

SEP

S.E.S.

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

“DEPOSICIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO EN UNA MEMBRANA
HIDROFÍLICA CON ENFOQUE A PROCESOS DE SEPARACIÓN DE GASES”

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

PRESENTA:

LUIS JOSIMAR VENCES REYNOSO

No. CONTROL: 1928M1230

DIRECTORA

DRA. HILDA MORENO SAAVEDRA

CODIRECTOR

DR. JOEL O. PACHECO SOTELO

METEPEC, ESTADO DE MEXICO, JUNIO 2021



Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Edo. De México., 01/julio/2021
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
DEPI-3200-238/2021.

**C. LUIS JOSIMAR VENCES REYNOSO
CANDIDATO AL GRADO DE MAESTRO
EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su trabajo de Tesis titulado **"Deposición de nanotubos de carbono en una membrana hidrofílica con enfoque a procesos de separación de gases"**, la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo

Sin más por el momento, quedo de usted.

A T E N T A M E N T E

Excelencia en educación tecnológica.

Educación, integridad y ciencia.

**JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN**



ccp. Archivo

JLGR/NTG

Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista C.P.52149.
Metepec, Edo. de México. Tels. Dirección 722 208 7205,
Subd. Académica 722 208 7207; Subd. de Planeación 722 208 7206;
Subd. Administrativa 722 208 7208; Conmutador 208 72 00.
e-mail: info@toluca.tecnm.mx | toluca.tecnm.mx





Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Edo. de México, 05/julio/2021

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada **"DEPOSICIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO EN UNA MEMBRANA HIDROFÍLICA CON ENFOQUE A PROCESOS DE SEPARACIÓN DE GASES"**, que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestro en Ciencias de la Ingeniería presenta el **C. LUIS JOSIMAR VENCES REYNOSO** con número de control **1928M0252** para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

DR. HILDA MORENO SAAVEDRA
DIRECTOR DE TESIS

DR. JOEL OSVALDO PACHECO SOTELO
CODIRECTOR DE TESIS

DR. CELSO HERNÁNDEZ TENORIO
REVISOR DE TESIS

DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS
MARTÍNEZ
REVISOR DE TESIS



ccp. Archivo



Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista C.P.52149.
Metepec, Edo. de México. Tels. Dirección 722 208 7205,
Subd. Académica 722 208 7207; Subd. de Planeación 722 208 7206;
Subd. Administrativa 722 208 7208; Conmutador 208 72 00.
e-mail: info@toluca.tecnm.mx | toluca.tecnm.mx



AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Instituto Tecnológico de Toluca, especialmente al Dra. Hilda Moreno Saavedra por haber confiado en mí, por darme la oportunidad de realizar este proyecto brindándome su apoyo y disponibilidad.

Al Dr. Joel O. Pacheco Sotelo por su apoyo como codirector de Tesis y a la Dra. Marquida J. Pacheco Pacheco por su apoyo y disponibilidad del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por el uso de instalaciones y equipos.

A los todos los doctores que tuve la fortuna de conocer en cada una de mis asignaturas, a los que integran la comisión revisora, gracias por sus comentarios y aportaciones.

Agradezco a CONACyT por el apoyo económico otorgado como becario durante la maestría.

DEDICATORIA

A todos aquellos que dedican su vida a la ciencia, con el fin de encontrar la solución a todos los problemas que aquejan nuestra sociedad y nuestro planeta. A mi familia por todo el apoyo incondicional y a todos mis colegas que hicieron posible este trabajo.

RESUMEN

La emisión masiva de gases de efecto invernadero, especialmente de dióxido de carbono (CO_2), tiene un grave impacto en el medio ambiente natural, por lo que su captura y tratamiento se convierten en elementos cruciales para minimizar sus daños en la naturaleza. Frente a los métodos de separación actuales, como la destilación criogénica, la absorción y la adsorción, la tecnología de membranas con CNT para la separación de gases ha cobrado una gran importancia por su menor consumo de energía, reducción de su huella, disminución de la inversión de capital, mayor eficiencia energética y viabilidad medioambiental.

En esta tesis se presenta la deposición de nanotubos de carbono de pared múltiple en una membrana hidrofílica de polipropileno® para procesos de separación de gases. Primero, se sintetizaron los nanotubos de carbono (CNT) por medio de la descarga de arco eléctrico a partir de la aplicación de una energía de corriente directa de 80 A y 50 V, estos se funcionalizaron con C=O y -OH durante el proceso de síntesis debido a la humedad del ambiente y al oxígeno que se encuentra en la cámara del reactor. La funcionalización de los CNT permitió su deposición en la membrana hidrofílica de polipropileno, esta deposición se realizó por medio de ondas de ultrasonido al utilizar vibraciones mecánicas se lleva a cabo su dispersión en la matriz polimérica, a diferentes tiempos 30, 60 y 240 min. La deposición de los CNT en la membrana de polipropileno fue confirmada por las técnicas de caracterización MEB, se observó una deposición mayor conforme aumentaba el tiempo, y con la técnica FTIR se comprobó la interacción de los grupos funcionales de los nanotubos depositados en la membrana.



ABSTRACT

The massive emission of greenhouse gases, especially carbon dioxide (CO_2), has a serious impact on the natural environment, so their capture and treatment are used in crucial elements to minimize their damage to nature. Compared to current separation methods such as cryogenic distillation, absorption and adsorption, CNT membrane technology for gas separation has gained great importance due to its lower energy consumption, reduced footprint, reduced capital investment, increased energy efficiency and environmental viability.

This thesis presents the deposition of multi-walled carbon nanotubes on a hydrophilic polypropylene membrane for gas separation processes. First, carbon nanotubes (CNTs) were synthesized by electric arc discharge from the application of 80 A and 50 V DC power, these were functionalized with C = O and -OH during the process. synthesis due to the ambient humidity and oxygen in the reactor chamber. The functionalization of CNTs includes their deposition on the hydrophilic polypropylene membrane, this deposition was performed by ultrasound waves by using mechanical vibrations, their dispersion in the polymeric matrix was performed, at different times 30, 60 and 240 min. The deposition of CNTs on the polypropylene membrane was confirmed by SEM characterization techniques, a higher deposition occurs as the time increases, and with the FTIR technique the interaction of the functional groups of the nanotubes deposited on the membrane was verified.



ÍNDICE

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
1 INTRODUCCIÓN.....	1
Planteamiento del problema	2
Justificación	3
2 FUNDAMENTOS	5
2.1 Membranas para la separación de gases	5
2.2 Membranas de matriz mixta	8
2.3 Nanotubos de carbono (CNT).....	10
2.4 Técnicas de síntesis de nanotubos de carbono.....	11
2.5 Funcionalización de nanotubos.....	12
2.6 Oxidación por plasma	14
2.6.1 Introducción de grupos funcionales HO- y COOH- en la superficie de CNT.....	14
2.6.2 Modificación en los enlaces insaturados	15
2.7 Deposición de nanotubos de carbono	16
2.8 Influencia de los CNT como rellenos en los MMM	19
2.8.1 Influencia de los CNT funcionalizados como rellenos en las MMM.....	20
2.9 Caracterización de materiales	21
2.9.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	21
2.9.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	21
2.9.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	22
3 METODOLOGÍA.....	24
3.1 Síntesis de nanotubos de carbono mediante la técnica de descarga de arco.....	25
3.2 Deposición de nanotubos de carbono en una membrana hidrofílica	27
3.3 Caracterización de nanotubos de carbono por medio de MEB, TEM y FTIR.....	29
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
4.1 Microscopio electrónico de transmisión (TEM).....	32
4.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	35
4.3 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, FTIR	39
CONCLUSIONES.....	43
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	44

1 INTRODUCCIÓN

El continuo incremento de gases contaminantes en la atmósfera genera un llamado urgente a la reducción de las emisiones, cuya mayor contribución proviene del sector industrial [1]. Aunque la transformación de los procesos industriales en opciones más respetuosas con el medio ambiente es una solución viable a largo plazo, la aplicación rápida de tecnologías de captación y almacenamiento de gases contaminantes se considera la forma más eficaz de reducir las emisiones a corto plazo [2].

Actualmente diversos investigadores se han enfocado en los CNT en membranas para la separación de gases ya que ofrecen propiedades mecánicas excepcionales y características multifuncionales [3]. La fuerza y la flexibilidad de estos, tienen un uso potencial para controlar estructuras a nanoescala, lo que permite el que tengan una selectividad y permeabilidad elevada en membranas [4].

Históricamente, los nanotubos de carbono se estudiaron y se sintetizaron entre los años 1952 a 1989 [5-6], pero no fueron reconocidos hasta 1991, año en que Ijima los sintetizó [7]. Existen diferentes métodos de síntesis de CNT como es la ablación laser o la deposición química; sin embargo, una de las técnicas que se han utilizado más es la descarga de arco eléctrico ya que la corriente directa (DC) proporciona mayores rendimientos de producción, lo cual permitió obtener nanotubos de pared simple y de pared múltiple, a un bajo costo comparado con la ablación laser [8].

Las membranas ofrecen el potencial de separar mezclas de gases con alta eficiencia. El desarrollo de la separación de gases a través de sistemas de membranas se remonta al siglo XIX y la tecnología tuvo un crecimiento rápidamente después del descubrimiento de membranas asimétricas de alto flujo por Loeb y Sourirajan [9]. Las membranas de carbono para la separación de gases fueron producidas inicialmente a principios de los años 80, por Soffer y Koresh, a partir de la pirólisis de materiales orgánicos termoendurecibles [10].

En la década de 1980, la separación de gases por tecnología de membrana se mejoró con el desarrollo de membranas poliméricas sintéticas y se convirtió en un proceso comercial a gran escala. Desde entonces, diversos investigadores se enfocaron en los nanotubos de carbono depositados en membranas, con diferentes estructuras y características capaces de superar o alcanzar el límite de selectividad y permeabilidad (límite superior de Robeson) [11].

Posteriormente, se hicieron progresos significativos en términos generales de la membranología, incluidas mejoras en la formación de membranas, estructuras químicas y físicas, configuraciones y sus aplicaciones [12]. Para procesos prácticos de separación de gases, la alta permeabilidad y selectividad son los requisitos esenciales para la membrana [13], una mayor selectividad da como resultado una mayor eficiencia de separación de gases [14].

Las membranas que contienen nanotubos de carbono (CNT) tienen el potencial de superar significativamente el límite superior de Robeson [15]. Por lo tanto, se han desarrollado mejoras en las propiedades de la membrana, como la resistencia mecánica, la estabilidad térmica y el rendimiento de separación para diferentes condiciones de funcionamiento [16]. Estudios previos sobre tecnologías de membranas mostraron que, en relación con otras aplicaciones de membranas, los procesos de separación de gases son la primera prioridad en la industria para la recuperación de hidrógeno [17].

Planteamiento del problema

Actualmente, la emisión masiva de gases de efecto invernadero, especialmente de dióxido de carbono (CO_2), tiene un grave impacto en el medio ambiente natural, por lo que la captura y el almacenamiento y/o el tratamiento del CO_2 se convierten en elementos cruciales para minimizar sus daños en la naturaleza, por lo tanto, es esencial desarrollar un sistema de separación de gases confiable, asequible y sostenible como son las membranas de matriz mixta, ya que tienen una estructura y resistencia mecánica únicas. Por lo que, en esta investigación, se utilizará una membrana hidrofílica de polipropileno con deposición de nanotubos de carbono con enfoque a la separación de gases.

El objetivo de esta tesis es la realizar la deposición de nanotubos de carbono en una membrana hidrofílica de polipropileno para procesos de separación de gases como el CO_2 .

Por otra parte, los objetivos específicos son los que a continuación se presentan:

- Sintetizar nanotubos de carbono utilizando la técnica de descarga de arco eléctrico por plasma térmico.
- Caracterizar los nanotubos de carbono a través de microscopía electrónica de barrido para determinar la morfología, y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), para identificar grupos funcionales.
- Realizar la deposición de nanotubos de carbono en una membrana hidrofílica de polipropileno, utilizando ondas de ultrasonido.

Justificación

Actualmente, una tecnología prometedora con enfoque a la separación de gases de efecto invernadero son las membranas de matriz mixta, constituidas por una matriz polimérica y un nanorelleno ya que, simplifican la operación e instalación, al requerir una menor área de membrana en comparación con los métodos convencionales. Por lo tanto, se propone el uso de nanotubos de carbono (CNT) en una membrana hidrofílica de polipropileno, esto puede generar una disminución en el tamaño de poro al realizar la deposición de CNT en la matriz polimérica con lo cual se obtendría un aumentando en la selectividad y permeabilidad incrementando la eficiencia [21].

Esta tesis consta de cuatro capítulos y conclusiones. En el primer capítulo se presenta la importancia de la tesis, el planteamiento del problema, así como los objetivos y organización de la tesis. En el segundo capítulo se presenta los fundamentos de las CNT-MMMs, síntesis de CNT y su funcionalización, en donde se detallan conceptos básicos utilizados para el desarrollo de este trabajo. En el siguiente capítulo se presenta la metodología, en donde se marca el procedimiento para la síntesis de nanotubos de carbono por la técnica de descarga de arco, así



como la técnica de baño ultrasónico para la deposición de los CNT en la membrana hidrofílica, para posteriormente ser caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. En el capítulo cuatro se presentan los resultados obtenidos de la síntesis de nanotubos de carbono y el análisis de las caracterizaciones mencionadas previamente, tanto de los CNT como la deposición en la membrana hidrofílica. Finalmente se presentan las conclusiones y las referencias bibliográficas consultadas.

2 FUNDAMENTOS

Las tecnologías de membranas para la separación de gases son de gran interés ya que tienen ventajas, como alta eficiencia energética, bajo costo de operación, tamaño más pequeño y simplicidad en instalación, en comparación con las tecnologías de separación comunes como técnicas de destilación criogénica, absorción y tecnología de adsorción por cambio de presión [18]. En los últimos años, se han desarrollado investigaciones para mejorar las propiedades de las membranas, tales como la resistencia mecánica, la estabilidad térmica y el rendimiento de separación para diferentes condiciones de operación. El rendimiento de una membrana se caracteriza por medio de la selectividad y permeabilidad donde existe un límite, conocido como límite superior de Robeson, que determina el factor de separación a la relación de permeabilidad que pueden lograr las membranas poliméricas [11].

2.1 Membranas para la separación de gases

La separación de gases utilizando membranas se basa en la interacción entre los componentes de una mezcla de gases, el tamaño de los poros y su distribución [19]. Las membranas de polímero poroso tienen un tamaño de poro que varía de 0.5 a 10 μm y las membranas no porosas con un espacio de cadena de polímero de 10^{-3} a 10^{-4} μm , dependiendo de la porosidad de la matriz de la membrana la separación se realiza en diferentes mecanismos de transporte de separación de gas, como la difusión de Knudsen, el tamizado molecular, y la difusión de la solución. La contribución de cada mecanismo al transporte de gas depende de las propiedades del material de la membrana, los gases permeados, la temperatura y la presión [20].

La separación basada en membranas implica la separación parcial de una mezcla de dos o más componentes con una membrana que actúa como una barrera semipermeable que permite que un componente permee libremente la membrana, mientras que retrasa la permeación de otros componentes [19]. La Figura 2.1, muestra el concepto básico de un proceso de separación por membrana, en el que la fuerza motriz viene dada por los gradientes de presión o de concentración a través de la membrana. El gas de alimentación que pasa a través de la membrana

se denomina gas permeado y los demás componentes de la mezcla de gases se denominan gas retenido.

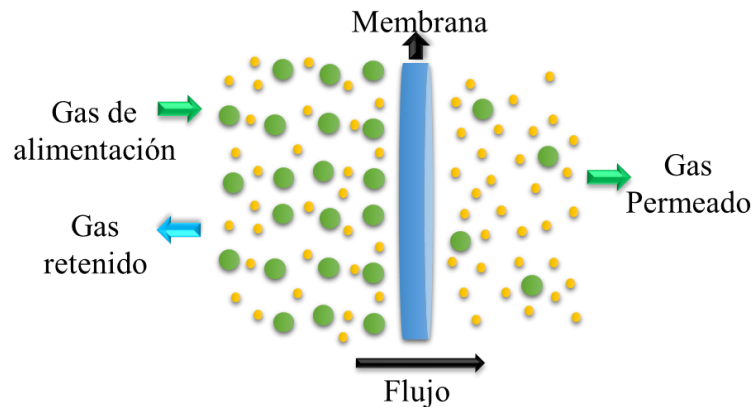


Figura 2.1 Proceso de separación por membrana.

Las membranas se clasifican en metálicas, inorgánicas y poliméricas [21]. Las membranas metálicas tienen un rendimiento excelente, pero el coste de los metales preciosos influye significativamente en la selección de la membrana. Las membranas inorgánicas son buenas alternativas y tienen una mejor estabilidad química con un menor coste de fabricación. Sin embargo, para que las membranas inorgánicas funcionen se necesita una temperatura elevada, entre 200 y 900 °C [22]. Hoy en día, las membranas poliméricas dominan la industria debido a su excelente economía y rendimiento competitivo. Estas membranas pueden funcionar a temperatura ambiente y tienen buenas propiedades mecánicas y químicas, pero su eficacia es limitada [23]. Por ello, se han desarrollado membranas de matriz mixta (MMM) para superar estos inconvenientes.

La eficiencia generalmente está limitada por la velocidad a la que cualquier compuesto penetra a través de una membrana, esto depende de un factor termodinámico y de un factor cinético [24,25]. Normalmente, las propiedades de una membrana de separación de gases se caracterizan en términos de permeabilidad y selectividad del gas, representadas respectivamente por P y S [26]. La permeabilidad (P), es la tasa de difusión pasiva de las moléculas a través de la membrana y se define como:

$$P = Q \frac{l}{A (p_2 - p_1)} \quad (2.1)$$

Donde, Q es el flujo volumétrico (mol/s), l es el grosor de la membrana (m), A es el área de membrana (m^2) y p_1 y p_2 son, respectivamente, las presiones de salida y, de entrada.

Una unidad aceptada de la permeabilidad es 1 unidad de barrer que equivale a:

$$1 \text{ barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3_{STP} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} = 3.35 \times 10^{-16} \frac{\text{mol} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$$

Donde cm^3_{STP} es la cantidad de gas en centímetros cúbicos estándar. La selectividad (α) es un parámetro crucial para lograr una alta pureza del producto y se define como:

$$\alpha = \frac{Y_A/Y_B}{X_A/X_B} \quad (2.2)$$

Donde Y y X son las fracciones molares de los gases A y B en el permeado y la alimentación, respectivamente. Un aumento de la permeabilidad al gas de una membrana suele corresponder a una disminución de su selectividad y viceversa [27]. Para obtener una alta selectividad de difusión de gases en varios pares de gases (O_2/N_2 y CO_2/CH_4), se requiere una distribución del tamaño de los elementos basada en el tamaño efectivo de las moléculas [28].

El límite superior de Robeson determina el factor de permeabilidad que pueden alcanzar las membranas. Como ejemplo del límite superior, en la Figura 2.2 se muestra un diagrama de selectividad frente a permeabilidad. En general, a partir de los resultados obtenidos por [29], el rendimiento de separación del MMM es superior al de las membranas de polímeros orgánicos.

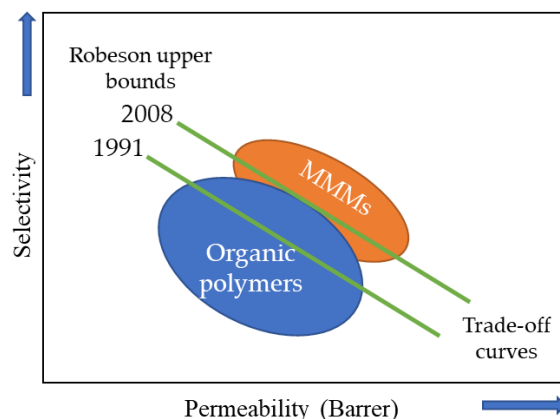


Figura 2.2 Diagrama selectividad contra permeabilidad [29].

En la actualidad, se busca un enfoque factible para fabricar membranas que combinen rellenos inorgánicos con una matriz polimérica, adquiriendo unas MMM más flexibles. Lo ideal es que las membranas compuestas aprovechen al relleno como un transporte de gas rápido y selectivo [30]. Las características necesarias para elegir correctamente la fase incrustada suelen incluir una adaptación química para la dispersión en la matriz polimérica, y morfología de las partículas mostrando propiedades adecuadas sobre el rendimiento del transporte de gas.

2.2 Membranas de matriz mixta

Actualmente, las membranas de mayor estudio para la separación de gases son las que tienen una base polimérica con rellenos aditivos como zeolitas [31], estructuras orgánicas metálicas (MOF) [32], tamices moleculares de carbono [33], sílice [34], nanotubos de carbono (CNT) [35,36] y grafenos [37], dispersos en la matriz polimérica, conocidas como membranas de matriz mixta (MMM). Estas membranas han mostrado que pueden superar el gradiente de permeabilidad combinando los beneficios de las propiedades superiores de transporte de gas y la resistencia térmica de los tamices moleculares con propiedades mecánicas y buena procesabilidad [38].

En la Figura 2.3 a) se representa el mecanismo de transporte de las MMM, se toma como referencia la separación CO_2/N_2 , pero se pueden hacer argumentos similares con otros pares de

gases. En la Figura 2.3 b) se muestra la separación considerando la difusividad y la selectividad de los diferentes gases penetrantes en la matriz de la membrana. Desde este punto de vista, la geometría de la fase inorgánica desempeña un papel importante. Las estructuras de alta relación de aspecto pueden conducir a un mejor rendimiento de separación en comparación con los rellenos convencionales, pero una morfología ordenada para las nanopartículas de alta relación de aspecto, sin embargo, es más difícil de lograr y puede conducir fácilmente a defectos y regiones no selectivas, disminuyendo así el rendimiento general.

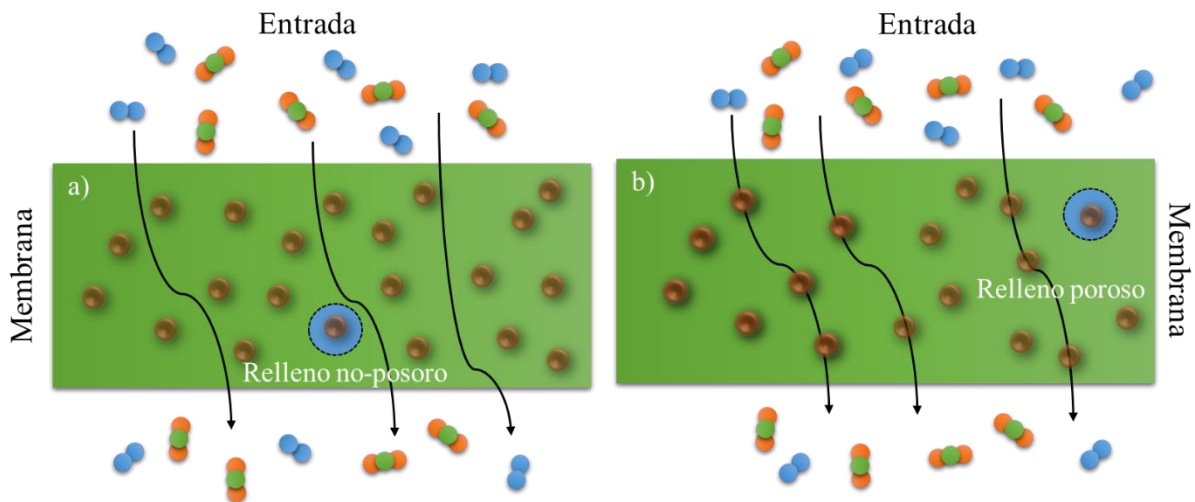


Figure 2.3 Mecanismo de transporte con (a) nanorellenos porosos y (b) no-porosos.

La membrana de matriz mixta tiene la capacidad de separar gases a nivel molecular y tiene el potencial de reducir la energía consumida en las operaciones de separación [39]. Mahsa Nahavandi y colaboradores en 2016 realizaron una revisión acerca de los avances y desarrollos recientes sobre la dispersión y alineación de los CNT en una matriz polimérica, proporcionando una comparación crítica de varios métodos de funcionalización de CNT para la elaboración de las MMM, empleando a estos nanomateriales de carbono como refuerzo efectivo en la matriz polimérica [3].

Aroon y colaboradores en 2010 mostraron que las MMM impregnada con 1.0% en peso de MWCNT purificados y funcionalizados determinan mejores rendimientos en términos de permeabilidad y selectividad en comparación con membranas poliméricas. Encontraron que las membranas de matriz mixta mostraron una mejora del 100% para la selectividad de CO_2/CH_4

[40]. Por otro lado, Dan Zhao y colaboradores en 2017 realizaron una dispersión de CNT funcionalizados en una membrana de matriz mixta de Pebax® mostrando la importancia de obteniendo una mejora en la permeabilidad comparada con la membrana de CNT sin funcionalizar [41].

2.3 Nanotubos de carbono (CNT)

Los polímeros se utilizan normalmente como materiales de membrana por su bajo coste y su facilidad de preparación. La difusión de las moléculas de gas a través de la matriz polimérica depende principalmente de las características del volumen libre, como las cavidades estáticas creadas por el empaquetamiento ineficiente de la cadena y los espacios transitorios generados por el reordenamiento del segmento de la cadena inducido térmicamente [3]. Los investigadores han prestado gran atención a la exploración de las diferentes formas de modificar el empaquetamiento de la cadena polimérica, de manera que se mejore el rendimiento de la membrana en términos de permeabilidad y selectividad [40].

Los rellenos inorgánicos se clasifican según su morfología y sus mecanismos de transporte como cero dimensionales (0D), unidimensionales (1D) y bidimensionales (2D), estos nanorellenos participan en el empaquetamiento de la cadena polimérica y mejoran las características de volumen libre [41]. A diferencia de otros materiales de carbono, como el grafito, el diamante y el fullereno (C60, C70), los CNTs son materiales de carbono unidimensionales, pueden observarse como cilindros compuestos de planos de grafito enrollados con diámetros en escala nanométrica. Un nanotubo generalmente tiene al menos un extremo cubierto con una estructura de hemisferio de fullereno [42].

Dependiendo del proceso para la fabricación de CNTs se pueden obtener de pared simple (SWCNT) y de paredes múltiples (MWCNT) [43]. Los SWCNT consisten en una sola capa de grafeno enrollada en un cilindro sin costura, mientras que los MWCNT consisten en dos o más capas cilíndricas concéntricas de láminas de grafeno dispuestas coaxialmente alrededor de un núcleo hueco central con fuerzas de Van der Waals entre las adyacentes capas. Naden y

colaboradores han encontrado una longitud que va desde los 3 hasta los 70 μm de los CNT así también un diámetro de 10 a 40 nm [44].

El enlace químico de los CNTs está compuesto completamente por enlaces carbono-carbono sp^2 . Esta estructura de unión, más fuerte que las uniones sp^3 que se encuentran en el diamante, proporciona a los CNT propiedades mecánicas extremadamente altas [45] como se muestra en la Tabla 2.1, por lo cual tienen excelentes propiedades magnéticas, eléctricas y mecánicas, así como una alta relación de aspecto y un diámetro de escala nanométrica. Las excelentes propiedades mecánicas de los CNT surgen de la presencia de enlaces carbono-carbono en las capas de grafito, que son posiblemente los enlaces químicos más fuertes conocidos en la naturaleza [33].

Tabla 2.1 Propiedades físicas de los nanotubos de carbono [46].

Propiedades		Material de carbono				
		Grafito	Diamante	Fullerenos	SWCNT	MWCNT
Gravedad específica	g/cm^3	1.9 – 2.3	3.5	1.7	0.8	1.8
Conductividad eléctrica	S/cm	$4000^p, 3.3^c$	$10^{-2} - 10^{-15}$	10^{-5}	$10^2 - 10^6$	$10^3 - 10^5$
Movilidad de electrones	$cm^2/(V S)$	2×10^4	1800	0.5 – 6	$\sim 10^5$	$10^4 - 10^5$
Conductividad térmica	$w/(m K)$	$298^p, 2.2^c$	900 – 2320	0.4	6000	2000
Coefficiente de expansión termal	K^{-1}	-1×10^{-6p}	$(1 \sim 3) \times 10^6$	6.2×10^{-5}	Despreciable	Despreciable
Estabilidad térmica en el aire	$^{\circ}C$	2.9×10^{-5c} 450 – 650	< 600	~ 600	> 600	> 600

2.4 Técnicas de síntesis de nanotubos de carbono

Los SWCNTs y MWCNTs son sintetizados principalmente por tres técnicas: descarga de arco eléctrico [38,47], ablación laser [48], deposición química de vapor desde hidrocarburos (CVD, por sus siglas en inglés) [49,50]. La descarga de arco eléctrico fue empleada por primera vez por Bacon para sintetizar nanotubos de carbono en los años sesenta. Posteriormente, en 1993 Iijima e Ichihashi, [51] y Bethune [52] sintetizaron nanotubos mediante el uso de catalizadores

metálicos con este método. Por otro lado, Smalley [53] sintetizó nanotubos alineados por ablación láser y, finalmente, por descomposición química de vapor, empleada por primera vez en 1952 por Radushkevich y Lukyanovich [54].

El método de descarga de arco y el de deposición química de vapor son los más ampliamente usados para la síntesis de los nanotubos de carbono. La síntesis de CNT por descarga de arco se genera a una corriente tan intensa que es capaz de calentar el cátodo hasta la incandescencia, produciendo intensa emisión termoiónica y dando lugar a un arco eléctrico, donde en el reactor, se encuentran dos grafitos en posición vertical en el que se crea un canal ionizado, produciendo nanotubos de carbono con una alta calidad además es de fácil recolección, dado que el producto se encuentra alrededor del cátodo [55].

2.5 Funcionalización de nanotubos

El interés cada vez mayor en la aplicación de CNT en campos diferentes ha llevado a esfuerzos continuos para desarrollar técnicas de dispersión y funcionalización. Sin embargo, la manipulación y el procesamiento de los CNT se han visto limitadas por su insolubilidad en la mayoría de los disolventes comunes [56]. Por lo tanto, se ha dedicado un esfuerzo considerable a la modificación de los CNT para diversas aplicaciones.

Los nanotubos funcionalizados se asocian en paquetes con diámetros de varios nm y longitud de varias micras y pueden permanecer compactos en forma de haces insolubles [57]. Para emplear los CNT como refuerzo efectivo en polímeros, se debe garantizar una dispersión y una adhesión interfacial adecuada entre los CNT y la matriz polimérica, para esto se utiliza la funcionalización química y física [8]. En la Tabla 2.2 se presenta el principio de las técnicas de funcionalización, así como la interacción y aglomeración de los de los CNT con la matriz polimérica.

Tabla 2.2 Técnicas de funcionalización de CNT [53].

Método	Defectos	Principio	Posible daño a los CNT	Fácil de usar	Interacción con la matriz polimérica	Reaglomeración de CNT en la matriz polimérica
Método químico	Defecto de la pared lateral [44-45]	Hibridación de átomos de C de sp^2 a sp^3	✓	x	S	✓
	Defecto [55,59-60]	Transformación de defectos	✓	✓	S	✓
Método físico	Envoltura de polímero [65-66]	Fuerzas de Van der Waals, $\pi - \pi$, apilamiento	x	✓	V	x
	Absorción de surfactante [67-68]	Absorción física	x	✓	W	x
	Método endoédrico [78-79]	Efecto capilar	x	x	W	✓

S:fuerte; W:débil; V:variable según la miscibilidad entre matriz y polímero en CNT.

Los diferentes enfoques para la funcionalización de los nanotubos de carbono pueden clasificarse en dos grupos principales: funcionalización covalente, funcionalización no covalente. La funcionalización covalente se basa en el enlace entre el carbono y otros grupos funcionales, puede tener lugar en los defectos y en el extremo de las tapas o en las paredes laterales, mejorando la solubilidad en disolventes con diferentes estructuras químicas [58].

Debido a la unión de los grupos funcionales polares, se altera la naturaleza hidrofóbica de los CNTs, permitiéndoles ser solubles en un amplio rango de disolventes orgánicos [59]. La funcionalización no covalente mejora la dispersión de los CNTs por la adsorción de grupos funcionales en la superficie de los nanotubos haciéndolos solubles en disolventes orgánicos y acuosos, además no daña las paredes laterales y por tanto no afecta a las propiedades finales del material [60].

2.6 Oxidación por plasma

El plasma es un gas parcialmente ionizado compuesto por electrones, iones y átomos o moléculas neutras. El plasma es capaz de realizar tanto trabajo mecánico, a través del efecto ablativo de la transferencia cinética de electrones e iones con la superficie, como trabajo químico, a través de la interacción de especies radicales reactivas con la superficie. Por lo tanto, el tratamiento con plasma puede causar cambios físicos y/o químicos cerca de la superficie de un material sin modificar las propiedades del resto de la masa [61].

Las propiedades hidrofílicas superiores proporcionadas por el tratamiento con plasma en comparación con el tratamiento electroquímico pueden explicarse por la formación de sitios de defectos tipo escalón en la superficie de los CNT. Los efectos del tratamiento con plasma de oxígeno en la superficie de los CNT pueden dar lugar a grietas y/o a la formación de rugosidades en la superficie de las partículas de grafito adheridas, mejorando así la hidrofiliidad del electrodo. Por el contrario, el tratamiento electroquímico sólo elimina los contaminantes [62] y forma funcionalidades oxigenadas en la superficie del electrodo [63,64].

2.6.1 Introducción de grupos funcionales HO- y COOH- en la superficie de CNT

En general, los CNTs no son perfectos, especialmente si se obtienen por el método CVD siempre contienen defectos en las estructuras como los defectos de pares pentágono-hexágono en los extremos, defectos de torsión y defectos de red como las vacantes atómicas, enlaces colgantes, intersticiales y dislocaciones. Estos sitios de defectos son altamente activos y tienden a actuar como las posiciones reactivas preferidas debido a la fuerte deformación. Por lo tanto, se considera que los grupos funcionales primero se introducen a los sitios de defectos y luego siguen los bordes de los CNTs [65], ver Figura 2.4.

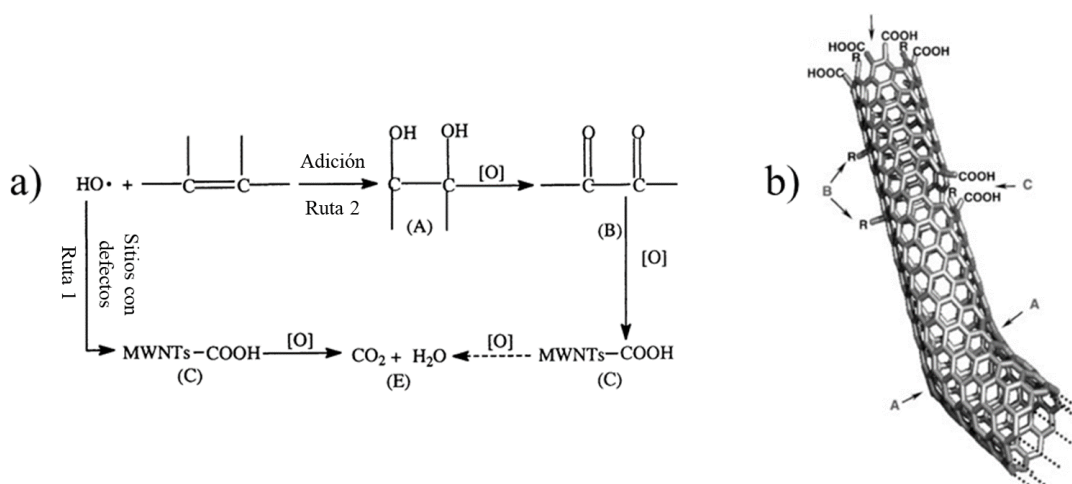


Figura 2.4. a) Mecanismo de interacción entre HO- y CNTs, b) introducción de grupos funcionales en los defectos CNTs [66].

Como resultado, se producen grupos COOH en la superficie de los MWNTs, y en los espectros FTIR se obtienen señales en la banda 1708 cm^{-1} . Posteriormente, estos grupos -COOH se oxidan aún más en presencia de CO_2 y H_2O , ya que las interacciones de los grupos COOH hidrofílicos y HO- en solución acuosa pueden verse como una reacción aproximada de una sola fase, que debería ser más rápida que la reacción de doble fase entre HO- y MWNTs [65].

2.6.2 Modificación en los enlaces insaturados

El grupo funcional HO- tiene una doble propiedad, oxidación y adición electrofílica. Por lo tanto, de forma simultáneamente con la introducción de grupos funcionales, se produce un ataque de HO- a los enlaces insaturados (Figura 3a), que también se divide aproximadamente en tres pasos: (1) hidroxilación de los MWNTs, es decir, generación de grupos C-OH en las paredes laterales de los CNTs. En este paso, el radical HO- atacó los enlaces insaturados de C-C en las paredes laterales por reacción de adición electrofílica, introduciendo grandes cantidades de grupos hidroxilo en las paredes laterales de los CNTs, lo que estuvo de acuerdo con la aparición de un pico amplio y obtuso de la vibración de estiramiento del OH- conjugado, y el cambio de la posición central del pico del OH- a una frecuencia más baja también. En otras palabras, los CNTs fueron hidroxilados por el HO-, como resultado, cantidades significativas de los carbonos

sp^2 -hibridados en la estructura de los nanotubos se transforman en hibridaciones sp^3 , lo que desordena la estructura de grafeno de los CNTs.

La oxidación posterior de los CNTs hidroxilados. En el segundo paso, los grupos C-OH se oxidan aún más y se convirtieron en C=O en grupos quinona, lo que es consistente con el aumento gradual de la intensidad del pico de C=O en grupos quinona en 1650 cm^{-1} con el aumento del tiempo de tratamiento oxidativo. La conversión de los grupos quinona en grupos COOH. Bajo ambientes de oxidación fuertes, a medida que el tratamiento oxidativo avanza, la estructura de los grupos quinona se destruye, introduciendo grupos COOH en la estructura de los CNTs, lo que explicaba el aumento de la intensidad del pico de C=O en los grupos COOH a 1715 cm^{-1} y la disminución de la intensidad del pico de C=O en los grupos quinona a un valor de 1650 cm^{-1} . Por supuesto, mientras tanto, una fracción de los grupos COOH también podría estar continuamente oxidada en presencia de CO_2 y H_2O [65].

2.7 Deposición de nanotubos de carbono

Se ha identificado que los rellenos dispersos a nivel nanométrico en una matriz polimérica pueden proporcionar una solución a los problemas de compensación de las membranas poliméricas, así como resolver los problemas de fragilidad inherentes a las membranas poliméricas [67,68]. El polímero y el relleno determinan la morfología y el rendimiento de las MMM. La Figura 2.5 muestra dos configuraciones de MMM, fibra hueca y lámina plana, donde los rellenos están distribuidos homogéneamente en la fase polimérica. Por lo tanto, estas membranas pueden estar compuestas por láminas simétricas, planas y densas con rellenos o por fibras huecas con una piel densa con rellenos en una disposición asimétrica.

La incorporación de CNT en membranas poliméricas ha recibido atención para el desarrollo de nuevas tecnologías de membranas de separación de gases, como las MMM [69]. La incorporación de incluso pequeñas cantidades de nanomateriales de carbono sobre una matriz polimérica cambia las propiedades de los polímeros, esta incorporación depende de la dispersión eficiente de los nanotubos en un sustrato [70]. Diversos investigadores se han enfocado en la

dispersión de CNT sobre una matriz polimérica para evitar que los tubos tienden acumularse entre sí y afecten las propiedades de separación de una membrana polimérica [71].

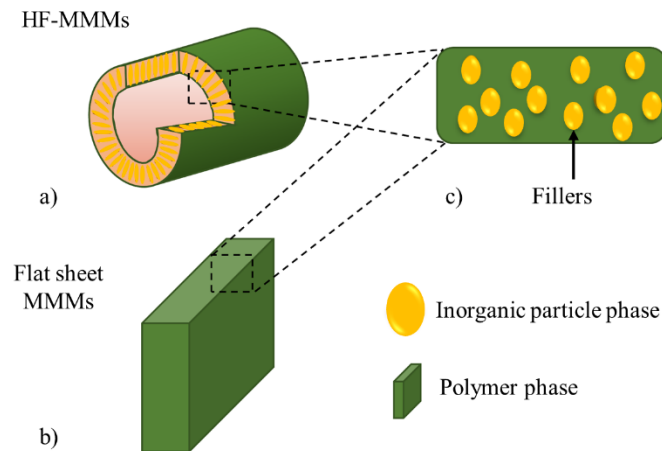


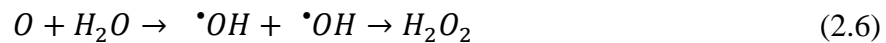
Figura 2.5 MMM con rellenos a) fibra hueca asimétrica o, b) láminas planas. En c) los rellenos están distribuidos homogéneamente en la fase polimérica.

La dispersión se puede realizar mediante métodos mecánicos y químicos; el enfoque químico incluye métodos como ultrasonidos, fresado, extrusión y mezclado. Por otro lado, los enfoques químicos incluyen métodos de enlace covalente y no covalente [58]. El tratamiento por ondas de ultrasonido es el método aplicado con mayor frecuencia para dispersar las CNT en líquidos [72]. Algunos de los estudios de sonicación para dispersar CNT fueron realizados, por Yu et al. [73] en 2009 se centraron en la calidad de dispersión de diferentes combinaciones de parámetros de sonicación. Ambos parámetros principales, el tiempo de sonicación y la potencia, influyen en la calidad de la dispersión.

Cuando el agua es sonicada con una intensidad suficientemente alta, se disocia en radicales hidroxilos y protones por termólisis (2.3). También es posible recibir la descomposición de la molécula de agua en átomo de oxígeno y molécula de hidrógeno (2.4) [74],



A altas temperaturas, normalmente presentes en las cavidades en colapso, un protón y un átomo de oxígeno pueden reaccionar además con la molécula de agua para producir hidrógeno y peróxido de hidrógeno,



Se ha demostrado que el poder de sonicación, comparado con el tiempo de sonicación, es la característica más poderosa para dispersar las CNT. Esta conclusión fue confirmada por Zou et al. [75], quien demostró que una mayor energía de ultrasonido puede aumentar efectivamente la cantidad de MWCNT dispersados en solución acuosa. La dispersión por ultrasonido significa superar las fuertes fuerzas de van der Waals entre los CNT para desenredar los aglomerados. Sin embargo, las CNT se rompen y, por lo tanto, exhiben un acortamiento pronunciado como resultado de dicho procedimiento. Además, la energía de ultrasonido total está determinada principalmente por los dos parámetros de tiempo y amplitud. La energía de sonicación (E , J / mL), se define usando la siguiente ecuación [76]:

$$E = P \times t/V \quad (2.7)$$

Donde P es la potencia de salida del sonicador, en Watts; t es el tiempo de sonicación, en seg; y V es el volumen total de líquido sonicado, en mL. El principio de esta técnica es que cuando el ultrasonido se propaga a través de una serie de compresión, se inducen ondas atenuadas en las moléculas del medio a través del cual pasa. La producción de estas ondas de choque promueve el "desprendimiento" de nanopartículas individuales ubicadas en la parte externa de los haces de nanopartículas, o aglomerados, y por lo tanto resulta en la separación de nanopartículas individualizadas de los haces. El ultrasonido es una técnica efectiva para dispersar nanopartículas como los CNT en líquidos que tienen una baja viscosidad, como agua, acetona y etanol [77].

La sonicación debe realizarse en intervalos cortos. Si el tratamiento de sonicación es demasiado agresivo o demasiado largo, los CNT pueden dañarse fácil y gravemente, especialmente cuando se emplea un sonicador de sonda. La ultrasonicación de CNT durante mucho tiempo resulta en un aumento significativo en la intensidad de la banda D (que representa el carbono sp^3 desordenado en CNT), lo que sugiere la generación de defectos en la superficie de CNT. En casos extremos, las capas de grafeno de los CNT se destruyen por completo y los nanotubos se convierten en nanofibras de carbono amorfas [78].

2.8 Influencia de los CNT como rellenos en los MMM

Varios investigadores han estudiado la influencia de los CNT para mejorar los MMM, en general han encontrado que la permeabilidad al CO_2 aumenta con la implementación de CNT, mejorando, al mismo tiempo, la resistencia mecánica sin perjudicar el rendimiento de la separación de gases; por ejemplo, [79] ha demostrado una mejor permeabilidad, añadiendo sólo 2 wt% de MWNT a una membrana de N-metil-2-pirrolidona (a mayores cantidades de MWNT las membranas se deterioran debido a la formación de aglomerados); atribuyeron este rendimiento a la dispersión efectiva de los nanotubos en el polímero. La adición de nanotubos de carbono a las matrices de las membranas poliméricas mejora sus propiedades debido a la consecución de una dispersión uniforme de los nanotubos en la matriz polimérica.

Además, los MWCNTs aceleran el transporte de gases fácilmente condensables, como el CO_2 y el O_2 , aumentando la permeabilidad del gas al disminuir la resistencia a la difusión del mismo; por ejemplo, los resultados obtenidos en [80] demuestran un factor de separación de CO_2/N_2 de 2 a 4 veces mayor que el de la membrana de carbono puro preparada bajo el mismo procedimiento y condiciones experimentales. La permeabilidad al gas mejorada por los CNT que se atribuye al aumento de la difusividad del gas, que proviene del aumento del volumen libre y del transporte de gas dentro de los nanotubos [81].

2.8.1 Influencia de los CNT funcionalizados como rellenos en las MMM

La influencia de los MWCNT funcionalizados en los MMMs fue estudiada en [82], los resultados muestran que los nanotubos funcionalizados, proporcionan un mejor rendimiento y también un aumento de la selectividad de CO_2/N_2 . Además, los autores también han observado que un aumento de la presión de alimentación dio lugar a una mejora aceptable de la permeabilidad y la selectividad de los gases de prueba. Habibiannejad y colaboradores en 2016 se realizaron estudios adicionales sobre la influencia de la presión, pero también de la temperatura, en el rendimiento del MMM con MWCNT funcionalizados mezclados con Triton X100 [83]. Los autores encontraron que el rendimiento de separación de gases de las membranas preparadas, depende notablemente de las propiedades de las moléculas de gas permeables y de la presión y temperatura de operación; aumentando ligeramente estos factores a 3 bar y 30 °C, obtuvieron un mejor rendimiento en la separación de gases, superando el límite superior de Robeson para la separación de CO_2/N_2 con un 4% en peso de MWCNT.

Los grupos carboxílicos e hidroxilos tienen una fuerte interacción con el CO_2 , aumentan el coeficiente de solubilidad de los gases polares y también el coeficiente de permeabilidad del CO_2 como se demostró en [84], donde los SWNT-MMM funcionalizados mostraron el mejor rendimiento de separación con un contenido de relleno del 2 % en peso, lo que puede atribuirse a la mejor afinidad interfacial con la superficie funcionalizada con el grupo funcional carboxilo en los SWNT. En este caso, el rendimiento notablemente mejorado se atribuye a los CNT con menor relación de aspecto que tienen más extremos abiertos para el paso de las moléculas de gas, a la superficie funcionalizada de los nanotubos de carbono que mejoraba la selectividad de la solubilidad ya que tienen una alta polaridad y una mejor interacción con las cadenas poliméricas al tener una dispersión uniforme, mejorando las propiedades fisicoquímicas, mostrando un alto rendimiento en la separación de gases.

2.9 Caracterización de materiales

Para estudiar la morfología de los nanotubos de carbono, así como su composición química se utilizan técnicas de caracterización como la microscopía electrónica de barrido, la microscopía electrónica de transmisión, y el espectrómetro de transformada de Fourier.

2.9.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Un microscopio electrónico de barrido se fundamenta en el haz de los electrones emitidos desde el cátodo, los cuales son acelerados entre el cátodo y el ánodo por un voltaje que va desde 0.5 a 30 kV formando un haz con una pequeña sección transversal, el cual se minimiza aún más con el uso de un sistema de lentes; posteriormente, se centra en la superficie de la muestra generándose de esta manera la imagen [76].

Esta técnica es utilizada para caracterizar los CNT, permitiendo estudiar la morfología y microestructura con lo cual podemos conocer el diámetro y longitud, así como su pureza. Tiene excelente resolución espacial con una ampliación de imagen que va desde el rango de aproximadamente 5x y tan alto como $> 300,000x$, aunque se puede alcanzar un número mayor de aumento dependiendo del equipo y modelo; por otro lado, se puede realizar la espectroscopia asociada como EDX que nos permite determinar la composición de la muestra.

2.9.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El principio fundamental para esta técnica parte de la base de que cuando un sólido cristalino es bombardeado por un haz, los electrones son difractados por los planos atómicos al interior del material, siendo posible formar un patrón de difracción de transmisión de electrones, si estos se centran, su misma longitud de onda corta permite obtener imágenes de una muestra con una resolución espacial mucho mejor que el microscopio de luz óptica [77].

En general, mediante este tipo de caracterización usada en nanotubos de carbono se puede obtener su longitud, diámetro y dispersión, así como también observar impurezas y defectos de los nanotubos de carbono tales como carbono amorfo y daño estructural. Por otro lado, se puede realizar el análisis elemental como la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX) y obtener los porcentajes y elementos encontrados en la muestra.

2.9.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

El funcionamiento del FTIR consiste en producir un haz de irradiación IR, que se emite desde una fuente brillante de cuerpo negro. Posteriormente, el haz pasa a través del interferómetro donde la codificación espectral tiene lugar. Hay cuatro regiones de tipos de enlaces que pueden analizarse a partir de los espectros y con ello determinar los grupos funcionales. Como se muestra en la Figura 2.6, el enlace simple (O-H, C-H y N-H) es detectable en mayor número de onda ($2500-4000\text{ cm}^{-1}$) Además, el triple enlace y el doble enlace son detectable en la región media del número de onda $2000-2500\text{ cm}^{-1}$ y $1500-2000\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Además, la vibración de la molécula en su conjunto da lugar a un complejo patrón de vibraciones en la región de bajo número de onda $650-1500\text{ cm}^{-1}$ que son características de la molécula como un todo y, por lo tanto, puede usarse para la identificación de grupos funcionales.

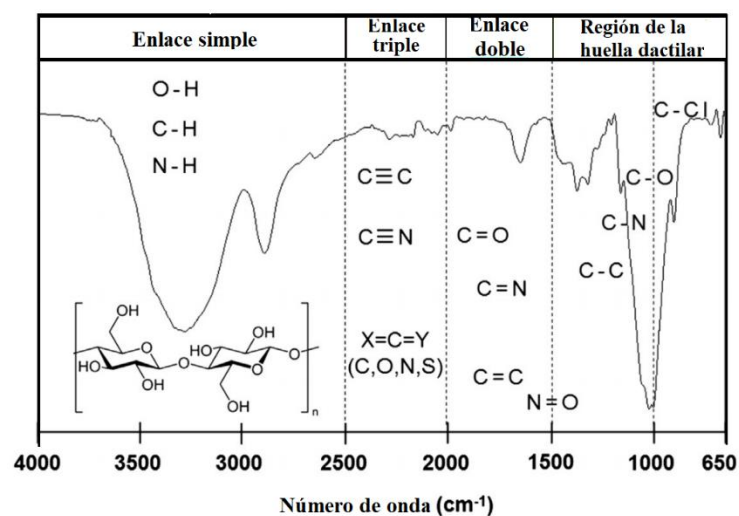


Figura 2.6 Espectro FTIR.

Algunos autores han analizado líneas espectrales características que tienen los CNT, como Kar y colaboradores en 2019 reportaron que al tratar los CNT con ácido se introducen grupos carboxílicos polares y grupos hidroxilo, que pueden identificarse por el número de onda de 3432 cm^{-1} y 1709 cm^{-1} del espectro FTIR [85]. Hailin Cong y colaboradores en 2007 funcionalizaron CNT y determinaron en el número de onda característicos en 1730 cm^{-1} debido al grupo carbonilo del ácido carboxílico, a 3425 cm^{-1} al estiramiento de OH- y el de 1620 cm^{-1} al modo de estiramiento del grafito C-C que fue activado por infrarrojos por una funcionalización extensa de la pared lateral [86].

Por otra parte, Zhao y colaboradores caracterizaron nanotubos funcionalizados (F-CNT) obteniendo picos característicos en 1614 cm^{-1} propios del estiramiento C=O de COOH, en 2347 cm^{-1} se debe al estiramiento OH- del COOH, el número de onda a 2937 cm^{-1} por el estiramiento C-H- y en el número de onda de 3425 cm^{-1} por el grupo funcional OH-. Por medio de la caracterización FTIR pudieron comprobar la funcionalización carboxílica exitosa de los CNT. Además, se observaron vibraciones C-H- asimétricas y simétricas ubicadas en 2855 cm^{-1} y 2937 cm^{-1} respectivamente, atribuidas a sitios de defectos en la pared lateral del CNT [87].

3 METODOLOGÍA

En la Figura 3.1, se presenta la metodología para la síntesis de nanotubos de carbono y para su posteriormente deposición en una membrana hidrofílica de polipropileno® con enfoque a separación de gases.

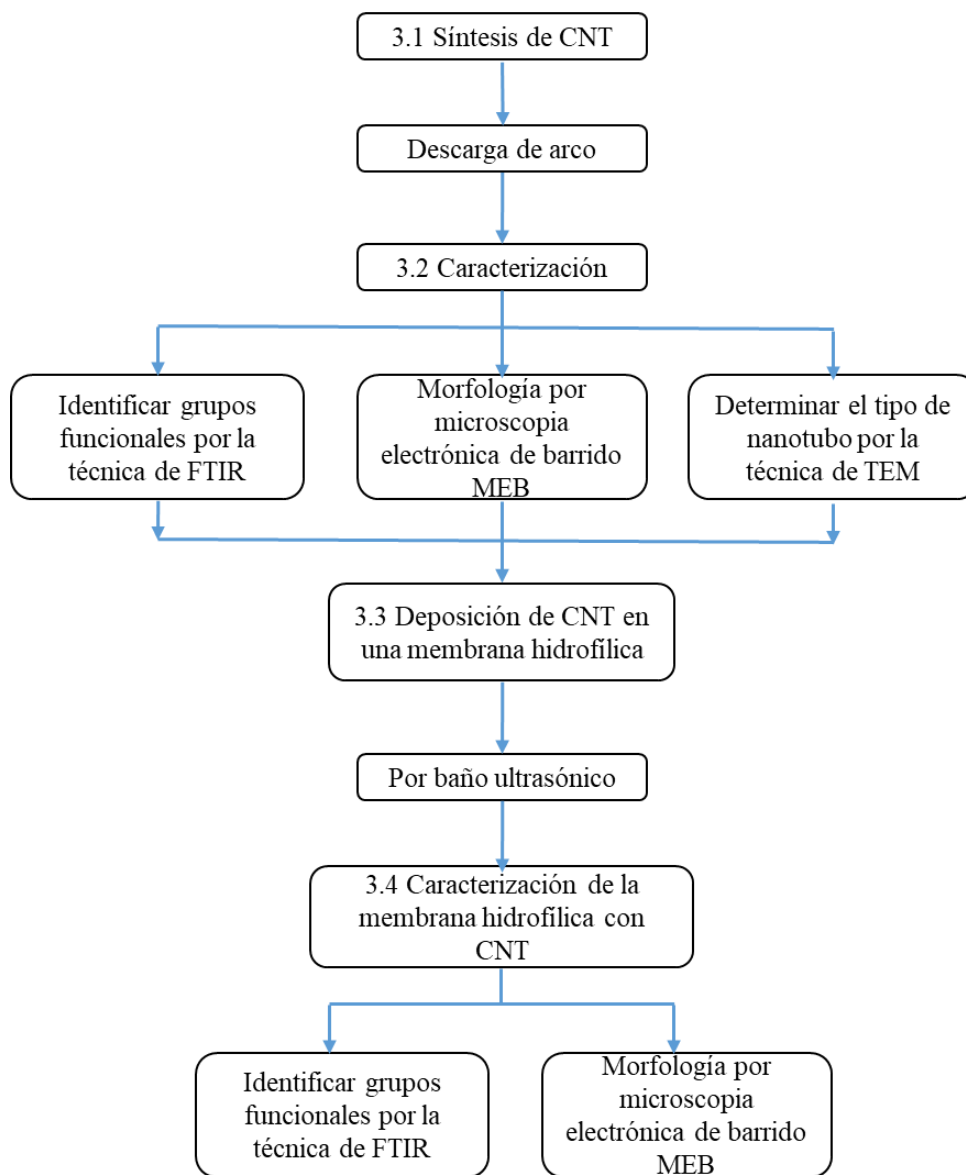


Figura 3.1 Metodología para la deposición de CNT en la membrana.

3.1 Síntesis de nanotubos de carbono mediante la técnica de descarga de arco

Para la síntesis de nanotubos de carbono (CNT), se emplea un reactor cilíndrico metálico de acero inoxidable, el cual tiene un diseño de doble pared para la refrigeración, que permite realizar varias descargas de arco eléctrico consecutivamente. Antes de realizar la síntesis de nanoestructuras, se genera un vacío hasta alcanzar una presión de -20 PSI en la cámara interior del reactor, enseguida se suministra helio con un flujo de 5 L/min hasta alcanzar una presión interna de -10 PSI. Para suministrar energía a los electrodos del reactor se utiliza una fuente de corriente directa a 80 amperes y 50 volts con lo cual se genera la descarga de arco manteniendo una distancia de los electrodos de 1 mm, esto se logra mediante un sistema de desplazamiento ubicado en el cátodo. Esta energía permite la evaporación de los electrodos de grafito para dar origen a las nanoestructuras de carbono, como resultado de la evaporación del ánodo, como se muestra en la Figura 3.

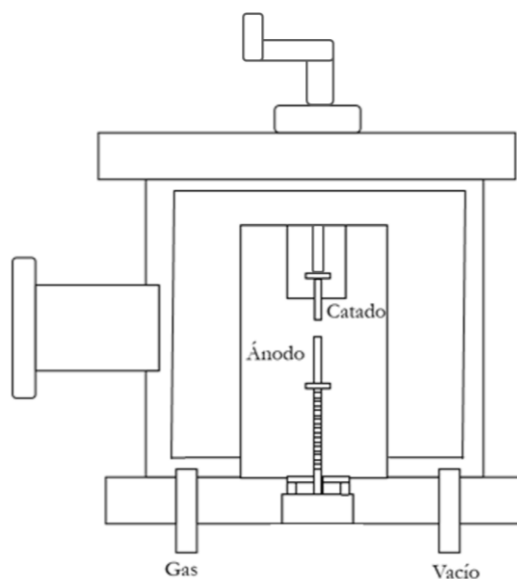


Figura 3.2 Síntesis de nanotubos de carbono.

Dentro de la cámara interior del reactor se cuenta con dos electrodos alineados verticalmente. El electrodo en la parte inferior tiene dimensiones de 75 mm de largo y 6 mm de diámetro, cuenta con una perforación de 35 mm de profundidad (Figura 3.3a), en donde se deposita la mezcla de catalizadores (0.0652 g de Ni, 0.0302 g de Y_2O_3) con 0.3045 g de C. Esta mezcla

previamente se muele con un mortero de ágata (Figura 3.3b) y se tamiza en una malla de $75\ \mu\text{m}$ (Figura 3.3c). El electrodo ubicado en la tapa superior del reactor tiene un largo de 45 mm y 6 mm de diámetro.



Figura 3.3 Preparación del electrodo inferior.

En la Figura 3.4a, se muestra la formación de la descarga de arco eléctrico para la síntesis de CNT, con una duración promedio de 1 min 10 seg, después de este tiempo se apaga la fuente de energía de corriente directa. Posteriormente, se enfría el reactor hasta temperatura ambiente utilizando el sistema de enfriamiento para la posterior recolección del polvo con nanotubos de carbono, Figura 3.4b. En la Figura 3.4c, se observa la cámara interior del reactor donde se encuentran depositado el polvo con CNT. Durante el proceso de síntesis por descarga de arco eléctrico se unen grupos funcionales como COOH- y OH- en la superficie de los CNT originada por la oxidación en presencia de $\text{Ar/O}_2/\text{H}_2\text{O}$, que se encuentran en el ambiente dentro del reactor.

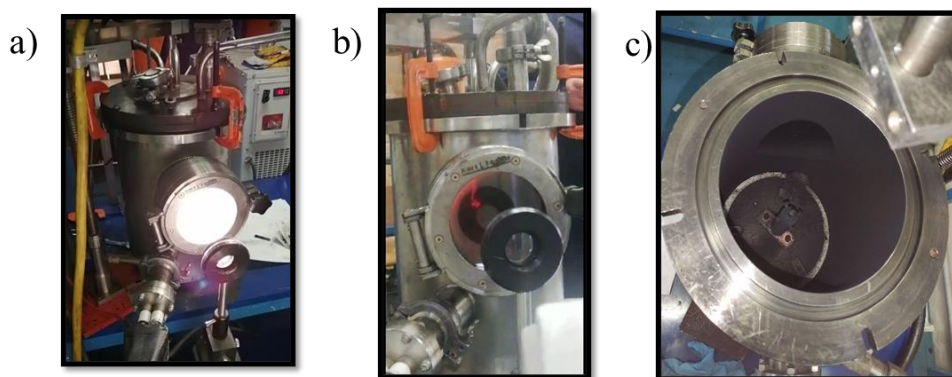


Figura 3.4 Reactor de descarga de arco eléctrico.

Una vez recolectados los nanotubos de carbono son depositadas en matraz para su purificación (Figura 3.5 a); posteriormente, se agregan 5 mL de tolueno (Figura 3.5 b) y se deja reposar para que se evapore durante 24 h dentro de una campana de extracción (Figura 3.5 c). El tolueno tiene su cambio de fase de líquido a gas a una temperatura de 35 °C, por ello dependiendo de la temperatura ambiente, el tiempo de reposo puede variar.

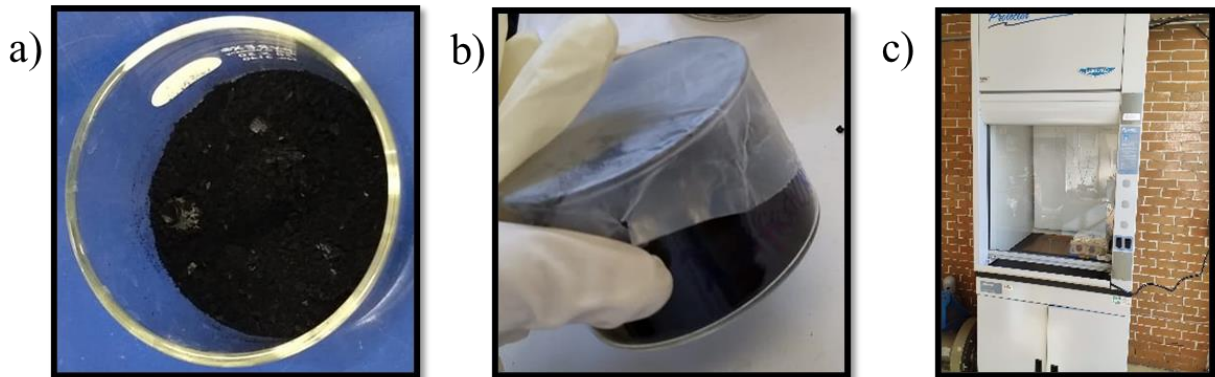


Figura 3.5 Purificación de nanotubos.

3.2 Deposición de nanotubos de carbono en una membrana hidrofílica

Para la deposición de nanotubos de carbono se utilizaron tres viales, a cada uno se le colocó 5 mL de agua destilada con 0.01 g de CNT purificados y posteriormente se agrega una membrana hidrofílica de polipropileno de 1 cm de diámetro a cada vial, para someterlas a baño ultrasónico utilizando el equipo Cole-Parmer 8891 (Figura 3.6).



Figura 3.6 Baño ultrasónico Cole-Parmer 8891.

La deposición se realizó a tres diferentes tiempos de sonicación, a) 30, b) 60 y c) 240 min, para determinar los cambios sin afectar la estructura de los nanotubos de carbono, Figura 3.7. Después del baño ultrasónico las membranas con deposición de nanotubos de carbono se dejan a temperatura ambiente $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 1 atm de presión, durante 24 h para su posterior caracterización. La caracterización de CNT y de la membrana con deposición de CNTs y sin deposición se realizó por medio de las técnicas TEM, MEB y FTIR.

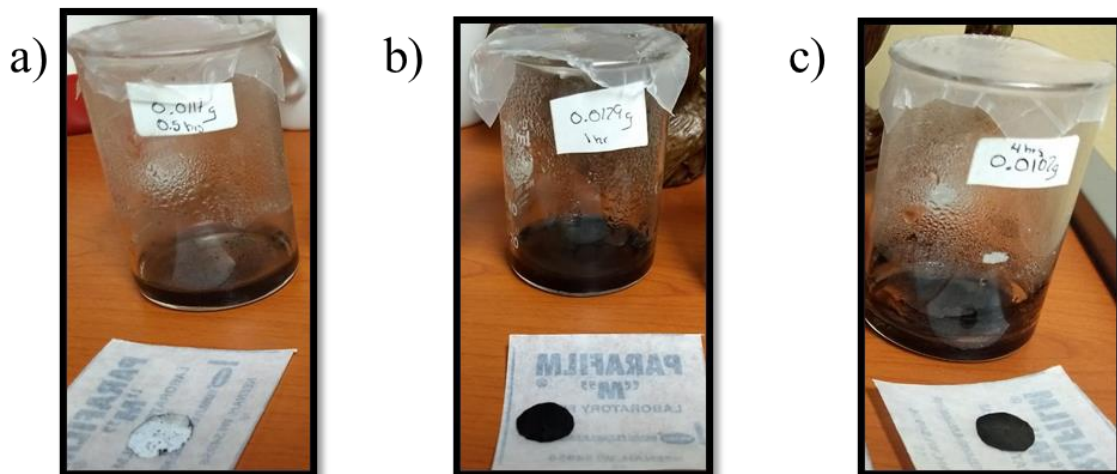


Figura 3.7 Membranas de polipropileno con CNT a diferentes tiempos.

3.3 Caracterización de nanotubos de carbono por medio de MEB, TEM y FTIR

Se presenta la caracterización morfológica de los nanotubos de carbono y de los grupos funcionales, así como de la membrana antes y después de la deposición de los CNT para conocer las interacciones del nanorrelleno con la matriz polimérica y el cambio morfológico.

Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

Para caracterizar la morfología de los nanotubos de carbono sintetizados se utilizó un microscopio electrónico de transmisión modelo JEOL JEM-2010 (Figura 3.8). Se tomó una muestra aproximada de 0.02 g de nanotubos de carbono purificados, a los cuales se les agregó agua destilada y se somete a baño ultrasónico por 30 seg, para generar la dispersión en el medio. Posteriormente, con un capilar se deposita la muestra sobre una rejilla de cobre para iniciar la caracterización por TEM a una energía de 120 kV.



Figura 3.8 Microscopio electrónico de transmisión modelo JEOL JEM-2010.

Microscopio electrónico de barrido (MEB)

Para la caracterización morfológica se toman 0.02 g aproximadamente de CNT purificados, los cuales son molidos en un mortero de ágata, después se colocan en una cinta de carbono que va en un portamuestra de cobre, donde también se depositan las membranas con y sin deposición

de CNT. Posteriormente, a las muestras se le realiza un baño de oro de 90 seg con el equipo Denton vacuum Desk V (Figura 3.9), para una mejor visualización de los nanotubos de carbono y las membranas.



Figura 3.9 Denton vacuum Desk V.

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-6010LA (Figura 3.10), con un voltaje de aceleración en el rango 0.5 – 20 kV, a una presión de trabajo a bajo vacío que va de 1 y 100 Pa, alcanzando una resolución máxima de 4 nm a 20 kV y 300,000x magnificaciones.



Figura 3.10 Microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-6010LA.

Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Para caracterizar los grupos funcionales de los nanotubos de carbono y las membranas con y sin deposición de nanotubos se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier,

modelo Nicolet 6700 (Figura 3.11). Se recolectaron 0.02 g de nanotubos de carbono purificados los cuales se depositaron en la placa de análisis del equipo de espectroscopia infrarroja. De la misma manera, las membranas con y sin deposición de nanotubos de carbono se depositaron una por una en la placa de análisis; la caracterización se realizó considerando 32 escaneos.

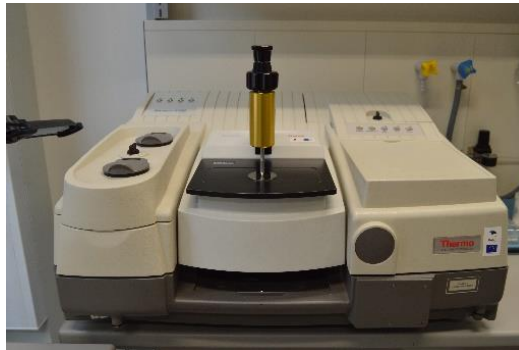


Figura 3.11 Equipo de espectroscopia infrarroja Nicolet 6700 (FTIR).

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los nanotubos de carbono sintetizados por la técnica de descarga de arco eléctrico se obtienen en forma de un polvo negro como se muestra en la Figura 4.1a. Se alcanzó en promedio 2 g de CNTs por descarga, utilizando una mezcla de catalizadores de 0.0652 g de Ni y 0.0302 g de Y_2O_3 , una energía de 50 volts y 80 amperes, una presión de -10 PSI en atmósfera de helio.

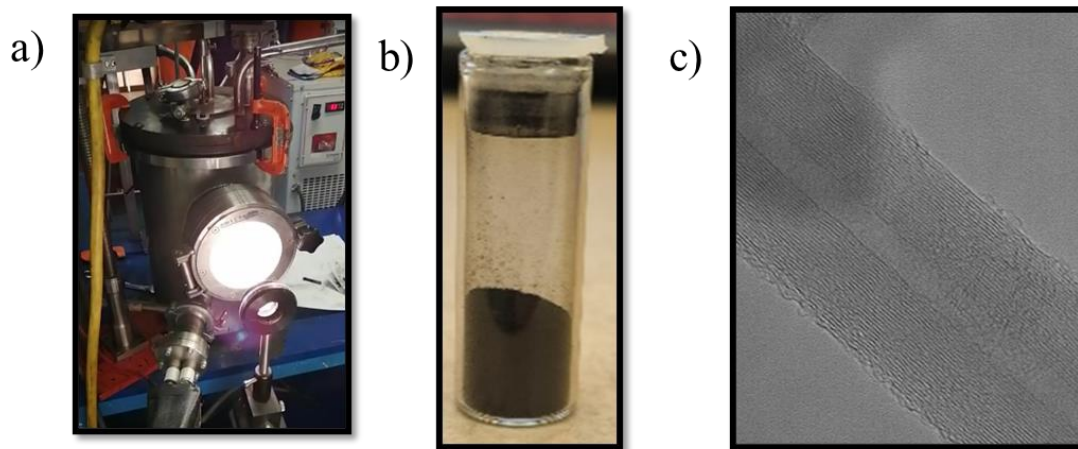


Figura 4.1 CNTs a) Descarga de arco b) Polvo con CNTs c) Caracterización TEM a 200 kV a x600,000

4.1 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

La caracterización morfológica de los nanotubos de carbono se realizó mediante microscopía electrónica de transmisión, a un voltaje de aceleración de 200 kV a x300,000 y x400,000 en una escala de 100 nm. Se observaron nanotubos de carbono con aglomerados de nanopartículas de carbono y residuos del catalizador como esferas negras (Figura 4.2 a). Al incrementar las magnificaciones a x400,000 se corroboró la presencia de nanotubos de carbono los cuales están adheridos con nanopartículas de carbono amorfo (Figura 4.2 b).

Tabla 4.1 Parámetros de caracterización.

a)		b)	
Escala	100 nm	Escala	100 nm
HV	200 kV	HV	99 kV
Direct Mag	40, 000x	Direct Mag	40,000x

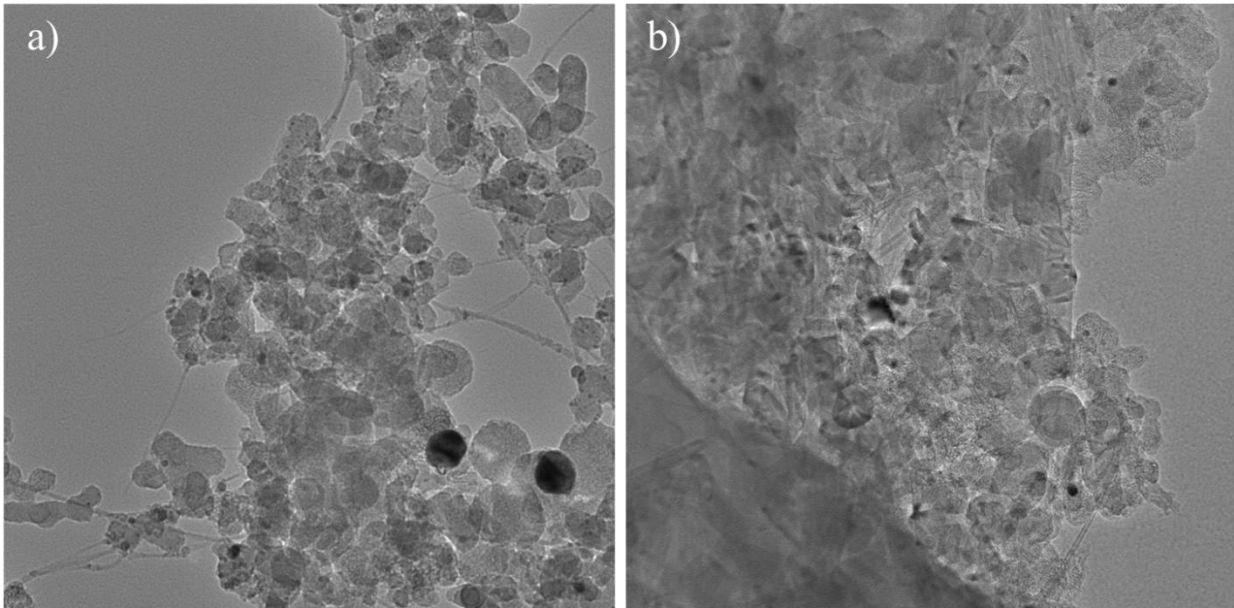


Figura 4.2 Nanotubos de carbono de pared múltiple a) x300,000, b) x400,000.

Al analizar la morfología de los CNTs a x500,000 con un voltaje de aceleración de 200 kV en una escala de 5 nm se observan las paredes de los nanotubos, los números en el interior de los CNT representan una distancia en nanómetros siendo nanotubos cerrados (Figura 4.3a). El diámetro interno de este nanotubo es 3.97 nm y el externo es de 13.9 nm, aproximadamente. Se analizaron otras regiones de la muestra a x600,000 y se encontraron nanotubos con múltiples capas (Figura 4.2 b). Con esta caracterización se determinó la formación de nanotubos de carbono de pared múltiple. Estructuras similares fueron reportadas por Aroon y colaboradores (Tabla 4.2), obtuvieron MWCNT con una estructura cerrada y funcionalización en las paredes con un diámetro interno y externo de 3.5 nm y 15 nm, respectivamente [40].

Tabla 4.2 Diámetro de los NTCs sintetizados por descarga de arco.

Tipo	Diámetro interno	Diámetro externo	Parámetros de caracterización		Observaciones	Autores con resultados similares
MWCNTs	3.97 nm	13.9 nm	200 kV	X500,000	Nanotubos cerrados de pared múltiple	M. A. Aroon [40]

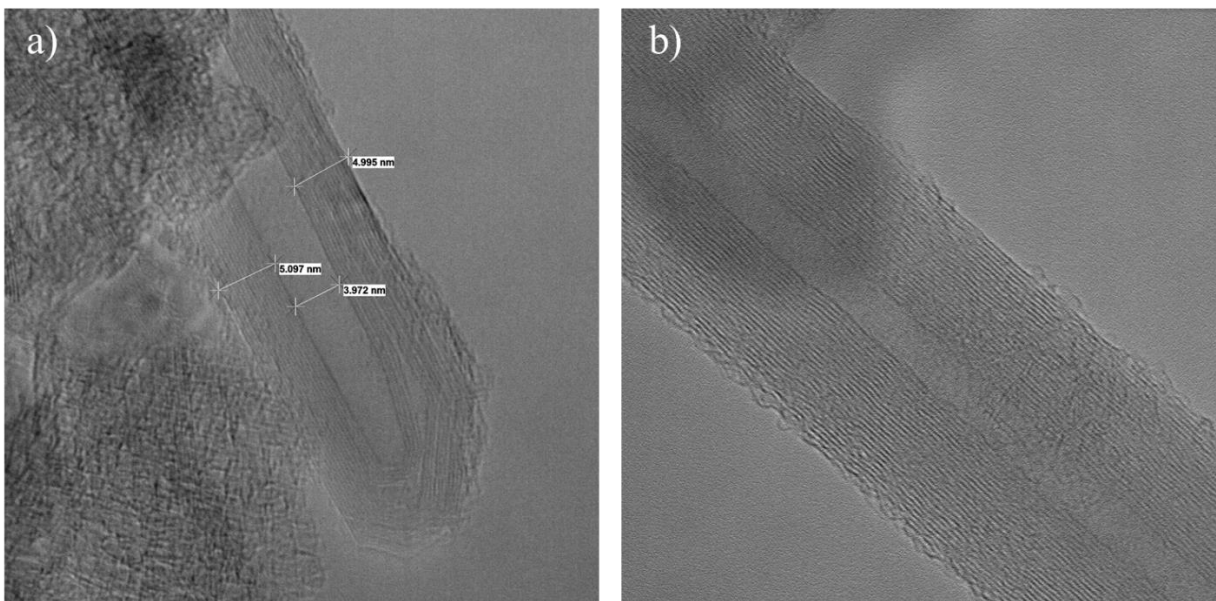


Figura 4.3 Nanotubos de carbono de pared múltiple a) x500,000, b) x600,000.

También, se realizó una espectroscopia de dispersión de energía por rayos X (EDS) para determinar la composición química de los nanotubos de carbono como se muestra en la Figura 4.4. El análisis determinó que la composición química de las muestras es de carbono (C), oxígeno (O), itrio (Y), níquel (Ni), cobre (Cu), calcio (Ca), silicio (Si). El oxígeno, itrio y el níquel aparecen por los catalizadores que se utilizaron durante el proceso de síntesis por descarga de arco, así como el cobre por las rejillas del análisis donde se deposita la muestra para realizar la caracterización por TEM. Por lo tanto, se determina que el carbono es la composición mayoritaria de los nanotubos.

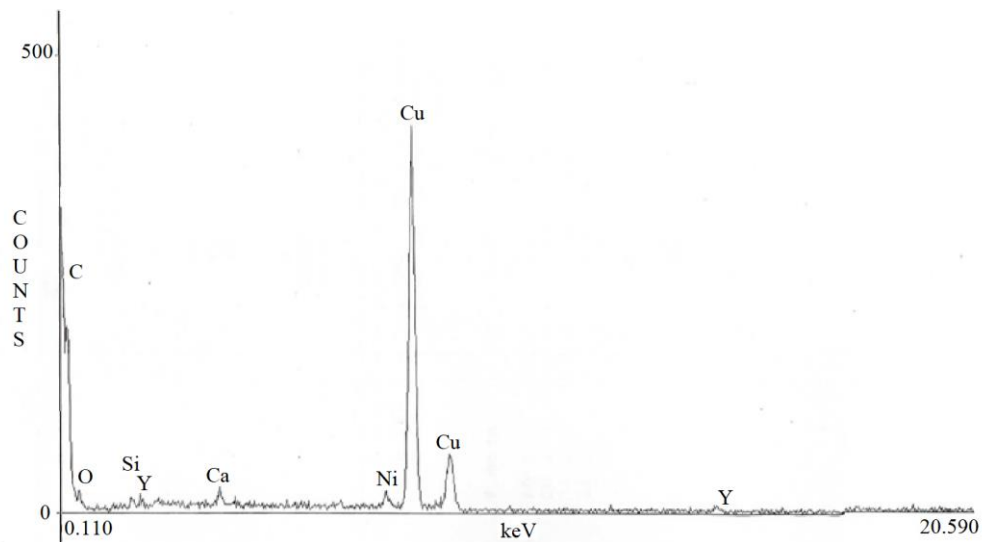


Figura 4.4 Espectrometría de dispersión de energía por rayos X de los CNTs.

Tabla 4.3 Composición química de CNT

Caracterización	Composición química						
EDS	Carbono (C) 98.98%	Oxígeno (O)	Itrio (Y) 0.26%	Níquel (Ni) 0.14%	Cobre (Cu)	Calcio (Ca) 0.34%	Silicio (Si) 0.27%

4.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Se realizó la caracterización de la membrana hidrofílica de polipropileno® por microscopia electrónica de barrido a $\times 10,000$ y 20 KV, se observa que las paredes de la membrana son lisas y porosas (Figura 4.5a). En la Figura 4.5b) a $\times 50,000$ y 20 kV se realiza la medición de tamaño de poro, obteniendo un promedio de $0.516 \mu m$ de diámetro.

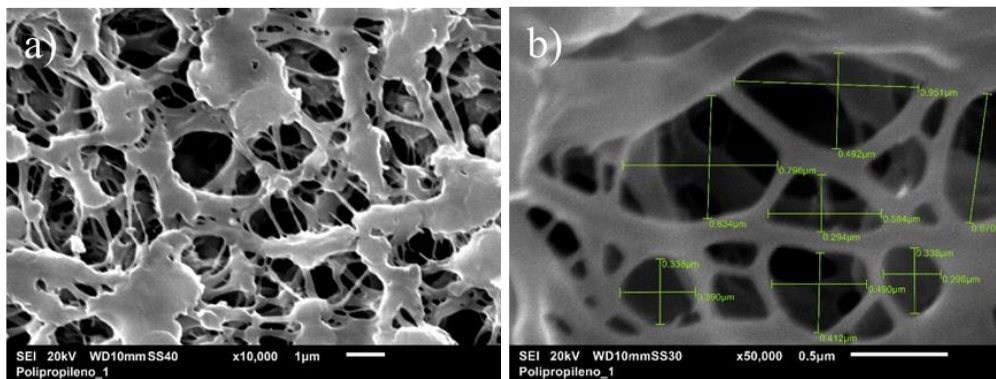


Figura 4.5 Membrana hidrofílica de polipropileno@ a) x10,000 b) x50,000.

Asimismo, se realizó la caracterización por MEB a cada una de las membranas con deposición de nanotubos de carbono que fueron sometidas a baño ultrasónico a diferentes tiempos 30, 60 y 240 min. En la Figura 4.6a) se muestra la membrana con deposición de MWCNT considerando un tiempo de 30 min a x10,000 magnificaciones, se observa la adherencia de los nanotubos a las paredes de la membrana hidrofílica. En la Figura 4.6b) con x20,000 se observa la deposición de nanopartículas de carbono, así como algunos nanotubos de carbono; sin embargo, no se cubre toda la superficie de la membrana.

Con la deposición de nanotubos de carbono se obtuvo un tamaño promedio de poro de $0.243 \mu m$ de diámetro (Figura 4.6c), de acuerdo con Zhua y colaboradores cuando hay deposición de nanotubos de carbono se disminuye el tamaño de los poros de una membrana [88]. Esto es posible porque los CNT cercanos a la capa superficial de la membrana se aglomeran, formando una estructura interconectada con alta porosidad, lo cual es beneficioso para aumentar la permeabilidad en procesos de separación de gases. Comparando con la Figura 4.5b) se tiene una reducción del diámetro promedio de poro de $0.273 \mu m$. Por otra parte, en la Figura 4.6d) a los x50,000 se determina la longitud promedio de los CNT de $0.296 \mu m$, observando que existe una deposición parcial de aglomerados de nanopartículas de carbono y escasos CNTs.

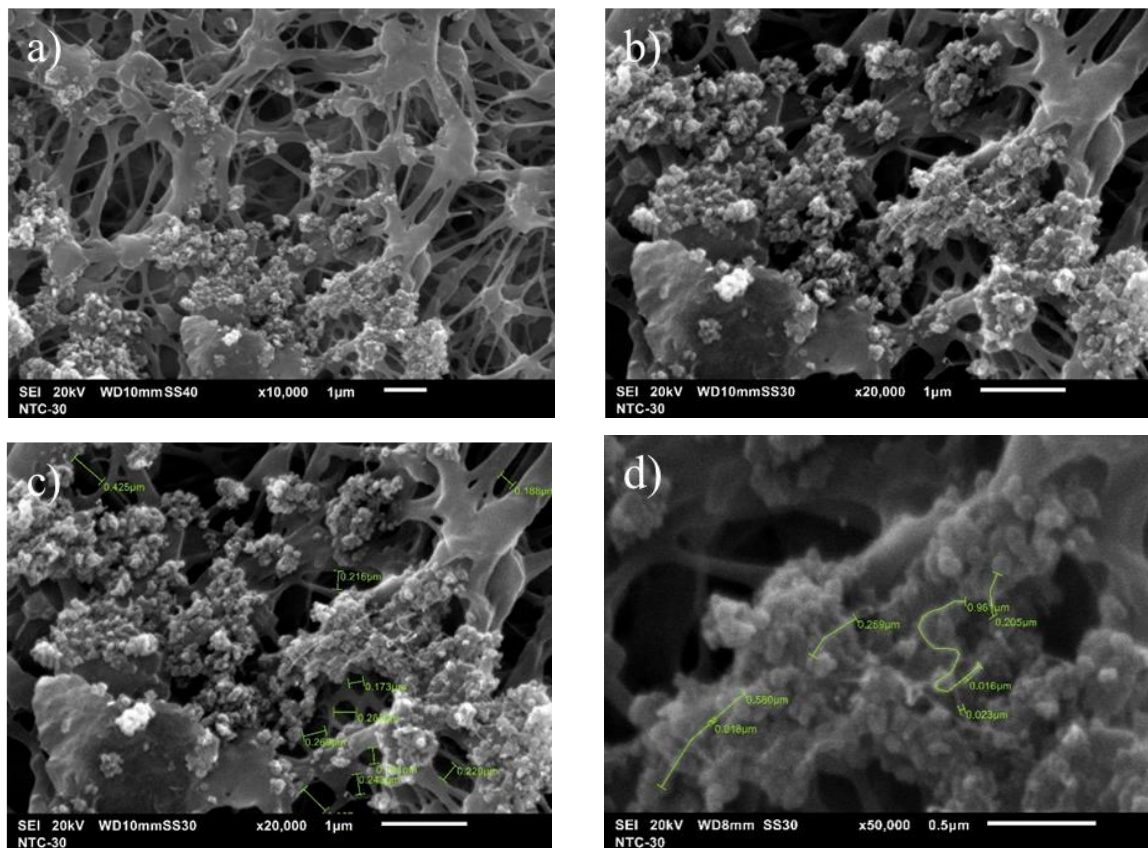


Figura 4.6 Membrana con deposición de MWCNT a) x10,000 b) x20,000 c) x20,000 con tamaño de poro d) x50,000.

En la Figura 4.7 se muestra la estructura de la membrana con deposición de MWCNT sometida a 60 min de baño ultrasónico. Se observa que las paredes de la membrana están totalmente impregnadas de las nanoestructuras de carbono y su superficie lisa ha cambiado a rugosa (Figura 4.7a). En la Figura 4.7b) a x20,000, se observa que el tamaño de poro se incrementó en comparación con lo obtenido en la Figura 4.6 c), de $0.273 \mu m$ a $0.308 \mu m$; sin embargo, con 60 min de baño ultrasónico se presentó mayor deposición de nanotubos de carbono en la pared de la membrana. Con la deposición de nanoestructuras de carbono aumenta el volumen de la membrana, lo cual es un factor que influye en la permeabilidad del proceso de separación de gases, ya que depende del grosor de la membrana y el área efectiva [89].

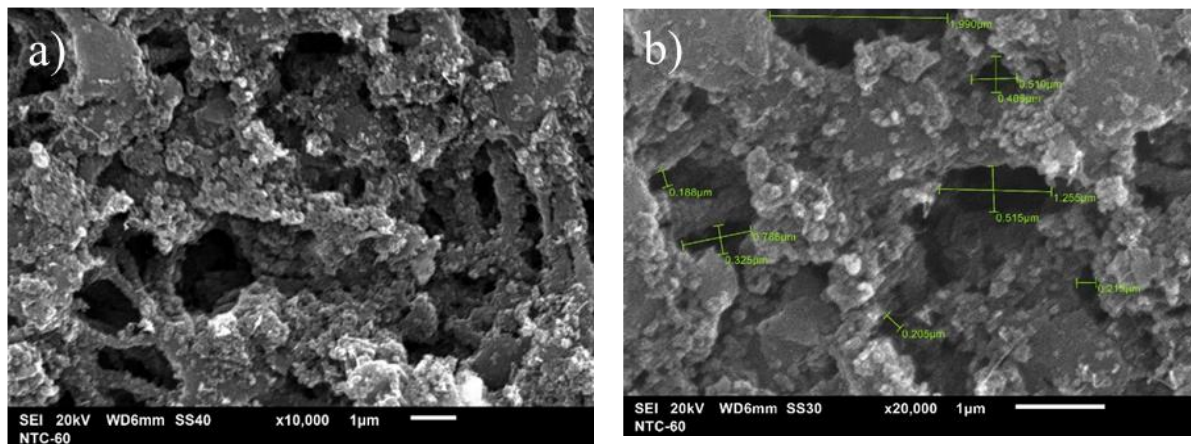


Figura 4.7 Membrana con deposición de MWCNT a) x10 000 b) x20 000 con medición de poros.

En la Figura 4.8, se muestra la estructura morfológica de la membrana de polipropileno con MWCNT, sometida a un baño ultrasónico de 240 min. Algunas de las paredes de la membrana no presentan deposición de nanotubos (Figura 4.8a), esto es debido al tiempo en que fue sometido al baño ultrasónico. Fuge y colaboradores en 2016 han reportado que a tiempos prolongados y altas frecuencias se tiene un daño significativo en los nanotubos de carbono, esto afecta la deposición en la membrana [90].

Se determina que el tamaño de poro promedio es de $0.404 \mu m$ (Figura 4.8 b) siendo mayor a lo obtenido con una deposición a los 60 min (Figura 4.7b). En la Figura 4.8c) a x20,000 se observan CNTs depositados en las paredes de la membrana donde la longitud promedio fue de $0.296 \mu m$ (Figura 4.8d), esta longitud se conservó con una deposición a 30 min (Figura 4.6d), por lo tanto, la longitud de las nanoestructuras no fue afectada por la duración del baño ultrasónico, lo cual fue un buen resultado al no perder la estructura de los CNT que le confiere sus propiedades únicas.

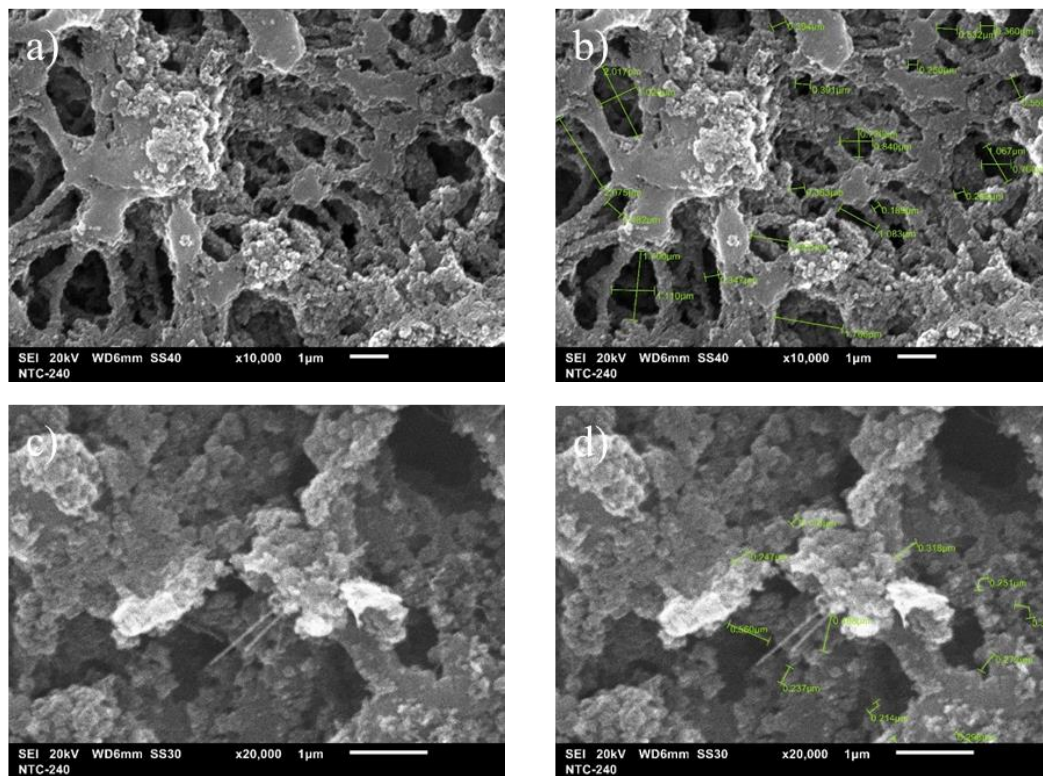


Figura 4.8 Membrana con deposición MWCNT a) x10,000, b) x10,000 con medidas, c) x20,000, d) x20,000 con medidas.

4.3 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, FTIR

En la Figura 4.9 se muestra el espectro FTIR de los CNT, se obtuvo una señal en las bandas de 3390 cm^{-1} , donde Kar Chun [85] ha reportado que en este rango se encuentran enlaces -OH debidos a la funcionalización. Por otro lado, Zhao [91], H. Cong [86], R.S. Murali [92], han reportado que en el intervalo de bandas al $1600\text{ a }1500\text{ cm}^{-1}$ se encuentran señales referidos al doble enlace C=C del esqueleto de los nanotubos de carbono.

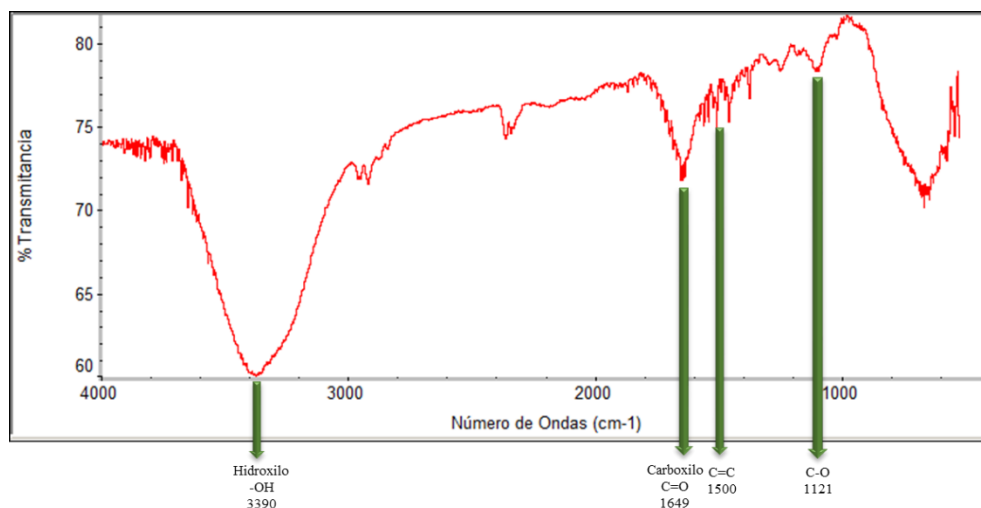


Figura 4.9 FTIR de nanotubos de carbono.

La banda 1700 cm^{-1} corresponde al grupo funcional carboxílico $-\text{COOH}$ debido a la funcionalización por plasma en presencia de $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, Zhao y Cong determinaron grupos funcionales $-\text{COOH}$ debidas a la funcionalización de los CNTs (Tabla 4.4). Por otro lado, se ha determinado un pico en 1121 cm^{-1} debido a la vibración de estiramiento del enlace simple C-O, donde diversos investigadores han reportado este enlace en el intervalo de $1300\text{ a }900\text{ cm}^{-1}$ [93,94].

Tabla 4.4 Grupos funcionales de los CNTs.

Número de onda (cm^{-1})	3390	1649	1500	1121	690
Grupo funcional	-OH	-COOH C=O	C=C	C-O	C-C
Observaciones	Funcionalización	Funcionalización	Esqueleto de los CNT	Oxidación	Esqueleto de los CNT
Referencias	Kar Chun [85]	Zhao H. Cong [86,87]	RS. Murali [92]	Yannan Zhao [4]	Yudianti R. [95]

En la Figura 4.10 se observa el espectro de la membrana hidrofílica de polipropileno®. Se determinó un enlace simple C-O, enlace doble C=C, un enlace doble C=O en los números de

onda 1110 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} , respectivamente. Se muestran señales en la banda 2380 y 2320 cm^{-1} que están relacionados con el triple enlace $C\equiv C$ y bandas localizadas en 2920 , 2950 , 2980 cm^{-1} atribuidas al enlace simple $C-H$ propias de la membrana.

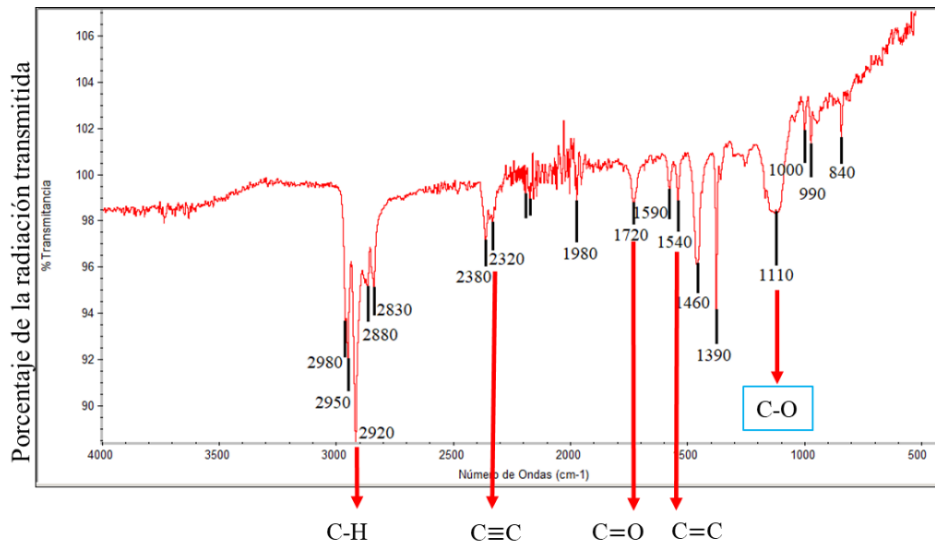


Figura 4.10 FTIR de Membrana de polipropileno®.

Tabla 4.5 Grupos funcionales de la Membrana de polipropileno®.

Número de onda (cm^{-1})	1980-2830	1720	1590-1540	1110
Grupo funcional	C-H	C=O	C=C	C-O

En la Figura 4.11 se observa el espectro de la membrana de polipropileno con deposición de nanotubos de carbono con un tiempo de 240 min, comparando con la Figura 4.8 existe una similitud debido a la interacción entre la fase polimérica y el nanorelleno (CNT) que tiende aglomerarse en la superficie de la membrana. Se tiene una señal en la banda de 3390 cm^{-1} debido a los enlaces simples $-OH$ de grupos funcionales hidroxilo de los CNT. Aparece un pico en el número de onda en 1630 cm^{-1} por los enlaces dobles $C=O$ referentes al grupo carboxilo. Por otro lado, se tienen bandas en 1500 cm^{-1} que son debidos a enlaces dobles $C=C$ por el esqueleto de los nanotubos de carbono. Se tiene una señal en la banda de 1150 cm^{-1} relacionado al enlace simple $C-O$.

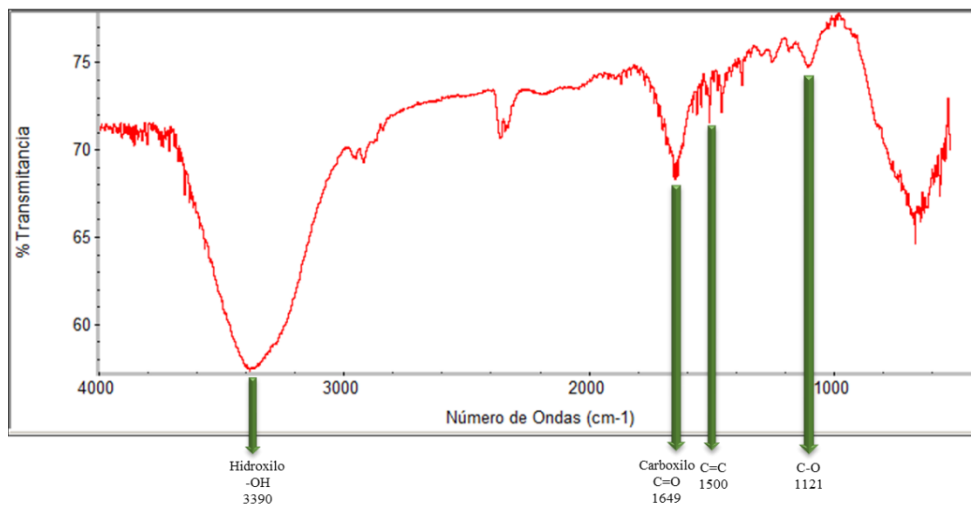


Figura 4.11 FTIR de la membrana de polipropileno con MWCNT a 240 min.

Tabla 4.6 Grupos funcionales de la Membrana de polipropileno® con MWCNT a 240 min.

Número de onda (cm ⁻¹)	3390	1649	1121	690	Bibliografía
Grupo funcional	C-H	C=O	C=C	C-O	P.S. Goh [38]

CONCLUSIONES

- Con la caracterización por microscopía electrónica de transmisión se comprueba la síntesis de nanotubos de carbono siendo estos de pared múltiple.
- Con la caracterización por MEB se determina que existe una deposición de los nanotubos de carbono sobre la membrana de polipropileno®.
- Al realizar la deposición de CNT en la membrana de polipropileno® se disminuyó el tamaño de poros y cambio morfológico de las paredes de liso a rugoso.
- En los análisis FTIR se observa la interacción entre la fase polimérica y los CNTs debido a las señales de las bandas de 1500 cm^{-1} por los enlaces dobles C=C pertenecientes al esqueleto de los nanotubos de carbono.
- Se obtuvo una banda en 1630 cm^{-1} que es del enlace doble de C=O, así también una señal en la banda 3390 cm^{-1} donde se tiene enlaces simples -OH de la funcionalización de los CNT, lo cual favorece la interacción de los CNT con la matriz polimérica.
- La deposición de nanotubos de carbono sobre la matriz polimérica por medio de ondas de ultrasonido originó una dispersión uniforme de estos nanomateriales.

TRABAJOS FUTUROS

- Las investigaciones futuras sobre las MMM-CNT debe centrarse en la disminución de la cantidad de CNT o de cualquier nanoestructura con el fin de reducir el coste de las membranas, al igual que utilizar una hibridación de rellenos con el fin de que aumente la eficiencia y su rendimiento en la separación de gases como el CO_2 .

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] World Meteorological Organization (WMO), WMO Greenhouse Gas Bulletin: The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through, *World Meteorological Organization: Geneva* **2015**, Switzerland; 12. <https://reliefweb.int/report/world/wmo-greenhouse-gasbulletin-state-greenhouse-gases-atmosphere-based-global-observations> (accessed on 8 May 2018).
- [2] Z. Zhanga, F. Chen, M. Rezakazemi, "Modeling of a CO₂-piperazine-membrane absorption system", *Chem. Eng. Res. Des.* **2018**, 131, 375. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.11.02>
- [3] M. N. Nejad, M. Asghari and M. Afsari., "Investigation of carbon nanotubes in mixed matrix membranes for gas separation: a review", *Chem. Bio. Eng.* **2016**, 3, 276–298. <https://doi.org/10.1002/cben.201600012>.
- [4] Y. Zhao, B. T. Jung., "Multiwalled carbon nanotube mixed matrix membranes containing amines for high pressure CO₂/H₂ separation", *Journal of Membrane Science* **2014**, 459, 233-243. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.02.022>
- [5] L.V. Radushkevich, V.M. Lukyanovich , "The Structure of Carbon Forming in Thermal Decomposition of Carbon Monoxide on an Iron Catalyst". *Russian Journal of Physical Chemistry* **1952**, 26, 88-95. [10.4236/jbise.2014.74021](https://doi.org/10.4236/jbise.2014.74021)
- [6] A. Oberlin and M. Endo., "Filamentous growth of carbon through benzene decomposition", *Journal of Crystal Growth* **1976**, 32, 335-349. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(76\)90115-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(76)90115-9)
- [7] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature* **1991**, 354, 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
- [8] S. Iijima, Ichihashi, "T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter". *Nature* **1993**, 363, 603–605. <https://doi.org/10.1038/363603a0>.
- [9] S. Loeb, S. Sourirajan, "Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane", *Advances in Chemistry* **1962**, 38. [10.1021/ba-1963-0038.ch009](https://doi.org/10.1021/ba-1963-0038.ch009)
- [10] J. Koresh, A. Soffer, "Study of molecular sieve carbons. Part 1: Pore structure, gradual pore opening and mechanism of molecular sieving". *J Chem Soc Faraday Trans 1* **1980**, 76:24, 57-71. <https://doi.org/10.1039/F19807602457>.
- [11] Robeson, "The upper bound revisited", *Journal of Membrane Science* **2008**, 320, 390-400. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.030>.
- [12] Z. Dai, L. Ansaloni, L. Deng, "Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO₂ separation: a review", *GEE I* **2016**, 102–128. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.08.001>.
- [13] M. Vinoba, M. Bhagiyalakshmi, Y. Alqaheem, "Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO₂ separation: a review", *Sep. Pur. Technol.* **2017**, 188, 431–450. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.051>.
- [14] P. Bernardo, E. Drioli, G. Golemme, "Membrane gas separation: a review/state of the art", *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 4638–4663. <https://doi.org/10.1021/ie8019032>

- [15] B.J. Bucior, D.L. Chen, J. Liu, J.K. Johnson, “Porous carbon nanotube membranes for separation of H_2/CH_4 and CO_2/CH_4 mixtures”, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 25904–25910. <https://doi.org/10.1021/jp3098022>.
- [16] D. Bouša, K. Friess, K. Pilnáček, “Thin high flux self-standing graphene oxide membranes for efficient hydrogen separation from gas mixtures”, *Chem. Eur. J.* **2017**, 02-233. <https://doi.org/10.1002/chem.201702233>
- [17] Q. Xue, Q. Guo, “Effective enhancement of gas separation performance in mixed matrix membranes using core/shell structured multi-walled carbon nanotube/graphene oxide nanoribbons”, *Nanotechnology* **2017**, 28, 6. <https://doi.org/10.1002/chem.201702233>
- [18] R. W. Baker, B. T. Low, “Gas Separation Membrane Materials: A Perspective”, *Macromolecules* **2014**, 47, 20, 6999–7013. <https://doi.org/10.1021/ma501488s>
- [19] M. B. Kumbhare and V.S. Sapkal. “A Review: Membrane for CO_2 Separation from Syngas and Hydrogen”, Index in Cosmos, **2018**, Volume 8.
- [20] S. Sridhar, S. Bee. "Membrane-based Gas Separation: Principle, Applications and Future Potential", *Membrane Separations Group* **2014**, Chemical Engineering Division, Indian Institute of Chemical Technology (IICT).
- [21] A. Basile, F. Gallucci, “Membranes for Membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection”, *John Wiley & Sons* **2011**.
- [22] B. K. Nandi, R. Uppaluri, M. K. Purkait, “Preparation and characterization of low-cost ceramic membranes for microfiltration applications”, *Applied Clay Science* **2008**, 42, 102–110.
- [23] D. Green, R. Perry, “Perry’s Chemical Engineers’ Handbook”, *McGraw-Hill Education* **2007**, 8th edition.
- [24] R. Swaidan, X. Ma, “High pressure pure- and mixed-gas separation of CO_2/CH_4 by thermally-rearranged and carbon molecular sieve membranes derived from a polyimide of intrinsic microporosity”, *J. Membr. Sci.* **2013**, 447, 387–394. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.057>
- [25] V. P. Shantarovich, I. B. Kevdina, P. Yu, A. Y Alentiev, “Positron annihilation lifetime study of high and low free volume glassy polymers: effects of free volume sizes on the permeability and permselectivity”, *Macromolecules* **2000**, 33, 7453–7466. <https://doi.org/10.1021/ma000551+>
- [26] K. R. Raj, A. R. Sunarti, “Preliminary Fractional Factorial Design (FFD) study using incorporation of Graphene Oxide in PVC in mixed matrix membrane to enhance CO_2/CH_4 separation”, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* **2019**, 702, 012041. [doi:10.1088/1757-899X/702/1/012041](https://doi.org/10.1088/1757-899X/702/1/012041)
- [27] T. C. Merkel, B. D. Freeman, R. J. Sponta, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin, A. J. Hill, “Ultraporous, Reverse-Selective Nanocomposite Membranes”, *Science* **2002**, 296, 519–522. [10.1126/science.1069580](https://doi.org/10.1126/science.1069580)
- [28] Y. Shen, A.C. Lua, “Preparation and characterization of mixed matrix membranes based on PVDF and three inorganic fillers (fumed nonporous silica, zeolite 4A and mesoporous MCM-41) for gas separation”, *Chem. Eng. J.* **2012**, 192, 201–210. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.066>

- [29] K. Hunger, N. Schmeling, "Investigation of Cross-Linked and Additive Containing Polymer Materials for Membranes with Improved Performance in Pervaporation and Gas Separation", *Membranes* **2012**, 2(4), 727-763. <https://doi.org/10.3390/membranes2040727>
- [30] M. Wang, Z. Wang, N. Lia, J. Liao, "Relationship between polymer–filler interfaces in separation layers and gas transport properties of mixed matrix composite membranes", *Journal of Membrane Science* **2015**, 495, 252-268. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.019>
- [31] E. Barankova, N. Pradeep, K.-V. Peinemann, "Zeolite-imidazolate framework (ZIF-8) membrane synthesis on a mixed-matrix substrate", *Chem. Commun.* **2013**, 82. <https://doi.org/10.1039/C3CC45196H>
- [32] M. Arjmandi, M. Pakizeh, "Mixed matrix membranes incorporated with cubic-MOF-5 for improved polyetherimide gas separation membranes: Theory and experiment", *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, 20, 3857–3868. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.091>
- [33] Q. Vu, W. J. Koros, S. J. Miller, "Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves: I. Preparation and experimental results". *Journal of Membrane Science* **2013**, 211, 311-334. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00429-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00429-5)
- [34] B. Zornoza, C. Téllez, "Mixed matrix membranes comprising glassy polymers and dispersed mesoporous silica spheres for gas separation", *J. Membr. Sci.* **2011**, 368, 100–109. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.027>
- [35] Y.N. Zhao, B.T. Jung, "Multiwalled carbon nanotube mixed matrix membranes containing amines for high pressure CO_2/H_2 separation", *J. Membr. Sci.* **2014**, 459, 233–243. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.02.022>
- [36] H.L. Cong, J.M. Zhang, "Carbon nanotube composite membranes of brominated poly (2, 6-diphenyl-1, 4-phenylene oxide) for gas separation", *J. Membr. Sci.* **2007**, 294,178–185. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.02.035>
- [37] E., Mahmoudi, Y. H. Teow, A. W. Mohammad, M. M. Ba-Abbad, "The Effect of Graphene Oxide (GO) Loading for the Enhancement of Nylon 6,6-GO Mixed-matrix", *Membrane Performance* **2020**, 24, 2. <https://doi.org/10.11113/amst.v24n2.182>
- [38] P.S. Goh, A.F. Ismail, S.M. Sanip, "Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation". *Separation and Purification Technology* **2011**, 81, 243-264. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.07.042>
- [39] Q. Wang, X. Wang, Z. Wang, "PVDF membranes with simultaneously enhanced permeability and selectivity by breaking the tradeoff effect via atomic layer deposition of TiO_2 ". *Journal of Membrane Science* **2013**, 442, 57-64. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.026>
- [40] M. A. Aroon, A. F. Ismail, "Effect of chitosan as a functionalization agent on the performance and separation properties of polyimide/multi-walled carbon nanotubes mixed matrix flat sheet membranes", *J. Membr. Sci.* **2010**, 364, 309–317. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.08.023>

- [41] D. Zhao, J. Ren, "High CO_2 separation performance of Pebax@CNTs/GTA mixed matrix membranes", *J. Membr. Sci.* **2017**, 521, 104–113. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.08.061>
- [42] L. M. Robeson, "Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes". *Journal of Membrane Science* **1991**, 62, 165-185. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(91\)80060-J](https://doi.org/10.1016/0376-7388(91)80060-J)
- [43] D. F. Sanders, Z. P. Smith, L. M. Robeson, "Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review". *Polymer* **2013**, 54, 4729-4761. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.05.075>
- [44] T.-S. Chung, L. Y. Jiang, Y. Li, "Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation", *Progress in Polymer Science* **2007**, 32, 483-507. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.01.008>
- [45] A.F. Ismai, "A review on the latest development of carbon membranes for gas separation". *Journal of Membrane Science* **2001**, 193, 1-18. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00510-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00510-5)
- [46] W. Shusen, Z. Meiyun, W. Zhizhong, "Asymmetric molecular sieve carbon membranes". *Journal of Membrane Science* **1996**, 109, 267-270. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00205-7](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00205-7)
- [47] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, "Carbon Nanotubes". *Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures* **2000**, 23, Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-011-4038-6_9
- [48] B. I. Yakobson, P. Avouris, "Mechanical Properties of Carbon Nanotubes". *Springer Nature Carbon Nanotubes* **2001**, 287-327. https://doi.org/10.1007/3-540-39947-X_12
- [49] E. T Thostenson, Z. Ren, T.-W. Chou, "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review", *Composites Science and Technology* **2001**, 61, 1899-1912. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(01\)00094-X](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00094-X)
- [50] H. O. Pierson, "Handbook of carbon, graphite diamond and fullerenes". *Noyes publications* **1995**, Park Ridge, New Jersey, USA.
- [51] Y. Gogots, "Carbon Nanomaterials". *Taylor and Francis Group* **2006**, Boca Raton London, New York.
- [52] P.-C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, "Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2010**, 41, 1345-1367. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.003>
- [53] J. Journet, W.K. Maser. "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique", *Nature* **1997**, 388, 756–758. <https://doi.org/10.1038/41972>
- [54] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, "Large-scale synthesis of carbon nanotubes", *Nature* **1992**, 358, 220-222. <https://doi.org/10.1038/358220a0>
- [55] A.G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, "Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization", *Appl. Phys. A* **1998**, 67, 29-37.
- [56] M. Endo, K. Takeuchi, "Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers", *Carbon* **1995**, 33, 873-881. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00016-7](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00016-7)

- [57] Z.F. Ren, Z.P. Huang, "Growth of a single freestanding multiwall carbon nanotube on each nanonickel dot." *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 1086-1088. <https://doi.org/10.1063/1.124605>
- [58] M. Raimondo, C. Naddeo, L. Vertuccio, L. Bonnaud, "Multifunctionality of structural nanohybrids: the crucial role of carbon nanotube covalent and non-covalent functionalization in enabling high thermal, mechanical and self-healing performance", *Nanotechnology* **2020**, 31, 225708. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab7678>
- [59] M. Sireesha, V. J. Babu, S. Ramakrishna, "Functionalized carbon nanotubes in bio-world: Applications, limitations and future directions", *Materials Science and Engineering: B* **2017**, 223, 43-63. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.06.002>
- [60] P. Bilalis, D. Katsigiannopoulos, A. Avgeropoulos, G. Sakellariou, "Non-covalent functionalization of carbon nanotubes with polymers", *RSC Adv.* **2014**, 4, 2911-2934. <https://doi.org/10.1039/C3RA44906H>
- [61] S.C. Wang, K.S. Chang, C.J. Yuan, "Enhancement of electrochemical properties of screen-printed carbon electrodes by oxygen plasma treatment", *Electrochimica Acta* **2009**, 54, 4937-4943. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.04.006>
- [62] J. Wang, M. Pedrero, H. Sakslund. "Electrochemical activation of screen-printed carbon strips", *Analyst* **1996**, 121, 345-350. <https://doi.org/10.1039/AN9962100345>
- [63] K.S. Prasad, J.-C. Chen, C. Ay, J.-M. Zen, "Mediatorless catalytic oxidation of NADH at a disposable electrochemical sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical* **2007**, 123, 715-719. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.10.012>
- [64] K.S. Prasad, G. Muthuraman, J.-M. Zen, "The role of oxygen functionalities and edge plane sites on screen-printed carbon electrodes for simultaneous determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid", *Electrochemistry Communications* **2008**, 10, 559-563. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.01.033>
- [65] W. Li, Y. Bai, Y. Zhang, "Effect of hydroxyl radical on the structure of multi-walled carbon nanotubes", *Synthetic Metals* **2005**, 155, 509-515. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.07.346>
- [66] S. Banerjee, T. H.-Benny, S. S. Wong, "Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes.", *Advances materials* **2005**, 17, 17-29. <https://doi.org/10.1002/adma.200401340>
- [67] R.J. Leea; Z.A. Jawada; A.L. Ahmadb; H.B. Chua, Incorporation of functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) into cellulose acetate butyrate (CAB) polymeric matrix to improve the CO_2/N_2 separation, *Process Safety and Environmental Protection* **2018**, 117, 159-167. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.04.021>
- [68] Sharma, A.; Kumar, S.; Tripathi, B.; Singh, M.; Vijay, Y.K., Aligned CNT/Polymer nanocomposite membranes for hydrogen separation, *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, 34, 3977-3982. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.02.068>

- [69] P.-C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, J.-K. Kim, "Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2010**, 41, 1345-1367. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.003>
- [70] R., Lin, L. Ge, "Propylene/Propane Selective Mixed Matrix Membranes with Grape-Branched MOFs/CNTs Filler", *the Royal Society of Chemistry* **2016**, 00, 1-3. <https://doi.org/10.1039/C5TA10553F>
- [71] F. Ranjbaran, M. R. Omidkhah, A. Amooghin, "The novel Elvaloy4170/functionalized multi-walled carbon nanotubes mixed matrix membranes: Fabrication, characterization and gas separation study", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2015**, 49, 220-228. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.11.032>
- [72] S. S., Swain, L. Unnikrishnan, S. Mohanty, S. K. Nayak, "Carbon nanotubes as potential candidate for separation of H_2 single bond CO_2 gas pairs, International", *Journal of Hydrogen Energy* **2017**, 42, 29283-29299. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.152>
- [73] S. Yu, W. Zheng. "Formation Mechanism of β -Phase in PVDF/CNT Composite Prepared by the Sonication Method", *Macromolecules* **2009**, 42, 22, 8870–8874. <https://doi.org/10.1021/ma901765j>
- [74] P. Keinänen, "The Effect of Dispersion Quality of Carbon Nanotube Colloids on Physical Properties of Nanocomposites", *Tampere University* **2020**.
- [75] B. Zou, S. J. Chen. "Effect of ultrasonication energy on engineering properties of carbon nanotube reinforced cement pastes", *Carbon* **2015**, 85, 212-220. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.12.094>
- [76] J. Guo, C. Lu, F. An, "Preparation and characterization of carbon nanotubes/carbon fiber hybrid material by ultrasonically assisted electrophoretic deposition". *Materials Letters* **2012**, 66, 382-384. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.09.022>.
- [77] J. Foster, S. Singamaneni, R. Kattumenu, "Dispersion and phase separation of carbon nanotubes in ultrathin polymer films". *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 287, 167–172. [doi:10.1016/j.jcis.2005.01.101](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.101).
- [78] R. F. Gibson, E. O. Ayorinde, "Vibrations of carbon nanotubes and their composites: A review". *Composites Science and Technology* **2007**, 67, 1-28. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.03.031>.
- [79] A. A. Sapalidis, P. I. Karantzis, "A Study of the Reinforcement Effect of MWCNTs onto Polyimide Flat Sheet Membranes", *Polymers* **2020**, 12, 1381. [doi:10.3390/polym12061381](https://doi.org/10.3390/polym12061381)
- [80] H.-H. Tseng, I.A. Kumar, "Preparation and characterization of carbon molecular sieve membranes for gas separation--the effect of incorporated multi-wall carbon nanotubes", *Desalination* **2009**, 240 (1–3), 40–45. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.01.048>
- [81] B. Yu, H. Cong, Z. Li, J. Tang, X. S. Zhao, "Pebax-1657 nanocomposite membranes incorporated with nanoparticles/colloids/carbon nanotubes for CO_2/N_2 and CO_2/H_2 separation", *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 130, 2867-2876. <https://doi.org/10.1002/app.39500>
- [82] A. R. Moghadassi, Z. Rajabi, S. M. Hosseini, M. Mohammad, "Preparation and Characterization of Polycarbonate-Blend-Raw/Functionalized Multi-Walled Carbon Nano Tubes Mixed Matrix Membrane for

- CO₂ Separation”, *Sep. Sci. Technol.* **2013**, 48 (8), 1261–1271. <https://doi.org/10.1080/01496395.2012.730597>
- [83] S. A Habibiannjad, A. Aroujalian, "Pebax-1657 mixed matrix membrane containing surface modified multi-walled carbon nanotubes for gas separation", *RSC Adv.*, **2016**, 6, 79563-79577. <https://doi.org/10.1039/C6RA14141B>
- [84] Q. Zhang, S. Li, C. Wang, H.C. Chang, R. Guo, “Carbon nanotube-based mixed-matrix membranes with supramolecularly engineered interface for enhanced gas separation performance”, *Journal of Membrane Science* **2020**, 598, 117794. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117794>
- [85] K. C. Wong, P. S. Goh. “The role of geometrically different carbon-based fillers on the formation and gas separation performance of nanocomposite membrane” *Carbon* **2019**, 149, 33-44. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.031>
- [86] H. Cong, J. Zhang, "Carbon nanotube composite membranes of brominated poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylene oxide) for gas separation", *Journal of Membrane Science* **2007**, 294, 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.02.035>
- [87] D. Zhao, J. Ren. "Gas separation properties of poly (amide-6-b-ethylene oxide)/amino modified multi-walled carbon nanotubes mixed matrix membranes", *Journal of Membrane Science* **2014**, 467, 41-47. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.009>
- [88] L. Zhua, X. Don, "Fabrication of mullite ceramic-supported carbon nanotube composite membranes with enhanced performance in direct separation of hightemperature emulsified oil droplets", *Journal of Membrane Science* **2019**, 582, 140-150. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.04.001>
- [89] L. Ge, Z. Zhu, "Enhanced gas permeability by fabricating functionalized multi-walled carbon nanotubes and polyethersulfone nanocomposite membrane", *Separation and Purification Technology* **2011**, 78, 76-82. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.01.024>
- [90] R. Fuge, M. Liebscher, "Fragmentation characteristics of undoped and nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes in aqueous dispersion in dependence on the ultrasonication parameters", *Diamond & Related Materials* **2016**, 66, 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.03.026>
- [91] L. Ai, C. Zhang, “Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: Kinetic, isotherm and mechanism análisis”, *Journal of hazardous materials* **2011**, 198, 282-290. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.041>
- [92] R. S. Murali, S. Sridhar, "Gas Permeation Behavior of Pebax-1657 Nanocomposite Membrane Incorporated with Multiwalled Carbon Nanotubes", *Ind. Eng. Chem.* **2010**, 49, 6530–6538. <https://doi.org/10.1021/ie9016495>
- [93] F. Amirkhania, M. Mosadegh, "The beneficial impacts of functional groups of CNT on structure and gas separation properties of PEBA mixed matrix membranes", *Polymer Testing* **2020**, 82, 106285. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106285>



- [94] H. Sun, T. Wang, "Fabrication of polyimide and functionalized multi-walled carbon nanotubes mixed matrix membranes by in-situ polymerization for CO_2 separation", *Separation and Purification Technology* **2017**, 177, 327-336. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.015>
- [95] R. Yudianti, H. S. Onggo, "J. Analysis of Functional Group Sited on Multi-Wall Carbon Nanotube Surface". *The Open Mat. Sci. J.* **2011**, 5, 242–247. [10.2174/1874088X01105010242](https://doi.org/10.2174/1874088X01105010242)