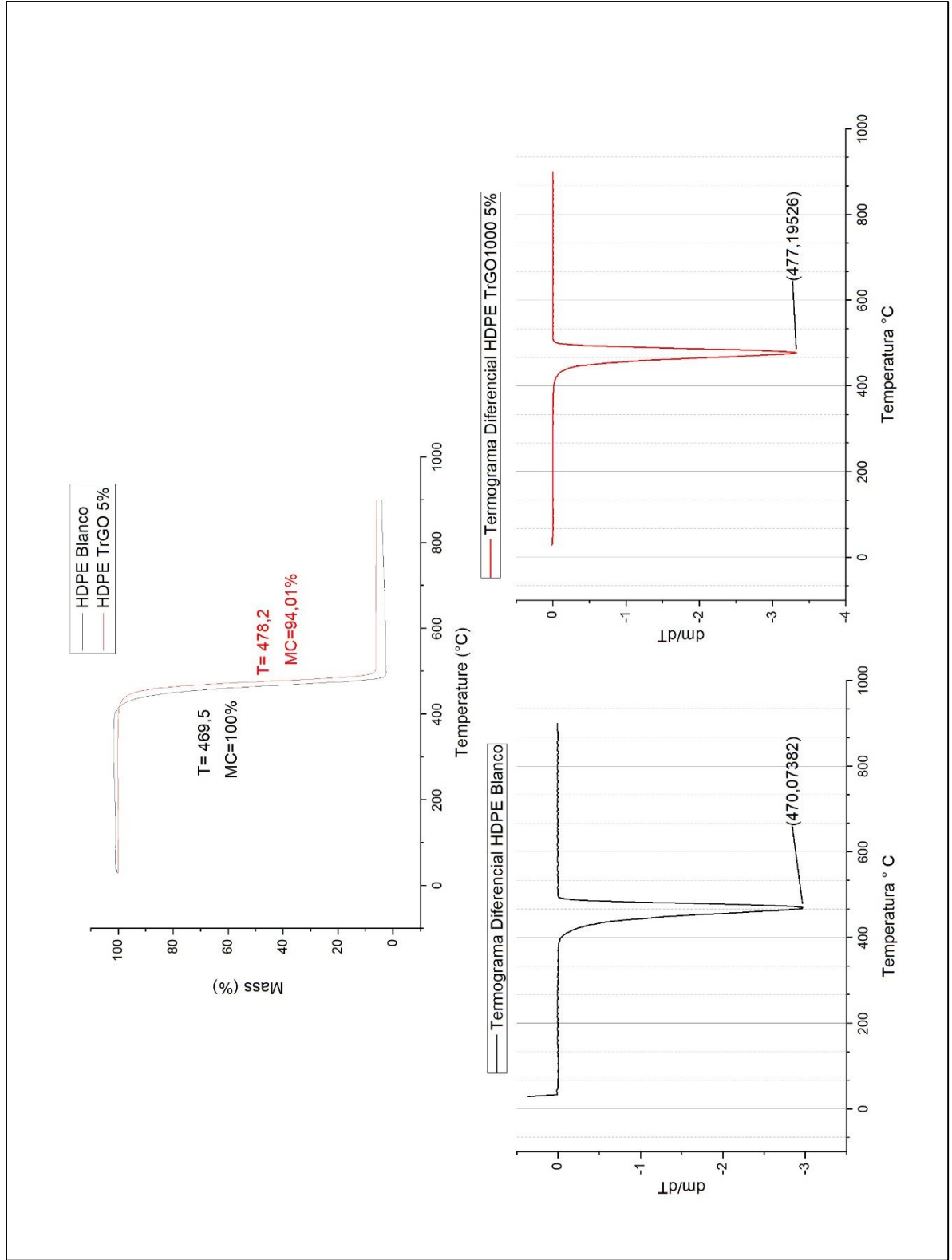
---

<sup>81</sup> WIDMANN, 2001. Interpretación de curvas TGA y Curvas DSC. Informaciones para los usuarios de los sistemas de termoanálisis METTER TOLEDO

**Tabla 22.** Resultados de Termograma Diferencial TGD con base en el TGA de muestras de PE.

<b>MUESTRA</b>	<b>TGD</b>	<b><math>\Delta T</math></b> <b>°C</b>	<b>%MC</b>	<b>CALIBRACION</b> <b>EQUIPO</b>
PE-MET Blanco	474,75	2,52	99,41	±1
PE-MET 5% TrGO1000	477,27		94,01	±1
HDPE Blanco	470,1	7,1	100	±1
HDPE 5% TrGO1000	477,2		94,01	±1

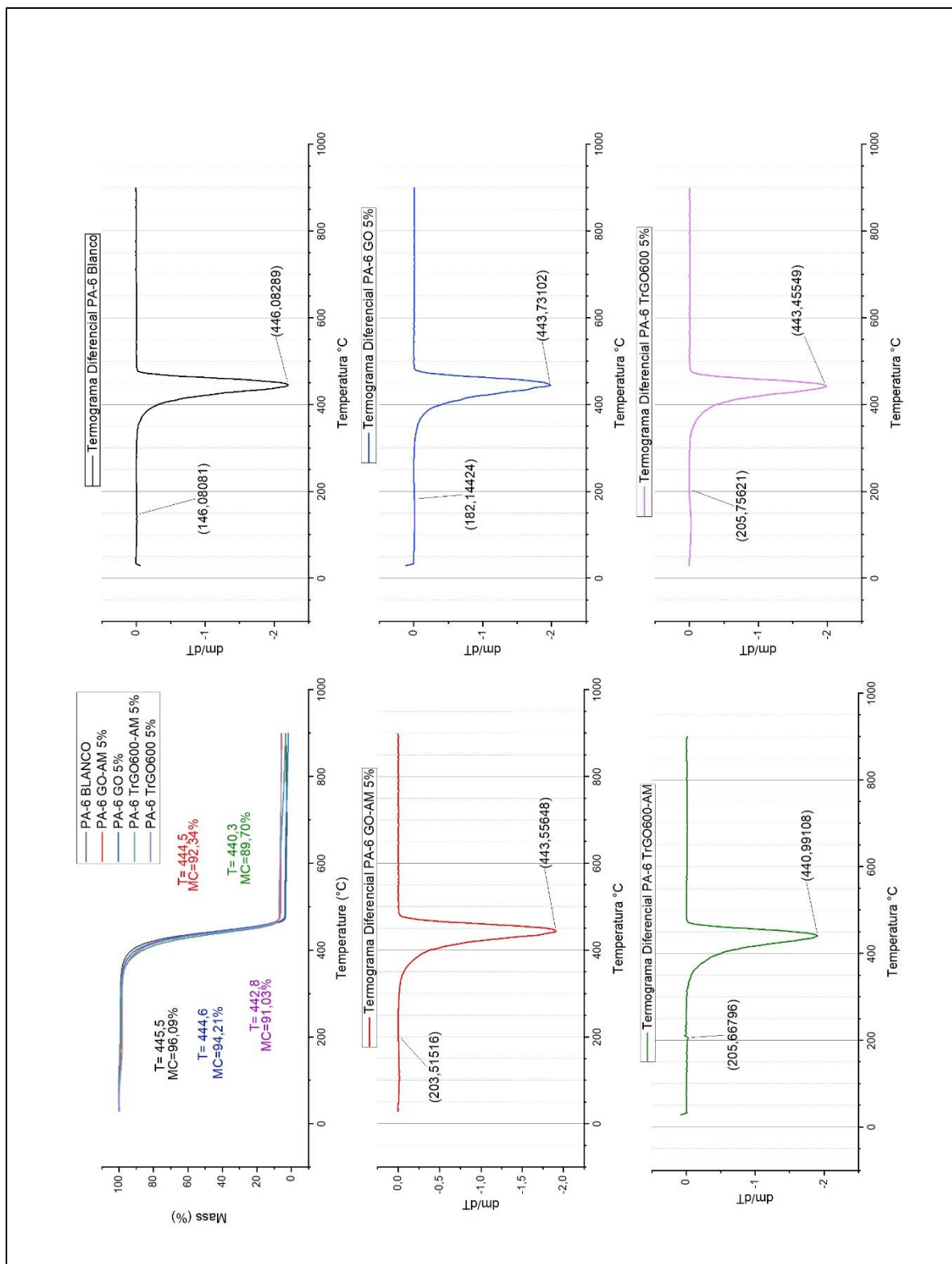
Gráfico 36. TGA y TGD de HDPE al 0 y 5% de relleno TrGO1000.



Finalmente, se analizaron todos los nanocompositos modificados al 5 % (GO-AM, GO, TrGO600-AM y TrGO600) con la muestra en blanco de la Poliamida utilizada (Grafico 37). A primera vista cabe resaltar que todas las muestras presentan una descomposición inicial de aproximadamente 1 y 2 % de masa entre temperaturas de 150 a 200 °C, en este polímero es normal tener esta pérdida ya que corresponde a una cantidad de agua remanente que estaba presente en la matriz polimérica producto de la absorción de humedad (siendo la PA-6 TrGO600 la de mayor contenido degradado visible). Fuera de eso, a simple vista no es posible determinar las variaciones en la temperatura de degradado del material por lo que, es necesario revisar el termograma diferencial (TGD) de las curvas de medidas obtenidas en el TGA. En el análisis de los puntos mínimos de la curva derivada, cuyo rango se ubica entre los 400 y 500 ° C, presenta temperaturas correspondientes a los puntos de inflexión coherentes con los datos del equipo usado. Aunque es posible observar una leve reducción en la temperatura de descomposición del material, esta variación no supera más de 2.5°C por lo que la funcionalización del material con el relleno no altera significativamente la resistencia de la muestra salvo del PA-6 TrGO600-AM. Este caso en específico, señala una disminución mayor en la temperatura del punto de inflexión de aproximadamente 5,1°C. Comparando con los resultados obtenidos por su isotropa más funcionalizada (PA-6 GO - AM), no es posible atribuirle este efecto netamente a la afinidad entre ambos materiales, sino al exceso que pueda existir en el polímero por aglomeraciones localizadas; de otro modo, ambas muestras deberían tener una alteración casi idéntica en su resistencia térmica independientemente de la masa residual existente. Un hecho que sustenta este último argumento, es la existencia de un 7% de contenido orgánico residual de TrGO600-AM que

difiere en comparación, con el 4% de masa restante que presentan sus hermanas isótropas y que de un modo u otro no presenta variaciones entre ellas.

**Gráfico 37.** TGA y TGD de PA-6 al 0 y 5% de relleno GO, GO-AM, TrGO600 y TrGO600-AM.



Por lo cual, este punto establece que el exceso de un componente puede alterar tanto positiva como negativamente la resistencia térmica del material dependiendo de condiciones específicas propias del material como naturaleza del polímero, polaridad y grado de

**Tabla 23.** Resultados de Termograma Diferencial TGD con base en el TGA de muestras de PA-6 dispersión.

MUESTRA	TGD	$\Delta T$ °C	%MC	CALIBRACIÓN EQUIPO
PA-6 BLANCO	446,1	0	96,09	$\pm 4$
PA-6 GO-AM 5%	443,6	2,5	92,34	$\pm 4$
PA-6 GO 5%	443,73	2,37	94,21	$\pm 1$
PA-6 TrGO600-AM 5%	440,991	5,109	89,7	$\pm 4$
PA-6 TrGO600 5%	443,46	2,64	91,03	$\pm 4$

Por último, el análisis del contenido de material presenta una incongruencia atribuida a un desajuste del equipo en su calibración. Como se puede observar, la descomposición total de una muestra en blanco se ubica hasta el 96% de su masa. Revisando los resultados experimentales de muestras similares en donde se operó con la misma matriz<sup>82</sup>, se comprobó que en efecto, el equipo sufrió una desajuste de aproximadamente  $\pm 4$  unidades en el porcentaje másico degradado observable. Teniendo en cuenta esta corrección, y complementando los argumentos anteriores de variaciones térmicas, los datos obtenidos concuerdan con el porcentaje en masa esperado en cada muestra variando entre  $\pm 1$  y 2% de

<sup>82</sup> WIDMANN, 2001. Interpretación de curvas TGA y Curvas DSC. Informaciones para los usuarios de los sistemas de termoanálisis METTER TOLEDO

contenido orgánico residual producto de la dispersión de la nanopartícula en la matriz de poliamida (Tabla 23).

Cabe mencionar que es posible hacer este tipo de identificaciones de contenido de óxido de grafeno, ya que estas láminas no se degradan bajo las condiciones en las cuales se ejecutó en análisis TGA, por lo que los polímeros como el PE y la PA-6 logran degradarse por completo dejando un residuo constante de relleno. Sin embargo, hay que tener en cuenta que en los cambios térmicos mencionados entre las muestras poliméricas pueden verse involucrados también, procesos como la degradación inducida del material por medio térmico (en el desarrollo del nanocomposito) y/o por agentes externos no previstos que puedan generar envejecimiento anticipado del material polimérico.

## CONCLUSIONES

- La generación de nanocompositos se ve afectada por la naturaleza misma del material, la cristalinidad, la polaridad del polímero, así como la de relleno, son claves para el diseño y desarrollo de la membrana.
- El polietileno, presentó una serie de modificaciones en su dominio cristalino con los nanocompositos al 3 y 5 % de TrGO<sub>1000</sub>, lo cual altero su permeabilidad al crear nuevos caminos de difusión del gas creando así un efecto de recristalización del material que se ven favorecidos por la afinidad del relleno con la matriz.
- Es importante estudiar más a fondo la polimerización in-situ, si bien los resultados no fueron favorables, se demostró que es posible obtener resultados positivos. Un soporte en el catalizador, así como un control estricto de las condiciones de la reacción pueden optimizar el proceso para obtener el nanocomposito.
- En algunos resultados de permeabilidad, los resultados obtenidos implicaron una reducción de la misma, esto es posible, gracias a que las láminas presentes en la matriz ocupan los volúmenes libres generando un camino más tortuoso que limita la difusión del gas.
- Las interacciones de los grupos polares oxigenados del GO y TrGO con la poliamida son bajas en porcentajes de relleno superiores al 3% y en exceso resultan perjudiciales al crear aglomeraciones preferenciales entre nanopartículas dada la misma naturaleza de las láminas y alterando la integridad de la matriz del polímero.

- La cantidad de grupos funcionales presentes en la estructura del óxido de grafeno GO inducido a en la poliamida al 5%, en comparación con el TrGO, impulsa negativamente las cualidades de dispersión y afinidad entre el polímero y el relleno.
- Para prospecciones de desarrollo de membranas permeables, el GO-AM genero gran expectativa al mostrar resultados muy optimistas en los resultados de permeabilidad de CO<sub>2</sub> Y H<sub>2</sub>S conforme se aumentó la concentración del 3 al 5%, esto en parte es gracias a la afinidad que se logró con la Poliamida (PA-6) que comparte elementos químicos afines entre ellos y con los gases ácidos.
- El TrGO<sub>600</sub> demostró una sobreestimación en la permeabilidad con la poliamida al emplear concentraciones superiores al 3%. Dada su baja compatibilidad con la poliamida, se pudo crear medios de alta difusión por posibles aglomeraciones entre nanopartículas; sin embargo, a concentraciones inferiores al 3%, mostró un incremento aceptable que sólo se vio limitada al porcentaje inducido de relleno como la naturaleza del polímero. Siendo así, y de acuerdo a las referencias bibliográficas, no se descarta del todo su uso en el tratamiento de gases ácidos si se corrige el tipo de polímero empleado en la membrana.
- Se considera la posibilidad de generar membranas modificadas, diseñadas específicamente para la deshidratación del gas. Los resultados con polietileno a pesar de no lograr una compatibilidad, muestran una influencia evidente entre el TrGO<sub>600</sub> y la permeabilidad del vapor de agua en concentraciones al 3%. Siendo así, una matriz polimérica polar que comparta propiedades químicas afines con los grupos polares,

puede ser empleado y evaluado para tal fin como es el caso de la poliamida con GO-AM y su influencia hidrofílica.

## RECOMENDACIONES

El uso de GO-AM genera prospecciones positivas para aplicaciones en la industria del gas. En primer lugar, los resultados que mostraron con la PA-6 dan pie a realizar más estudios que empleen esta nanopartículas en membranas fabricadas con otro tipo de poliamidas de mayor resistencia, dada la compatibilidad y rendimiento que mostraron por su afinidad química no solo con la matriz y el relleno, sino también por su influencia sobre los gases ácidos.

Por otro lado, se recomienda, iniciar estudios en la implementación del GO-AM y TrGO<sub>600</sub> en acetato de celulosa. Si bien su estructura es más compleja que los termoplásticos empleados como para definir a ciencia cierta la afinidad matriz/relleno, los resultados de permeabilidad demuestran que la interacción del óxido de grafeno aminado y térmicamente reducido con los gases de interés pueden potenciarse con este polímero ya que este es por excelencia mejor material para desarrollo de membranas en la industria del gas. Así mismo, y de acuerdo con los resultados obtenidos con el HDPE frente a las pruebas de permeabilidad del agua, se recomienda indagar en la generación del nanocompositos de acetato de celulosa con TrGO<sub>1000</sub> con bajos porcentajes de relleno, que evalúen la protección del material por influencia hidrofóbica, al inhibir la degradación de la matriz por vapor de agua.

Finalmente, y debido a que el acetato de celulosa no se comporta como un termoplástico que puede reprocesarse vía mezclado fundido, se debe considerar la elaboración de estas membranas modificadas por el método de solución considerando la corrección de dispersión de nanopartículas; de este modo, en la matriz no se generaría horizontalidad de las láminas

de grafeno por asentamiento y en consecuencia el desarrollo de una propiedad de barrera que limite la permeabilidad.

## BIBLIOGRAFIA

AL-GAASHANI, R., A. NAJJAR, Y. ZAKARIA, S. MANSOUR, y M. A. ATIEH. 2019. "XPS and Structural Studies of High Quality Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Prepared by Different Chemical Oxidation Methods." *Ceramics International* 45 (11): 14439–48. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.165>.

ALI, Akbar, RAMYAKRISHNA Pothu, HUSSAIN Sajid, SHAHNAWAZ Phulpoto, SAJJAD Muhammad, y HUSSAIN Khalid. 2019. "Materials Science for Energy Technologies Graphene-Based Membranes for CO<sub>2</sub> Separation." *Materials Science for Energy Technologies* 2 (1): 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.11.002>.

ASTM D638 – 14. 2016. "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics." *ASTM International* 82 (C): 1–15. <https://doi.org/10.1520/D0638-14.1>.

ASTM E 96. 1995. "Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, E 96/E 96M - 05" i: 1–8.

ASTM International, West Conshohocken. 2017. "ASTM D4084 - 07 Método de Prueba Estándar Para El Análisis de Sulfuro de Hidrógeno En Combustibles Gaseosos (Método de Velocidad de Reacción de Acetato de Plomo)." 2017. <https://doi.org/10.1520 / D4084-07R17>.

BARQUÍN, Ana Fernández. 2018. "Preparación y Caracterización de Membranas Planas y de Fibras Huecas Para La Separación de CO<sub>2</sub>. Preparation and Characterization of Flat and Hollow Fiber Membranes for CO<sub>2</sub> Separation." Universidad de Cantabria.

BENAVENTE, R, y CSIC MADRID. 1997. "Polímeros Amorfos, Semicristalinos, Polímeros Cristales Líquidos y Orientación." Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros CSIC. Madrid I: 52–64. [https://ruc.udc.es/dspace/bitstream/handle/2183/9633/CC\\_32\\_art\\_2.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://ruc.udc.es/dspace/bitstream/handle/2183/9633/CC_32_art_2.pdf?sequence=1&isAllowed=y).

BERGEL, Marco, y TIERNO Ignacio. 2009. "Sweetening Technologies - A Look at the

Whole Picture.” International Gas Union World Gas Conference Papers 3: 2215–31.

BLANCO, Clara, SANTAMARI Ricardo, BOTAS Cristina, A Patricia, RODRI Francisco, GRANDA Marcos, M DOLORES GUTIE, y MENE Rosa. 2012. “Critical Temperatures in the Synthesis of Graphene-like Materials by Thermal Exfoliation – Reduction of Graphite Oxide” 2: 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.059>.

CAMPBELL. 2003. “Technical assistance for the design , operation , and maintenance of Gas Plants.”

CUI, YANBIN, S I KUNDALWAL, y S KUMAR. 2016. “Gas Barrier Performance of Graphene / Polymer Nanocomposites.” Carbon 98: 313–33. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.018>.

DE, D E Marzo. 2007. “Comisión de Regulación especificaciones de calidad del gas natural en el punto de,” 7–16.

DE, Documento. 2017. “Balance\_Gas\_Natural\_2017-2026\_26122017\_VF,” 0–63. [http://www1.upme.gov.co/Hidrocarburos/publicaciones/Balance\\_Gas\\_Natural\\_2017-2026\\_26122017\\_VF.pdf](http://www1.upme.gov.co/Hidrocarburos/publicaciones/Balance_Gas_Natural_2017-2026_26122017_VF.pdf).

DELGADO, Katherine. 2007. “Estudio De La Polimerización De Etileno En Sistemas Homogéneos y Heterogeneos.” Universidad de Chile.

DORTMUNDT David, y DOSHI Kishore. 1999. “Recent Developments in CO 2 Removal Membrane Technology.”

DREWNIAK Sabina, MUZYKA Roksana, STOLARCZYK Agnieszka, PUSTELNY Tadeusz, KOTYCZKA-MORAŃSKA Michalina, y SETKIEWICZ Maciej. 2016. “Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors.” Sensors (Switzerland) 16 (1). <https://doi.org/10.3390/s16010103>.

ESCOBAR, Karla. 2007. “Estudio de Membranas Poliolefénicas para La Separación de Mezclas de Gases.,” 46.

FORNES, T D, AND D R PAUL. 2003. “Modeling Properties of Nylon 6 / Clay

Nanocomposites Using Composite Theories” 44: 4993–5013. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00471-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00471-3).

GARCÍA, Beatriz Alejandra. 2012. “Síntesis de Aerogeles Con Secado a Presión Atmosférica.” CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS S.C.

GARCIA MARTINEZ, Vanessa. 2013. “Estudio de La Estabilidad Del Óxido de Grafeno Con El Tiempo.” Instituto Nacional Del Carbón, 61. <http://hdl.handle.net/10651/19083>.

Gas Processors Association. 2004. GPSA - ENGINEERING DATA BOOK. Twelfth Ed. Vol. I & II. Tulsa, Oklahoma 74145.

GÓMEZ, Moisés. 2014. “Estudio de compósitos de polipropileno y policaprolactama con nanopartículas esféricas y laminares de sílice y caracterización de sus propiedades.” Universidad de Chile.

GÓMEZ, Moisés, DÍAZ Alexis, REYES Paula, MEHRDAD Yazdani-Pedram, BOHRZ NACHTIGALL Sônia Marlí, PALZA Humberto, y QUIJADA Raúl. 2018. “Effect of Thermally Reduced Graphene Oxides Obtained at Different Temperatures on the Barrier and Mechanical Properties of Polypropylene/TRGO and Polyamide-6/TRGO Nanocomposites.” *Polymer Composites*, 1–11. <https://doi.org/10.1002/pc.25143>.

GRANADA, Universidad de. 2011. “Procesos Ácido-Base En Aguas Naturales: El Sistema CO<sub>2</sub> /Carbonato.” *Química de Las Aguas Naturales. El Agua - Tema 6*. 2011. <https://www.ugr.es/~mota/Parte2-Tema06.pdf>.

HERMINDA, Élida. 2011. “POLÍMEROS.” In *Guia Didactica - Polímeros*, edited by Ministerio de Educación - Instituto Nacional de Educación Tecnológica., Capítulo 9:70. Buenos Aires -Argentina.

IRANI, Vahid, AHMAD Tavasoli, y MEHDI Vahidi. 2018. “Journal of Colloid and Interface Science Preparation of Amine Functionalized Reduced Graphene Oxide / Methyl Diethanolamine Nanofluid and Its Application for Improving the CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Absorption” 527: 57–67.

J, Santiago A.; YOFRAIN. 2015. "Evaluación de alternativas de procesos para el tratamiento de gas proveniente de una unidad de gasificación de coque." *Bibliogeo.Ing.Ucv.Ve.* Universidad Central de Venezuela. [http://bibliogeo.ing.ucv.ve/DB/bfiegucv/EDOCS/SRed/2012/10/T041500005176-0-TEG\\_ANAYA\\_RAQUEL\\_2004-000.pdf](http://bibliogeo.ing.ucv.ve/DB/bfiegucv/EDOCS/SRed/2012/10/T041500005176-0-TEG_ANAYA_RAQUEL_2004-000.pdf).

KRUEGER, Anke. 2014. Carbon nanomaterials. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. Vol. 10. <https://doi.org/10.3762/bjoc.10.186>.

PALOU, Pá. 2010. Resistencia de Materiales (Ensayos). *The Charleston Advisor*. Vol. 19. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/bibliocauladechsp/reader.action?docID=3187783&query=RESISTENCIA%2BDE%2BMATERIALES>.

PETROBLOGGER. 2010. "Hidratos de gas natural| Petroblogger.Com." 2010. <http://www.ingenieriadepetroleo.com/hidratos-de-gas-natural/>.

QU, ROC Daniela, VARGAS ASTUDILLO, y MEHRDAD Yazdani-Pedram Zobeiri. 2016. "Síntesis de Óxido de Grafeno Reducido y Aminado Químicamente y Su Influencia En Las Propiedades Eléctricas y Mecánicas de Nanocompuestos a Base de Caucho Natural ." *UNIVERSIDAD DE CHILE - Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas*.

RAZA, Arshad, GHOLAMI Raof, REZAEI Reza, RASOULI Vamegh, y RABIEI Minou. 2019. "Signi Fi Cant Aspects of Carbon Capture and Storage – A Review." *Petroleum*, no. August 2018: 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2018.12.007>.

RESPLANDOR, Luis. 2006. "Selección de procesos de endulzamiento del gas natural venezolano, caso yucal placer -." *Universidad Simón Bolívar*. <https://docplayer.es/16682295-Seleccion-de-procesos-de-endulzamiento-del-gas-natural-venezolano-caso-yucal-placer.html>.

REYES, Paula. 2017. "Estudio de la permeabilidad en nanocompuestos obtenidos a partir de grafeno y poliamida." *Facultad De Ciencias Físicas Y Matemáticas. Universidad de Chile*.

RIBÓN, Helena Margarita, SANTOS SANTOS Nicolás, y ORTIZ CANCINO Olga Patricia. 2010. "Métodos de deshidratación de gas natural" 8: 55–64.

ROMERO, Rosa. 2015. “Síntesis de Grafeno Derivado Químicamente Mediante La Reducción Química de Óxido de Grafeno.” INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.

RÓZ, Alessandra Luzia Da, LIMA LEITE Fabio De, FERREIRA Marystela, y OLIVEIRA JR Osvaldo Novais De. 2015. Coleção nanociência e nanotecnologia: princípios e aplicações nanoestruturaS. Edited by RJ CIP-Brasil. Catalogação na Publicação Sindicato Nacional dos Editores de Livros. Vol. 1. Rio de Janeiro: Elsevier.

SCHOLES, A Colin, KENTISH Sandra E, y W GEOFF. 2013. “Separation & Purification Reviews Effects of Minor Components in Carbon Dioxide Capture Using Polymeric Gas Separation Membranes,” no. July 2013. <https://doi.org/10.1080/15422110802411442>.

ŞENOCAK, GÜLŞAH. 2019. “Sector Hidrocarburos, Vision Inicial - Sector 2020.” <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.

SHAMIRI, AHMAD, H Mohammed. CHAKRABARTI, JAHAN Shah, AZLAN HUSSAIN Mohd, KAMINSKY Walter, V Purushothaman. ARAVIND, y A. YEHYE Wageeh. 2014. “The Influence of Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts on Polyolefin Structure, Properties, and Processing Ability.” Materials. MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/ma7075069>.

SHIMEKIT, Biruh, y MUKHTAR Hilmi. 2012. “Natural Gas Purification Technologies - Major Advances for CO2 Separation and Future Directions.” Advances in Natural Gas Technology, no. October. <https://doi.org/10.5772/38656>.

SO, Ángel, VALDÉZ SALAS Benjamín, SCHORR WIENER Michael, CARRILLO Mónica, RAMOS IRIGOYEN Rogelio, y CURIEL ALVAREZ Mario. 2013. “Materiales y Corrosión En La Industria de Gas Natural,” 87–102.

STEWART M; ARNOLD Ken. 2011. Gas Sweetening and Processing Field Manual.

STEWART, Maurice. 2014. Surface Production Operations Design of Gas-Handling Systems and Facilities. Edited by Gulf Professional Publishing. 3rd Editio. McLean, Virginia, USA: Elsevier.

TAMÁS Szabó, BERKESI Ottó, | FORGÓ Péter, JOSEPOVITS Katalin, YIANNIS SANAKIS, y PETRIDIS Dimitris, y, DÉKÁNY Imre. 2006. “Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides.” <https://doi.org/10.1021/CM060258+>.

UNIDAD DE PLANEACIÓN MINERO-ENERGÉTICA - UPME, y MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA MINENERGIA. 2019. “Proyección de gas natural en colombia 2019 - 2033 Revisión Diciembre de 2019,” 45. [http://www.sipg.gov.co/Portals/0/Demanda/Proyeccion\\_Demanda\\_GN\\_Dic\\_2019.pdf](http://www.sipg.gov.co/Portals/0/Demanda/Proyeccion_Demanda_GN_Dic_2019.pdf).

VANEGAS, María. 2009. “Preparación de membranas a partir de polipropileno sindiotáctico y sus copolímeros sintetizados por catálisis metalocénica y su evaluación en la separación de gases.” Universidad de Chile.

WANG, Shaofei, WUAB Yingzhen, ZHANGAB Ning, HEAB Guangwei, XIND Qingping, WUAB Xingyu, WUAB Hong, CAO Xingzhong, GUIVERBC Michael, y JIANGA Zhongyi. 2016. “A Highly Permeable Graphene Oxide Membrane with Fast and Selective Transport Nanochannels for Efficient Carbon Capture.” Royal Society of Chemistry, 7. <https://doi.org/10.1039/C6EE01984F>.

WIDMANN, Georg. 2001. “Interpretación de Curvas TGA y Curvas DSC.” UserCom, 1–20.

## ANEXOS

El desarrollo y estudio de las láminas de grafeno para este proyecto se hizo en conjunto con el proyecto de tesis titulado “*Síntesis y caracterización de nanocompositos basados en elastómeros termoplásticos SEBS y TPU con rellenos de óxido de grafeno reducido térmicamente (TRGO)*” a cargo del estudiante de magister Santiago Ignacio Maldonado Magnere de la Universidad de Chile.

Por tales motivos, se comparte información sobre la caracterización de las láminas de grafeno ya que los nanocompositos de ambas experiencias se desarrollaron con el mismo producto obtenido en la síntesis de GO por el método de Hummers y Offeman, así como la reducción química y térmica. Así las cosas, a continuación, se presenta información adicional que complementan los estudios de las láminas de grafeno.

### **Anexo A: Rendimiento de la reacción de Leuckart para reducción química**

El proceso de reducción química lleva a una degradación en el área superficial del óxido de grafeno por la eliminación y sustitución de grupos funcionales. Por lo cual se determinó en masa el rendimiento de la reacción de Leuckart para las muestras de GO-AM y TrGO<sub>600</sub>-AM

**Tabla 24.** Rendimiento de la reacción de Leuckart para aminación reductiva.

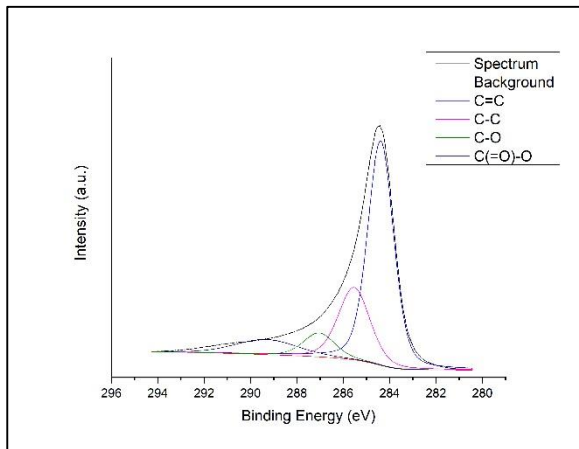
<b>Rendimientos de GO-AM y TrGO<sub>600</sub>-AM</b>			
<b>GO-AM</b>		<b>TrGO<sub>600</sub>-AM</b>	
<b>Masa inicial (g) de GO</b>	12,0242	<b>Masa inicial (g) de TrGO<sub>600</sub></b>	11,6834
<b>Masa Obtenida (g)</b>	7,5091	<b>Masa Obtenida (g)</b>	10,7880
<b>Rendimiento en masa</b>	<b>62,45</b>	<b>Rendimiento en masa</b>	<b>92,34</b>

#### **Anexo B: Análisis de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X**

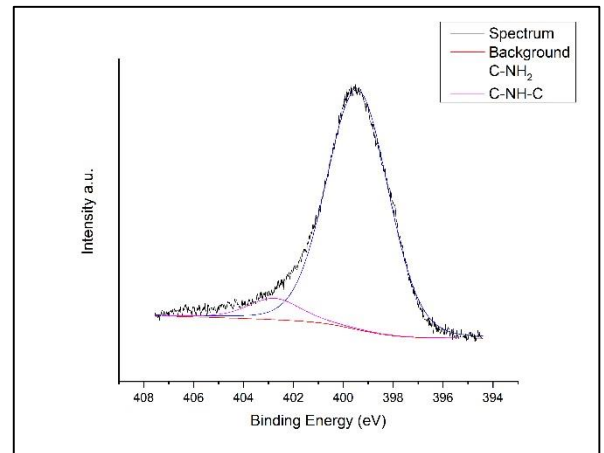
El XPS permite determinar la energía de ligadura entre átomos, la cual es específica para determinados enlaces como el, C=C, C-C, etc.; adicionalmente, también es posible detectarlas para especies híbridadas como sp<sup>2</sup> y sp<sup>3</sup>. (Drewniak et al. 2016; Al-Gaashani et al. 2019)

A partir de esta información, se determina un análisis semicuantitativo del porcentaje atómico ya que es una técnica de análisis superficial que es solo penetrante unos pocos nm de la muestra. El análisis permite observar la variación del contenido de grupos funcionales.

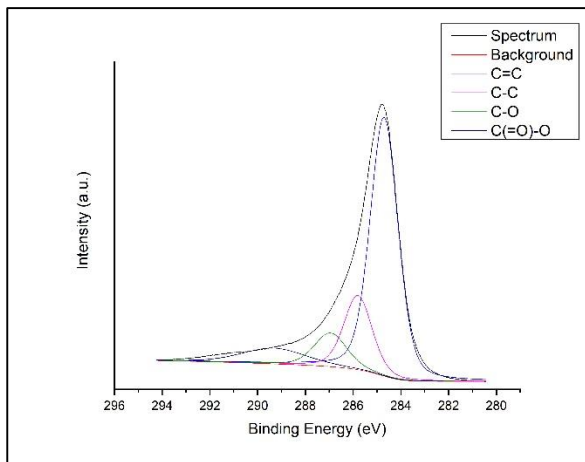
**Gráfico 38.** XPS - Energías de enlace de láminas de óxido de grafeno



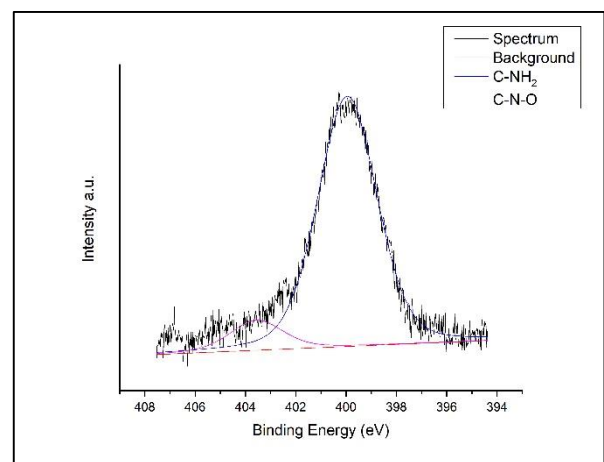
GO AM C1s



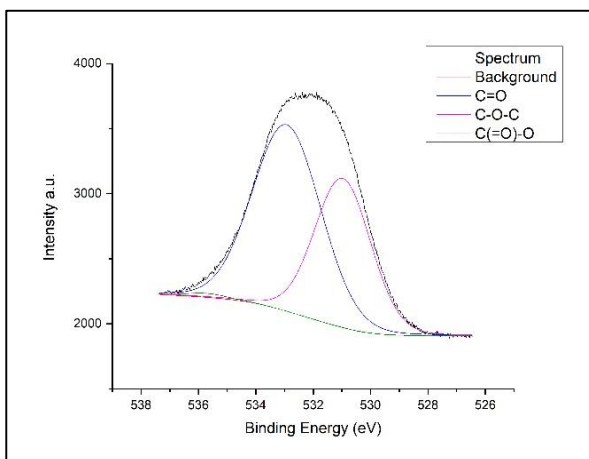
GO AM n1s



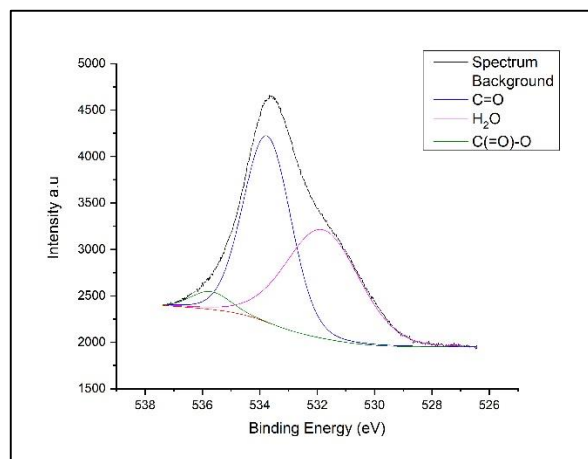
TRGO<sub>600</sub> - AM C1



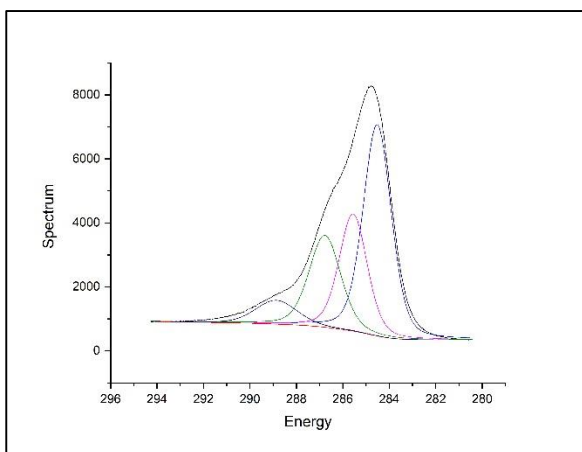
TRGO<sub>600</sub> - AM N1s



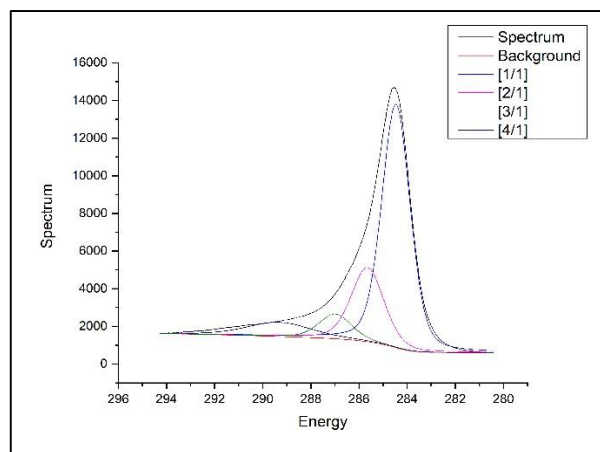
GO AM O1s



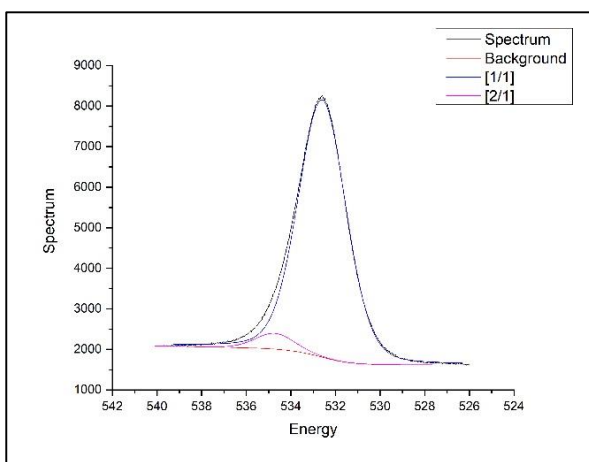
TRGO<sub>600</sub> - AM O1s



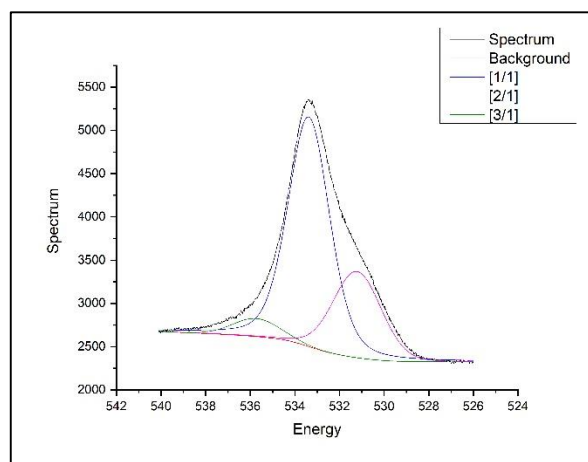
GO C1s



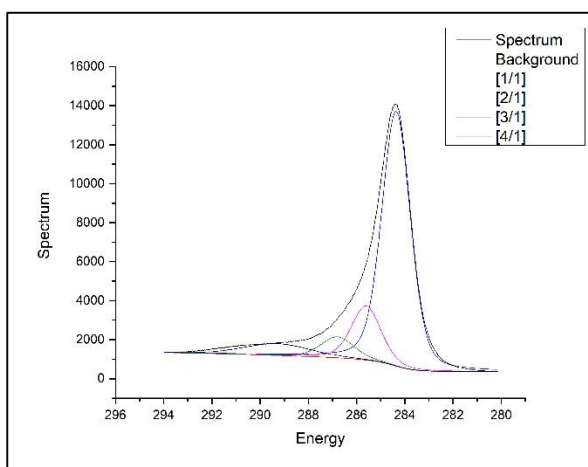
TRGO<sub>600</sub> C1s



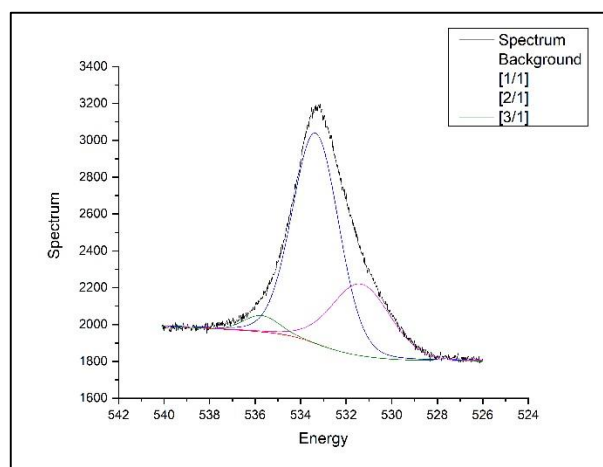
GO O1s



TRGO<sub>600</sub> O1s



TRGO<sub>1000</sub> C1s



TRGO<sub>1000</sub> O1s

**Tabla 25.** Información del XPS de nanopartículas de óxido de grafeno.

Muestra	Tipo de señal	Energía de enlace B.E. (eV)	Asignación de señal	Porcentaje atómico (%)
GO	C <sub>1s</sub>	284.52	C=C	77,33
		285.56	C-C	
		286.77	C-O	
		288.86	C(=O)-O	
	O <sub>1s</sub>	532.6	C=O	22,67
		534.73	H <sub>2</sub> O	
TrGO <sub>600</sub>	C <sub>1s</sub>	284.46	C=C	89,85
		285.65	C-C	
		286.99	C-O	
		289.32	C(=O)-O	
	O <sub>1s</sub>	531.22	O-C=O	10,15
		533.38	C-O-C	
535.72		C(=O)-OH		

<b>GO-AM</b>	$C_{1s}$	284.39	C=C	87,26
		285.53	C-C	
		287.04	C-O	
		289.32	C(=O)-O	
	$O_{1s}$	530.97	O-C=O	8,18
		532.92	C-O-C	
		535.72	C(=O)-O	
	$N_{1s}$	399.43	C-NH <sub>2</sub>	4,56
		402.76	CH-NH-CH	
<b>TrGO<sub>600</sub>-AM</b>	$C_{1s}$	284.70	C=C	90,17
		285.80	C-C	
		286.95	C-O	
		289.32	C(=O)-O	
	$O_{1s}$	531.82	C=O	8,81
		534.75	H <sub>2</sub> O	
		535.72	C(=O)-OH	
	$N_{1s}$	399.95	C-NH <sub>2</sub>	1,02
		<b>403.56</b>	<b>C-N-O</b>	

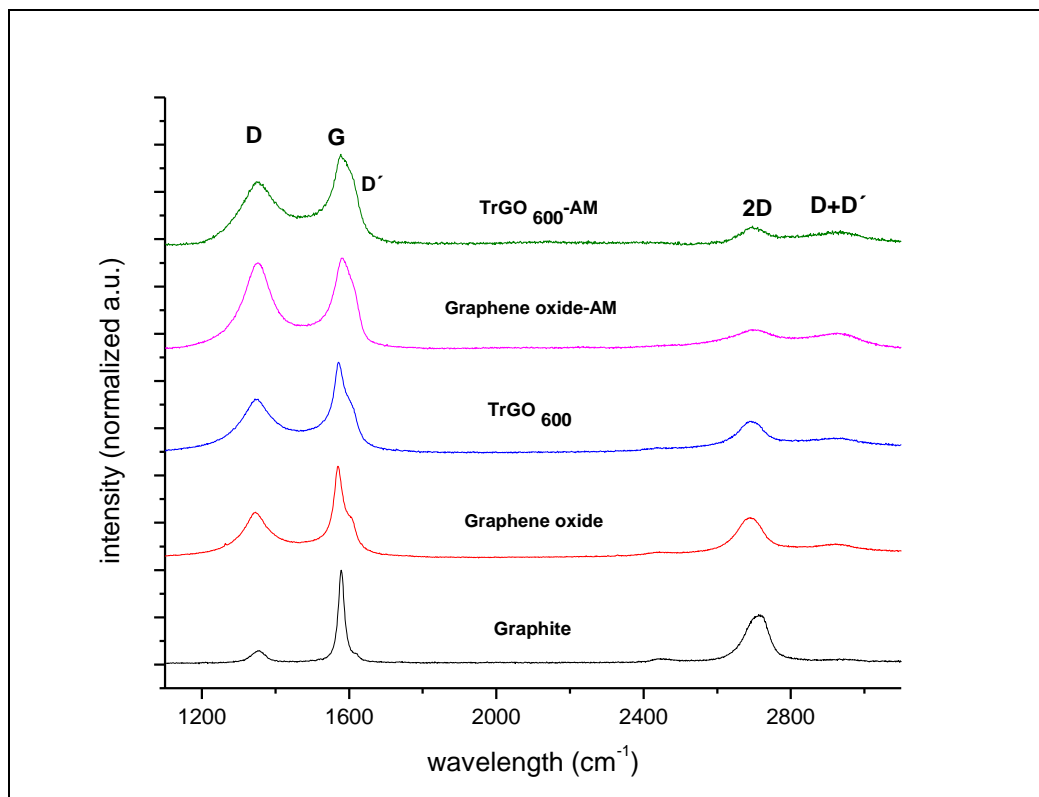
### Anexo C: Espectroscopia Raman

Raman es una espectroscopia que ve modos de vibración de baja frecuencia. En términos físicos, ve la dispersión inelástica de la luz cuando esta incide sobre la muestra, específicamente la “polarizabilidad” del sistema estudiado y en este caso, los compuestos de grafeno por lo que se puede ver cómo cambia la estructura laminar del grafeno

De acuerdo con los estudios de Maldonado, los espectros Raman de GO, TrGO<sub>600</sub>, y TRGO<sub>1000</sub> exhiben una banda de absorción débil en el rango entre 1348 y 1350 cm<sup>-1</sup> que se

atribuyen a la banda D, hacen referencia a la presencia de grupos funcionales o los así llamados efectos de borde. La banda intensa G que está entre 1570 y 1596  $\text{cm}^{-1}$ , hace referencia al modo de vibración de primer orden del fonón  $E_{2g}$  de los átomos de carbono  $sp^2$  en la estructura laminar hexagonal<sup>83</sup>.

**Gráfico 39.** Espectroscopia Raman de óxido de Grafeno



<sup>83</sup> Tomado de: MALDONADO S (2020) (En curso) “Síntesis y caracterización de nanocompositos basados en elastómeros termoplásticos SEBS y TPU con rellenos de óxido de grafeno reducido térmicamente (TRGO)” Tesis Magister UChile

**Tabla 26.** Desplazamiento Raman de óxido de grafeno (GO) y oxido de grafeno reducido térmicamente (TrGO).

	<b>Desplazamiento Raman (cm<sup>-1</sup>)</b>					
	D	G	D'	2D	D+ D'	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
<b>Grafito</b>	<b>1353</b>	<b>1578</b>	1618	2708	-	<b>0,132</b>
<b>GO</b>	<b>1350</b>	<b>1570</b>	1608	2687	2916	<b>0,501</b>
<b>TrGO<sub>600</sub></b>	<b>1352</b>	<b>1574</b>	1608	2668	2920	<b>0,631</b>
<b>GO-AM</b>	<b>1352</b>	<b>1590</b>	1618	2697	2924	<b>0,827</b>
<b>TrGO<sub>600</sub>-AM</b>	<b>1358</b>	<b>1582</b>	-	2698	2918	<b>0,629</b>