

## Modificación estructural de polímeros bifenilén-isatina y su aplicación en membranas CMM: Efecto en las propiedades de transporte

## Structural modification of biphenylen-Isatin polymers and applications in CMM membranes: Effect on transport properties

Jesús Ortiz-Espinoza\*

Centro de Investigación Científica de Yucatán, México

[mallas.moleculares@cicy.mx](mailto:mallas.moleculares@cicy.mx)

ORCID: 0000-0002-7952-2631

Manuel Aguilar-Vega

Centro de Investigación Científica de Yucatán, México

[mjav@cicy.mx](mailto:mjav@cicy.mx)

ORCID: 0000-0002-8473-3628



Licencia [Creative Commons Attribution 4.0](#)

International License (CC BY 4.0)

Autor de correspondencia\*

Sección: Artículo de investigación

Fecha de recepción: 13/05/2023 | Fecha de aceptación: 05/09/2023

Referencia del artículo en estilo APA 7ª. edición:

Ortiz-Espinoza, J., & Aguilar-Vega, M. (2023). Modificación estructural de polímeros bifenilén-isatina y su aplicación en membranas CMM: Efecto en las propiedades de transporte. *Transdigital*, 4(8), 1–16. <https://doi.org/10.56162/transdigital220>

## Resumen

Las membranas de Carbón de Malla Molecular (MCMM) presentan excelentes propiedades químicas y térmicas, superan fácilmente la típica compensación entre permeabilidad y selectividad en procesos de separación de gases. Sin embargo, el rendimiento y los mecanismos de transporte involucrados en la separación no están muy claros. Los principales polímeros precursores para la síntesis de MCMM están limitados a resinas fenólicas, poliimidas y estructuras altamente aromáticas. Lo anterior, abre la oportunidad para explorar nuevos materiales poliméricos como precursores. Por ejemplo, las diferentes variantes de los poli(oxindoliliden arileno)s, POXINARs. Esta investigación se enfoca en evaluar el rendimiento de separación de las MCMM modificadas estructuralmente con grupos para-fluorofenilo. Se sintetizaron MCMM a partir de los precursores poli(2-oxo-3-bifenileno)indol [POBI-H], y poli(2-oxo-3-bifenileno-1-(4-fluoro)fenilindol [POBI-FPh]. La caracterización se realizó mediante microscopia de infrarrojo y análisis termogravimétrico y, finalmente, se evaluaron las propiedades de transporte de gases puros a temperaturas de 30, 40 y 45 °C y una diferencia de presión de 2 atm.

**Palabras clave:** membranas de carbón de malla molecular, solubilidad, POBI's

## Abstract

Molecular Mesh Carbon Membranes (MMCM) present excellent chemical and thermal properties, easily exceeding the typical tradeoff between permeability and selectivity in gas separation processes. However, the yield and the transport mechanisms involved in the separation are not very clear. The main precursor polymers for the synthesis of MMCM are limited to phenolic resins, polyimides and highly aromatic structures. This opens the opportunity to explore new polymeric materials as precursors. For example, the different variants of poly(oxyndolilidene arylene)s, POXINARs. This research focuses on evaluating the separation performance of MMCM structurally modified with para-fluorophenyl groups. MMCM were synthesized from the precursors poly(2-oxo-3-biphenylene)indole [POBI-H], and poly(2-oxo-3-biphenylene-1-(4-fluoro)phenylindole [POBI-FPh]. The characterization was carried out by means of infrared microscopy and thermogravimetric analysis and, finally, the transport properties of pure gases were evaluated at temperatures of 30, 40 and 45 °C and a pressure difference of 2 atm.

**Keywords:** Carbon Sieve Membrane, solubility, polymer POBI's

## 1. Introducción

Las membranas de carbón de malla molecular (MCM) se consideran la base para desarrollar membranas avanzadas (Ma et al., 2013, Mishra et al., 2022) debido a que exhiben excelente estabilidad química y térmica, así como también buen desempeño en la separación de gases como  $N_2/CH_4$  y  $CO_2/CH_4$  con respecto a otro tipo de membranas poliméricas (Fu et al., 2017). Estructuralmente están conformadas por una red de microporos (7-20 Å) interconectados por ultramicroporos (<7Å) en forma de laminillas alineadas (Han et al., 2008; Sanders et al., 2013). Los arreglos de la estructura de microporos y ultramicroporos dependen de diversos factores; los principales son el tipo de material precursor, temperatura de pirólisis, rampa de calentamiento, tiempo de saturación térmica y atmósfera inerte (Hatori et al., 1996; Koresh & Soffer, 1987). Dentro de los materiales precursores en la formación de las membranas CMM se han estudiado poliácridonitrilos, polímidas y resinas fenólicas, entre otros. Sobresalen las polímidas por sus elevadas propiedades térmicas, mecánicas y la facilidad para mezclarse con otros polímeros (Han & Ho, 2021; Indira & Abhitha, 2021). Al respecto, Lee et al., (2022) realizaron modificaciones en la polimida comercial Matrimida® mezclándola con otros polímeros, lo que mejoró considerablemente la selectividad de las MCM. Rungta et al. (2017) estudiaron las diferencias entre un polímero comercial Matrimid® y 6FDA:BDPA para su aplicación en membranas CMM. En la actualidad, la familia de polímeros POXINAR (Mancilla et al., 2019) está tomando relevancia debido a las sobresalientes propiedades fisicoquímicas y de transporte de gases que exhiben. Además, la estructura química puede ser fácilmente entrecruzada incorporando fragmentos aromáticos o anillos oxindol (Ortiz-Espinoza et al., 2018). Estudios recientes sitúan a los POXINARs como posibles candidatos para la obtención de membranas de carbón de malla molecular. En esta investigación se reporta la elaboración, caracterización y determinación de propiedades de transporte de gases en MCM preparadas a partir de los polímeros precursores Poly(2-oxo-3-bifenileno)indol [POBI-H], y (Poly(2-oxo-3-bifenileno)-1-(4-fluoro)fenilindol [POBI-FPh]. Adicionalmente, se estudia el efecto de la incorporación de grupos p-fluorofenilo en la cadena principal.

## 2. Método de investigación

### 2.1. Materiales

Todos los materiales se adquirieron de Sigma-Química Aldrich. Los reactivos, isatina, 1, 3-bis(trifluorometil)-5-bromobenceno y óxido de cobre (II), se usaron como se recibieron. Los disolventes, ácido trifluorometanosulfónico (TFSA), dimetil formamida (DMF), cloroformo ( $CHCl_3$ ) y metanol (MeOH) se destilaron antes de emplearse.

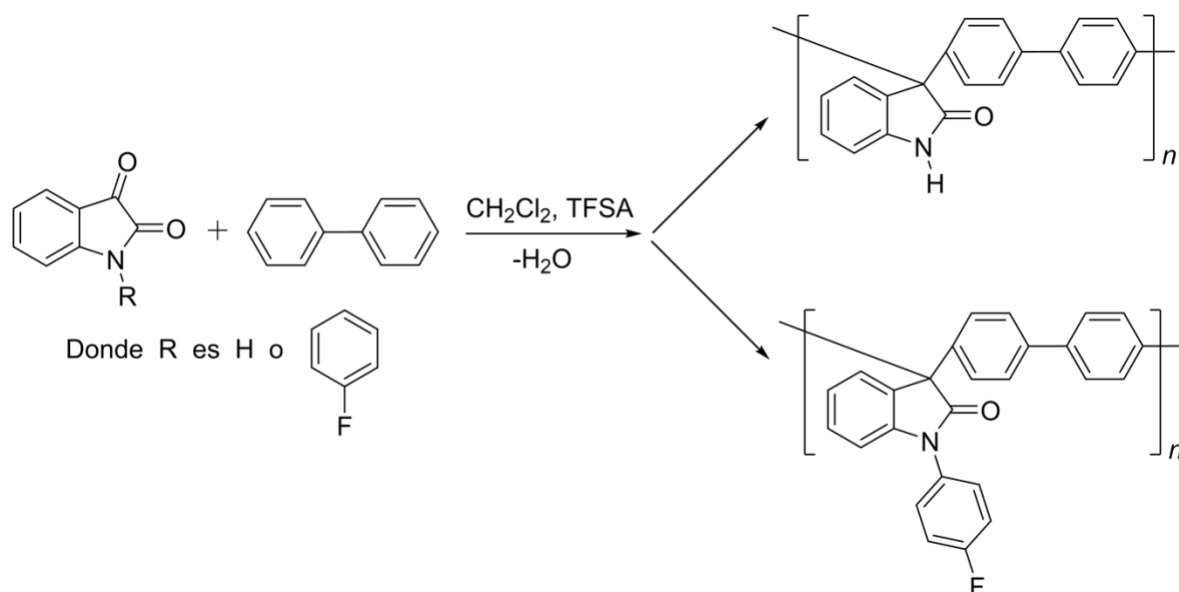
### 2.2. Síntesis del monómero

Una síntesis típica consistió en colocar en un matraz 4.119g de isatina, 11.493g de 1,3-bis(trifluorometil)-5-bromobenceno, 4.47 g de óxido de cobre (II) y 40 mL dimetilformamida. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante a temperatura de 138-139°C y en atmósfera inerte de  $N_2$  durante 7h. Posteriormente, la mezcla

se enfrió en un baño de hielo. El precipitado formado se secó durante la noche y se recrystalizó en dos ocasiones; primero en cloroformo y después en metanol. Para obtener los polímeros, se siguió la metodología reportada en la literatura (Mancilla, 2019). En la Figura 1 se muestra la obtención de los polímeros POBI-H, Poly(2-oxo-3-bifenileno)indol, y POBI-FPh, (Poly(2-oxo-3-bifenileno)-1-(4-fluoro)fenil)indol.

Figura 1

Esquema de síntesis de POBI-H y POBI-FPh



### 2.3. Elaboración de membranas densas

La formación de membranas se realizó mediante la técnica de solución evaporación de solvente en una superficie de celofán a partir de soluciones de 4% en peso del polímero en cloroformo. La evaporación del solvente ocurrió a temperatura ambiente y posteriormente las películas formadas se secaron por 48h a 80°C en una estufa de vacío para la eliminación de solvente residual.

## 2.4. Elaboración de membranas de carbón de malla molecular (MCMM)

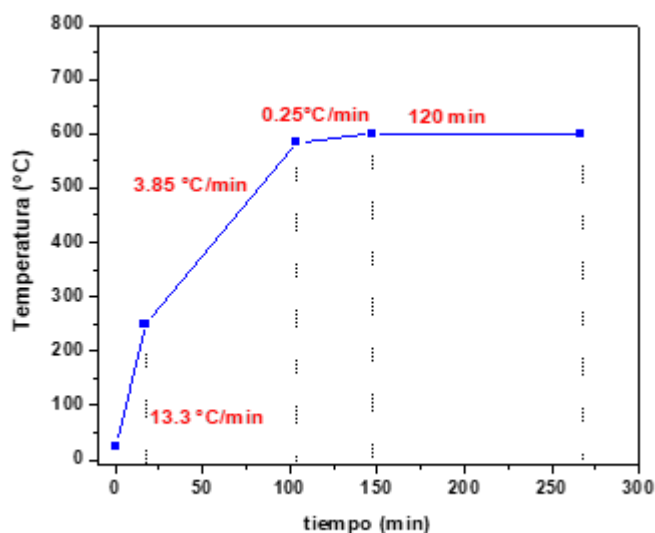
Se cortaron tres muestras de las membranas densas de los polímeros POBI-H y POBI-FPh, para formar un cuadrado con una longitud de una pulgada por lado, y se determinó el espesor de cada una. Posteriormente, se colocaron entre dos mallas de acero inoxidable para tener una conformación que permitiera la evolución libre de gases del polímero durante la pirólisis. La malla se introdujo dentro de un tubo de cuarzo de 5 cm de diámetro interno con una longitud de 105 cm.

### 2.4.1. Proceso de pirólisis

Las muestras poliméricas se colocaron en un tubo y posteriormente se introdujo en un horno de pirólisis tubular de tres zonas de calentamiento (marca Lindberg/Blue, modelo STF55346C-1) que se selló por los extremos con tapones de acero inoxidable, con una abertura central en ambos, para permitir la entrada y salida de los gases. Para evitar reacciones de termo-oxidación es necesario eliminar el oxígeno dentro del tubo, por lo cual, se introduce argón de ultra alta pureza con un flujo de 300mL/min durante 2h. Posteriormente, el flujo de argón disminuye a 200mL/min y se programa el proceso de pirólisis (Ning & Koros, 2014) conformado por tres rampas de calentamiento secuenciales (Figura 2). En la primera etapa, la temperatura incrementó de 25-250°C a una velocidad de 13.3°C/min. La segunda etapa ocurrió de 250-585°C con una rampa de 3.85°C/min, y la tercera etapa de 585-600°C con una velocidad de 0.25°C/min.

Figura 2

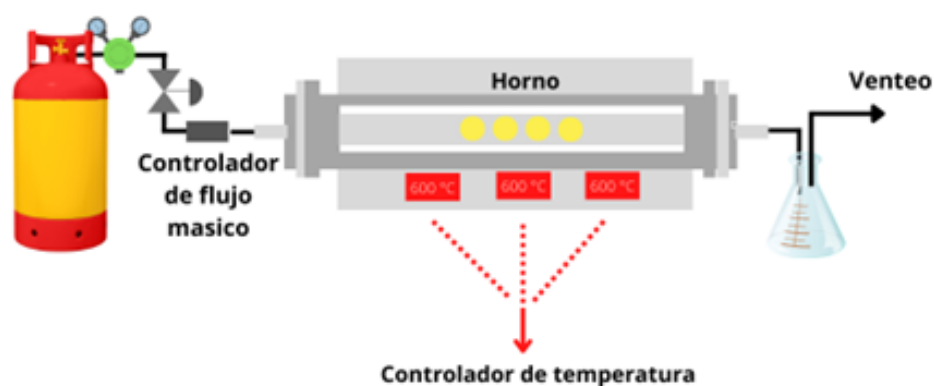
Proceso de pirólisis y las respectivas rampas de calentamiento



Finalmente, las muestras se mantuvieron durante dos horas a la temperatura de 600°C. Después de la pirólisis, las membranas se mantuvieron a flujo constante de argón hasta alcanzar la temperatura de 50°C y posteriormente, se retiraron del tubo. La Figura 3 muestra el esquema del sistema para llevar a cabo la pirólisis.

**Figura 3**

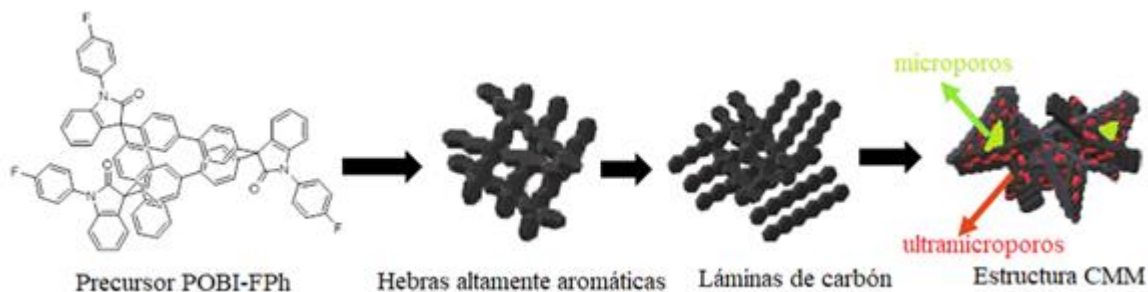
*Esquema del sistema de pirólisis*



El proceso de pirólisis se representa en la Figura 4. Inicialmente, se induce la aromatización y fragmentación de las cadenas poliméricas, posteriormente, la formación de láminas de carbón y finalmente, la estructura idealizada de las membranas CMM con la presencia de microporos (7-20Å) y ultramicroporos (< 7Å).

**Figura 4**

*Ilustración del proceso de formación de membranas CMM del polímero precursor*



*Nota.* Basado en Lei et al. (2020).

## 2.5. Caracterización de las membranas de carbón de malla molecular

La relación sistemática estructura/procesamiento/propiedades de las membranas de carbón se evaluó mediante diversas técnicas de caracterización. La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) fue empleada para la identificación de grupos funcionales presentes en los POBI's. La información se colectó con el espectrómetro FTIR Nicolet 8700, MIR/NEAR, en un rango de 500 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente. Se utilizó el análisis termogravimétrico, TGA (TA instruments Q50) en atmósfera inerte de nitrógeno y en el rango de temperatura de 100-800°C, para detectar las posibles temperaturas de pirólisis y temperaturas de descomposición de los polímeros.

## 2.6. Propiedades de transporte de gases

Las pruebas de transporte de gases puros de las membranas CMM se realizaron en una celda estándar de permeación a volumen constante/presión variable usando el modelo solución-difusión descrito en la literatura (Pérez-Francisco et al., 2020). Los coeficientes de permeabilidad de gases,  $P(i)$ , se determinaron a diferentes temperaturas (30, 40 y 45 °C) y 2 atm de presión. Los gases se evaluaron de acuerdo con el siguiente orden  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ . La permeabilidad se calculó mediante la siguiente ecuación

$$P(i) = D \times S = \frac{273.15}{76} \times \frac{VL}{ATp_0} \times \left(\frac{dp}{dt}\right)_{ss}$$

donde  $P(i)$  es el coeficiente de permeabilidad reportado en Barrer ( $1\text{Barrer} = 1 \times 10^{10}[(\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}))]$ ),  $V$  es el volumen de recepción para el gas permeado ( $\text{cm}^3$ ),  $T$  es la temperatura de operación (K),  $L$  es el espesor de la membrana (cm),  $A$  es el área efectiva de la membrana ( $\text{cm}^2$ ),  $\left(\frac{dp}{dt}\right)_{ss}$  es el incremento de la presión a través de la membrana en el estado estacionario y  $p_0$  es la presión del gas de alimentación en mmHg. El coeficiente de difusión,  $D$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ), se calculó mediante  $D = l^2/6\theta$  donde  $\theta$  es el tiempo de retardo y  $l$  es el espesor de la membrana. El coeficiente de solubilidad,  $S$ , se determinó mediante la siguiente expresión  $S = P/D$ , la cual se basa en el modelo de solución difusión aceptado en la literatura (Paul, 1976). La selectividad ideal de las membranas para el gas  $A$  con respecto al gas  $B$  se define como la relación de coeficientes de permeabilidad entre dos gases puros,  $\alpha_B^A = P_A/P_B$ .

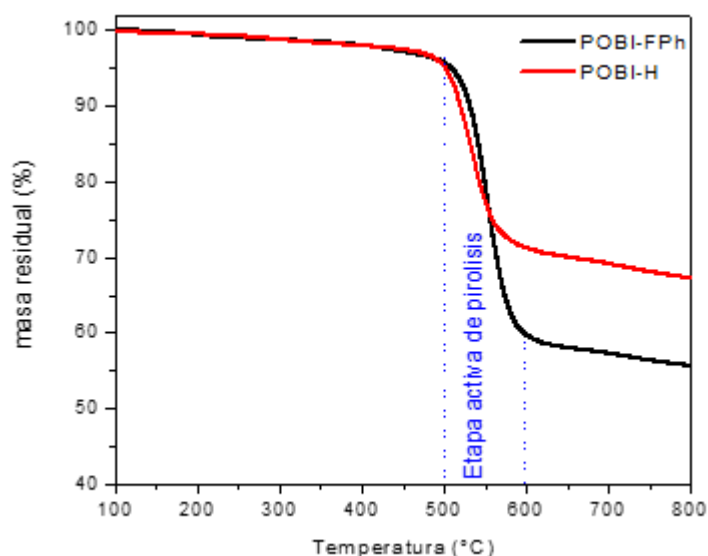
## 3. Resultados

### 3.1. Análisis termogravimétrico

La Figura 5 muestra los resultados de los análisis termogravimétricos (TGA), para las membranas poliméricas POBI's en el rango de temperatura 100-800°C en atmósfera inerte de nitrógeno. En el termograma se observa que las membranas densas de POBI-FPh y POBI-H están libres de solvente residual ya que no hay pérdida de peso por debajo de los 150°C. Ambas muestras presentan una sola pérdida drástica de peso que inicia en 500°C, la cual está directamente relacionada con la degradación de las cadenas principales del polímero. Esta zona se considera la etapa activa de pirólisis (Kim et al., 2004). En general, los polímeros POBI's muestran estabilidad térmica a altas temperaturas con masa residual aproximadamente de 56-66 % al llegar a una temperatura de 800°C.

Figura 5

Análisis termogravimétrico de las membranas poliméricas POBI's



### 3.2. Espectroscopía de infrarrojo

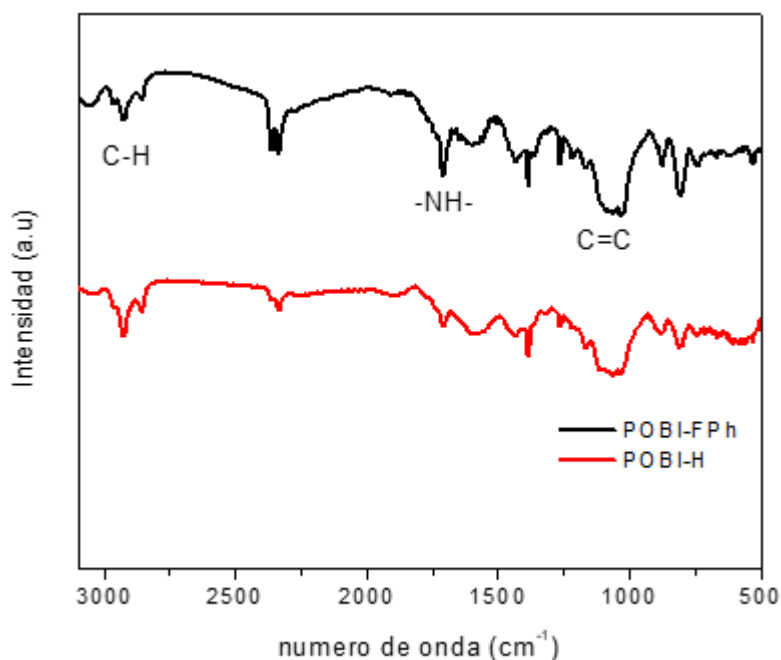
Las principales vibraciones de los grupos funcionales de las membranas CMM de los polímeros POBI's se presentan en la Figura 6. Los dobletes observados aproximadamente a 2970  $\text{cm}^{-1}$  se asocian al alargamiento simétrico y asimétrico del enlace C-H. Adicionalmente, se observa la vibración de los grupos amina alrededor de 1705  $\text{cm}^{-1}$  y la vibración de estiramiento C=C de los anillos de benceno a 1060  $\text{cm}^{-1}$ . Es importante resaltar que se esperaría una señal alrededor de 1150  $\text{cm}^{-1}$  asociada a la vibración C-F (Hossain et al., 2022). Sin embargo, no se detectó. De acuerdo con Adams et al. (2019), en etapas tempranas del proceso de pirólisis ocurre la defluorinación



del polímero precursor induciendo un alto volumen libre. Por lo anterior, en las membranas CMM POBI-FPh se corrobora la ausencia de grupos flúor en la estructura final.

**Figura 6**

*Espectro FTIR para las membranas de CMM a partir de POBI's pirolizadas a 600°C*



### 3.3. Propiedades de transporte de gases en membranas CMM

La Tabla 1 resume los coeficientes de permeabilidad,  $P(i)$ , para las membranas CMM medidos a 2 bar y diferentes temperaturas, 30, 40 y 45°C. En los dos polímeros de esta investigación, los coeficientes de permeabilidad siguen la tendencia reportada en membranas vítreas en el siguiente orden  $P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2) > P(\text{CH}_4)$  y correlacionan de acuerdo con los diámetros cinéticos de los gases. Al incrementar la temperatura de 30 a 45°C, aumenta la permeabilidad. Por ejemplo, la  $P(\text{CO}_2)$  en el CMM-POBI-H incrementa 15.6% aunado a la pérdida de selectividad de 7.5 % para el par de gases  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . En las membranas CMM de POBI-FPh se observó un comportamiento similar: aumento de 9% acompañado de pérdida en la selectividad de 10% para el mismo par de gases.

**Tabla 1**

*Coefficientes de permeabilidad a los gases puros y selectividad ideal para las membranas CMM medidas a 2 bar y 30, 40 y 45 °C*

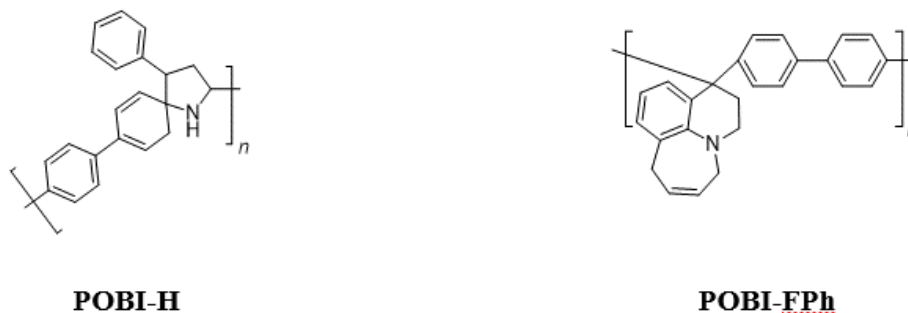
Polímero	T(°C)	Permeabilidad (a Barrer) <sup>a</sup>				Selectividad ideal		
		O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	αO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	αCO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	αCO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
CMM- POBI-H	30	108	18	8	487	6.0	60.9	27.1
	40	114	20	9	537	5.7	59.7	26.9
	45	117	24	10	563	4.9	56.3	23.5
CMM- POBI-FPh	T(°C)	Permeabilidad (a Barrer)				Selectividad ideal		
		O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	αO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	αCO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	αCO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
		30	678	110	65	2663	6.2	41.0
	40	697	132	74	2816	5.3	38.1	21.3
	45	707	142	79	2906	5.0	36.8	20.5

*Nota.* <sup>a</sup>1 Barrer = 1X10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> STP cm/(cm<sup>2</sup> s cmHg).

El efecto neto de la incorporación de los grupos p-fluorofenilo en la cadena principal de los POBI's y su posterior eliminación durante la pirólisis incrementa sustancialmente la permeabilidad. Por ejemplo, la P(CH<sub>4</sub>) = 8 Barrer en las membranas CMM de POBI-H; mientras que la P(CH<sub>4</sub>) = 65 Barrer en las membranas POBI-FPh a la temperatura de 30°C. Lo anterior, representa un incremento de ocho veces en la permeabilidad. Una posible explicación de este incremento en la permeabilidad se asocia con los cambios estructurales, induciendo la formación de microporos y ultramicroporos en la misma proporción. Al respecto, en la Figura 7 se muestra una propuesta de las posibles estructuras formadas durante el proceso de pirólisis de las membranas CMM obtenidas mediante estudios previos de XPS que no se reportan aquí.

## Figura 7

Propuesta de estructuras de los POBI's después del proceso de pirólisis



Los coeficientes aparentes de difusión,  $D$ , y solubilidad,  $S$ , evaluados a 2 atm y diferentes temperaturas (30, 40 y 45°C) se resumen en la Tabla 2. Los coeficientes de difusión de las membranas CMM-POBI-H se ajustan al siguiente comportamiento  $D_{O_2} > D_{N_2} > D_{CO_2} > D_{CH_4}$  mientras que las membranas CMM-POBI-FPh correlaciona con el siguiente orden  $D_{O_2} > D_{CO_2} > D_{N_2} > D_{CH_4}$  típico de polímeros vítreos. Los coeficientes de difusión para  $CO_2$  y  $O_2$  en CMM-POBI-FPh son atípicamente similares.

El comportamiento anterior se asocia a la modificación inducida por la presencia de grupos flúor en la estructura principal y su posterior eliminación durante el proceso de pirólisis. En la Tabla 2, el valor del coeficiente de difusión de las membranas CMM-POBI-H,  $D(CO_2)$  es de  $3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  mientras que el respectivo para las membranas CMM-POBI-FPh  $D(CO_2)$  es de  $22 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ , aumentando aproximadamente 7 veces para todas las temperaturas de análisis. El incremento significativo de los coeficientes de difusión correlaciona directamente con el aumento de la permeabilidad, 5 veces, para las membranas CMM-POBI-H y CMM-POBI-FPh respectivamente. Los coeficientes de solubilidad correlacionan con lo esperado de acuerdo con la temperatura de ebullición del gas en el siguiente orden  $S_{CO_2} > S_{CH_4} > S_{O_2} > S_{N_2}$ . En general, las membranas CMM-POBI-FPh presentan coeficientes de solubilidad más elevados con respecto a las CMM-POBI-H. El aumento significativo en los coeficientes de solubilidad se puede atribuir a la conformación estructural obtenida por la eliminación del flúor durante la pirólisis y se infiere que el transporte de gases en membranas CMM-POBI's depende principalmente de la solubilidad.

**Tabla 2**

*Coefficientes aparentes de difusión (D) y solubilidad (S) de las membranas CMM de los polímeros POBI's*

Polímero	T (°C)	Coeficientes de difusión (10 <sup>-8</sup> cm <sup>2</sup> /s)				Coeficientes de solubilidad (10 <sup>-2</sup> cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> cm Hg)			
		O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
CMM-POBI-H	30	29	9.7	0.26	3.0	3.7	1.9	30.7	163
	40	38	13.6	0.35	4.0	3.0	1.5	25.7	134
	45	44	16.0	0.40	4.6	2.7	1.5	25.2	122
CMM-POBI-FPh	30	21	11.4	1.24	22	32.3	9.6	52.4	121
	40	28	15.1	1.61	28	25.0	8.7	46.0	101
	45	31	17.4	1.84	32	23.0	8.2	43.0	91

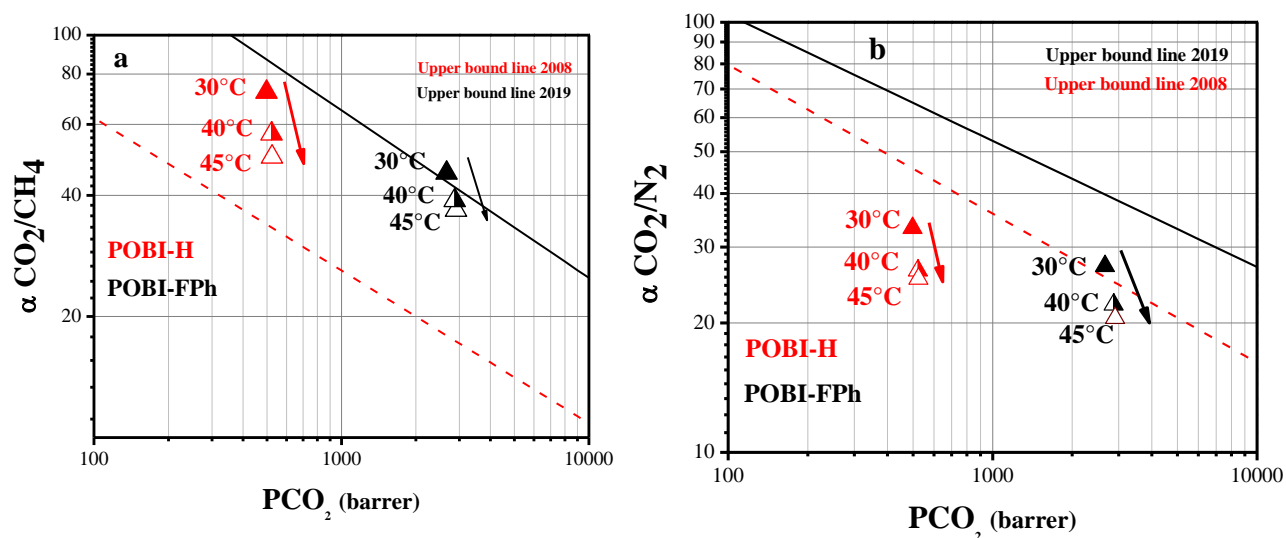
La Figura 8 muestra la relación permeabilidad-selectividad para los pares de gases CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> para las membranas CMM-POBI-H (triángulos rojos) y las membranas CMM-POBI-FPh (triángulos negros). Se incorpora la línea de *upper bound* (límite superior) de Robeson 2008 (Robeson, 2008) y adicionalmente se incluye como referencia la línea de *upper bound* de Robeson 2015-2019 (Comesaña et al., 2019).

En general, incrementar la temperatura propicia un aumento en la permeabilidad de los gases, mientras que la selectividad disminuye considerablemente. Por ejemplo, en las membranas CMM-POBI-H, el incremento de

la temperatura de 30 a 45°C (triángulo rojo lleno y triángulo rojo vacío, respectivamente) disminuye la selectividad del par de gases CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> aproximadamente 24%. Sin embargo, para las membranas CMM-POBIFPh el descenso es de 4%. Este comportamiento puede estar vinculado con la distribución homogénea de microporos y ultramicroporos en la estructura final. Adicionalmente, es importante resaltar que la relación de permeabilidad-selectividad del par de gases CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> en las membranas CMM-POBI-FPh, y a temperatura de 30°C, la posiciona sobre la línea de referencia del upper bound 2019 resultando comercialmente atractivas en aplicaciones industriales.

**Figura 8**

Relación permeabilidad-selectividad de las membranas CMM-POBI-H (triángulos rojos) y las membranas CMM-POBI-FPh (triángulos negros) para los pares de gases CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a diferentes temperaturas (30, 40 y 45°C) y 2 bar



*Nota.* Las membranas CMM-POBI-H han sido representadas con triángulos rojos; las membranas CMM-POBI-FPh, con triángulos negros. Se incluye como referencia la línea *upper bound* de Robeson 2008 (Robeson, 2008) y la línea *upper bound* de Robeson 2015-2019 (Comesaña-Gándara et al., 2019).

## 4. Conclusiones

Ambos polímeros, POBI-H y POBI-FPh, son atractivos para formar membranas de carbón de malla molecular (CMM). La incorporación de los grupos p-fluorofenilo en la cadena principal en las membranas CMM-POBI-FPh incrementa la permeabilidad cinco veces, sin cambios sustanciales en la selectividad. Este comportamiento se atribuye a la distribución homogénea de microporos y ultramicroporos en la estructura final. A la temperatura de 30°C se observan las mejores propiedades de separación de gases en las membranas CMM-POBI's.

## Referencias

- Adams, J.S., Itta, A.K., Zhang, C., Wenz, G.B., Sanyal, O., & Koros, W.J. (2009). New insights into structural evolution in carbon molecular sieve membranes during pyrolysis. *Carbon*, 141, 238–46.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.09.039>
- Comesaña-Gándara, B., Chen, J., Bezzu, C. G., Carta, M., Rose, I., Ferrari, M. C., Esposito, E., Fuoco, A., Jansen, J. C., & McKeown, N. B. (2019). Redefining the Robeson upper bounds for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separations using a series of ultrapermeable benzotriptycene-based polymers of intrinsic microporosity. *Energy and Environmental Science*, 12(9), 2733–2740. <https://doi.org/10.1039/c9ee01384a>
- Fu, Y. J., Hu, C. C., Lin, D. W., Tsai, H. A., Huang, S. H., Hung, W. S., Lee, K. R., & Lai, J. Y. (2017). Adjustable microstructure carbon molecular sieve membranes derived from thermally stable polyetherimide/polyimide blends for gas separation. *Carbon*, 113, 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.11.026>
- Han, S. H., Kim, G. W., Jung, C. H., & Lee, Y. M. (2008). Control of pore characteristics in carbon molecular sieve membranes (CMSM) using organic/inorganic hybrid materials. *Desalination*, 233(1–3), 88–95.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.09.030>
- Han, Y., & Ho, W. S. W. (2021). Polymeric membranes for CO<sub>2</sub> separation and capture. *Journal of Membrane Science*, 628.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119244>
- Hatori, H., Yamada, Y., Shiraishi, M., Yoshihara, M., & Kimura, T. (1996). The mechanism of polyimide pyrolysis in the early stage. *Carbon*, 34(2), 201–208. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00189-3](https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)00189-3)
- Indira, V., & Abhitha, K. (2021). A review on polymer based adsorbents for CO<sub>2</sub> capture. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1114(1), 012081. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1114/1/012081>
- Kim, Y. K., Park, H. B., & Lee, Y. M. (2004). Carbon molecular sieve membranes derived from thermally labile polymer containing blend polymers and their gas separation properties. *Journal of Membrane Science*, 243(1-2), 9–17.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.05.001>
- Koresh, J. E., & Soffer, A. (1987). The Carbon Molecular Sieve Membranes. General Properties and the Permeability of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> Mixture. *Separation Science and Technology*, 22(2–3), 973–982.  
<https://doi.org/10.1080/01496398708068993>
- Lee, T. H., Lee, B. K., Park, J. S., Park, J., Kang, J. H., Yoo, S. Y., Park, I., Kim, Y. H., & Park, H. B. (2022). Surface Modification of Matrimid® 5218 Polyimide Membrane with Fluorine-Containing Diamines for Efficient Gas Separation. *Membranes*, 12(3). <https://doi.org/10.3390/membranes12030256>
- Lei, L., Bai, L., Lindbråthen, A., Pan, F., Zhang, X., & He, X. (2020). Carbon membranes for CO<sub>2</sub> removal: Status and perspectives from materials to processes. *Chemical Engineering Journal*, 401(May), 126084.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126084>
- 
- Ortiz-Espinoza, J., & Aguilar-Vega, M. (2023). Modificación estructural de polímeros bifenileno-isatina y su aplicación en membranas CMM: Efecto en las propiedades de transporte. *Transdigital*, 4(8), 1–16.  
<https://doi.org/10.56162/transdigital220>

- Ma, X., Swaidan, R., Teng, B., Tan, H., Salinas, O., Litwiller, E., Han, Y., & Pinnau, I. (2013). Carbon molecular sieve gas separation membranes based on an intrinsically microporous polyimide precursor. *Carbon*, 62, 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.05.057>
- Mancilla, E. C., Hernández-Martínez, H., Zolotukhin, M. G., Ruiz-Treviño, F. A., González-Díaz, M. O., Cardenas, J., & Scherf, U. (2019). POXINAR Membrane Family for Gas Separation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(33), 15280–15287. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02656>
- Mishra, R. K., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2022). Value-Added Bio-carbon Production through the Slow Pyrolysis of Waste Bio-oil: Fundamental Studies on Their Structure-Property-Processing Co-relation. *ACS Omega*, 7(2), 1612–1627. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01743>
- Ning, X., & Koros, W. J. (2014). Carbon molecular sieve membranes derived from Matrimid® polyimide for nitrogen/methane separation. *Carbon*, 66, 511–522. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.028>
- Ortiz-Espinoza, J., Ruiz-Treviño, F. A., Hernández-Martínez, H., Aguilar-Vega, M. J., & Zolotukhin, M. G. (2018). Gas Transport Properties in Cross-Linked and Vacuum Annealed Poly(oxyindole biphenylene), *Membranes. Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57(37), 12511–12518. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02735>
- Paul, D. R. (1976). The Solution-Diffusion Model for Swollen Membranes. *Separation & Purification Reviews*, 5(1), 33–50. <https://doi.org/10.1080/03602547608066047>
- Pérez-Francisco, J. M., Santiago-García, J. L., Loría-Bastarrachea, M. I., Paul, D. R., Freeman, B. D., & Aguilar-Vega, M. (2020). CMS membranes from PBI/PI blends: Temperature effect on gas transport and separation performance. *Journal of Membrane Science*, 597. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117703>
- Robeson, L. M. (2008). The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*, 320(1–2), 390–400. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.030>
- Rungta, M., Wenz, G. B., Zhang, C., Xu, L., Qiu, W., Adams, J. S., & Koros, W. J. (2017). Carbon molecular sieve structure development and membrane performance relationships. *Carbon*, 115, 237–248. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.015>
- Sanders, D. F., Smith, Z. P., Guo, R., Robeson, L. M., McGrath, J. E., Paul, D. R., & Freeman, B. D. (2013). Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review. *Polymer*, 54(18), 4729–4761. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.05.075>