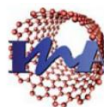




Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza



Instituto Universitario de Investigación
en Nanociencia de Aragón
Universidad Zaragoza



Universidad
Zaragoza

**Departamento de Ingeniería Química y
Tecnologías del Medio Ambiente**

**SÍNTESIS DE MEMBRANAS
POLIMÉRICAS CON
SPIN COATER**

**PROYECTO FIN DE CARRERA
INGENIERÍA QUÍMICA**

Autor: Daniel Alonso Ladeiro

Directora: Clara Casado Coterillo

Ponente: Carlos Téllez Ariso

Convocatoria: Diciembre 2011

SÍNTESIS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS CON SPIN COATER

RESUMEN

Este Proyecto Fin de Carrera (PFC) se centra en la preparación de membranas poliméricas mediante la tecnología *spin coating* (recubrimiento por rotación). Esta técnica consiste en la fabricación de películas finas de espesor uniforme mediante la utilización de la fuerza centrífuga durante el proceso de deposición sobre un sustrato de una disolución polimérica. Las membranas preparadas pueden tener aplicación en la separación de gases, siendo esta una tecnología de menor coste energético y medioambientalmente limpia en comparación con los procesos tradicionales de separación.

El objetivo principal de este PFC ha consistido en la puesta en marcha de la instalación de *spin coating* y establecer para la preparación de membranas poliméricas con esta técnica un manual que está disponible a partir de ahora en el laboratorio del Grupo de Investigación de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) donde se ha realizado este proyecto.

En la preparación de membranas poliméricas de polisulfona por *spin coating* se ha estudiado la influencia de distintas variables de diseño en la medida del espesor a lo largo y ancho de cada membrana utilizando la media aritmética y desviación estándar de estas medidas. Como variables de diseño se ha tomado el volumen y la concentración de la disolución depositada así como la velocidad de giro y tiempo de centrifugación de las dos etapas que componen el proceso (etapa 1 de inyección de la disolución polimérica y etapa 2 de distribución de la disolución en el sustrato). Se ha comprobado que a velocidades de giro altas, las membranas presentan un espesor más reducido y una mejor distribución superficial. La influencia del tiempo no es clara y los pesos apenas se ven afectados por los cambios de velocidad y tiempo. Se ha encontrado que la concentración de la disolución que afecta a la viscosidad es un parámetro importante para el control del espesor.

Se ha puesto de manifiesto las ventajas que presenta el proceso *spin coating* con respecto al proceso tradicional sin rotación, tales como preparación de películas más delgadas y homogéneas así como un mayor control del proceso pudiéndose, obtener una amplia variedad de espesores entre 10 y 500 μm .

Se ha preparado y caracterización membranas mixtas de polímero y ETS-10 utilizando la técnica *spin coating*. Se ha observado que para membranas mixtas, los espesores salen superiores a los de las poliméricas con las mismas condiciones de operación y se ha comprobado con la caracterización por microscopía electrónica el buen contacto entre la matriz polimérica y las partículas inorgánicas. Por último, se ha encontrado una mejora de separación de la membrana mixta en la separación de mezclas equimolares de O_2/N_2 , a 35°C con respecto a las poliméricas.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a mis directores Clara Casado, Carlos Téllez y Joaquín Coronas por darme la oportunidad de llevar a cabo este estudio en el departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza. Aprecio mucho los comentarios, consejos y críticas que me han ofrecido a lo largo de desarrollo del proyecto así como por las sugerencias y consejos en la elaboración de la presente memoria

Además, quiero dar las gracias a todos mis compañeros del laboratorio por la ayuda y consejos que me han facilitado mucho el desarrollo del proyecto, así como el trabajo en el laboratorio en base a su experiencia.

Mi más profundo agradecimiento va dirigido a mis padres, Carmelo y Fátima, a mis hermanos, Christine e Iván, y a todos mis amigos por su continuo apoyo y cariño, gracias por estar siempre a mi lado.

Y por último, me gustaría agradecer a la Universidad de Zaragoza por proporcionarme todos los medios necesarios para el desarrollo del proyecto, así como por la experiencia vivida en los últimos seis años como estudiante.

Zaragoza, Diciembre de 2011

Daniel Alonso Ladeiro

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	8
1.1. Contexto	8
1.2. Definición y tipos de membranas	8
1.3. Preparación de membranas poliméricas y mixtas	9
1.4. Introducción al <i>spin coater</i> para la preparación de membranas	11
1.5. Objetivos	12
1.6. Organización de la memoria	13
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	14
2.1. Preparación de disoluciones	14
2.1.1. Membranas poliméricas	14
2.1.2. Membranas mixtas	14
2.2. Equipo experimental para el proceso de <i>spin coating</i>	14
2.3. Preparación de membranas con <i>spin coater</i>	16
2.4. Preparación de membranas con el método <i>Casting</i>	18
2.5. Caracterización por SEM	19
2.6. Separación de mezclas de gases	19
2.7. Medición de espesores y pesos	20
2.8. Herramientas matemáticas	21
2.9. Análisis estadístico	22
3. RESULTADOS	23
3.1. Estudios preliminares	23
3.2. Síntesis de membranas poliméricas con <i>spin coater</i>	23
3.2.1. Influencia de la velocidad de giro en la etapa 2	23
3.2.2. Influencia del tiempo en la etapa 2	24
3.2.3. Influencia del volumen de muestra	26
3.2.4. Influencia simultánea de v_2 y t_2	27
3.2.5. Influencia de la concentración de polisulfona en la muestra	31
3.3. Método <i>Casting</i>	36
3.4. Resultados de síntesis de membranas mixtas con <i>spin coater</i>	37
3.4.1. Influencia del tiempo en la etapa 2 (t_2)	37
3.4.2. Influencia de la velocidad de giro en la etapa 2 (v_2)	39
3.5. Caracterización de membranas mixtas con SEM	40
3.6. Estudio de permeaciones en separación de gases	41
4. CONCLUSIONES	43
5. BIBLIOGRAFÍA	44
6. ANEXOS	47
6.1. Explicación teórica de las membranas poliméricas en separación de gases	47
6.2. Propiedades de la Polisulfona Udel P-3500 LCD MB8	50
6.3. Descripción y síntesis de ETS-10	52
6.4. Cálculos de disoluciones en membranas mixtas	54
6.5. Manual de síntesis de membranas con <i>spin coater</i>	55
6.6. Experimentos previos de membranas con <i>spin coater</i>	57
6.7. Resultados de los experimentos de membranas poliméricas con <i>spin coater</i>	62
6.7.1. Caso 1: Variación simultánea de v_2 y t_2	62
6.7.2. Caso 2: Variación de v_2 , manteniendo t_2 constante	64
6.7.3. Caso 3: Variación de t_2 , manteniendo v_2 constante	67
6.7.4. Caso 4: Variación de volumen de muestra	77
6.7.5. Caso 5: Combinación de los casos 2,3 y 4	89
6.7.6. Caso 6: Variación de la concentración de muestra	97
6.8. Resultados del método <i>Casting</i>	108

6.9. Resultados para los casos de membranas mixtas en <i>spin coater</i>	..í	í	í	í	í	115	
6.9.1. Caso 1: Variación de t_2 , manteniendo v_2 constante	í	í	í	í	í	115	
6.9.2. Caso 2: Variación de v_2 , manteniendo t_2 constante	í	í	í	í	í	118	
6.10. Caracterización de membranas mixtas con SEM	í	í	í	í	íí	120

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Contexto

Este Proyecto Fin de Carrera (en adelante se abreviará como PFC) se ha realizado en el Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Membranas del Instituto Universitario de Nanociencia de Aragón de la Universidad de Zaragoza. En este laboratorio se ha instalado el Grupo de Investigación de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) que desde el año 2005 está investigando, entre otros temas, la preparación de materiales mixtos de polímero y material inorgánico nanoestructurado. El presente PFC se enmarca dentro de la investigación en membranas de dicho grupo.

La tecnología de membranas representa una alternativa de separación interesante debido a su alta eficacia así como su menor coste operacional y energético en comparación con métodos tradicionales de separación de mezclas líquidas o gaseosas, como la destilación o la adsorción. Las membranas constituyen barreras semipermeables que permiten que uno o más constituyentes de una mezcla pasen a través de ellas con mayor facilidad que los otros, debido a un gradiente de potencial químico entre ambas caras de la membrana [1]. Las membranas pueden clasificarse en función de sus naturalezas como inorgánicas, constituidas por capas delgadas de un material rígido (metálicas, vítreas, inorgánicas), polimérico, líquido o compuestos, una alta permeabilidad y selectividad para ciertos tipos de moléculas [2].

Las membranas poliméricas son bastante conocidas de cara a sus procesos de fabricación y posibles aplicaciones. Su selectividad está determinada por el volumen libre y las interacciones entre el compuesto que permea y el material de la membrana. Este tipo de membranas son fáciles de procesar, tienen buena resistencia mecánica, buena reproducibilidad y bajo coste. Sin embargo, presentan algunas desventajas como su inestabilidad a altas temperaturas o en ambientes corrosivos. Por lo tanto, en este proyecto se han sintetizado también membranas mixtas de un material inorgánico nanoporoso, ETS-10, que aporta estabilidad y propiedades de separación dado su tamaño de poro del orden de las moléculas, en un polímero de manera que el material mixto final presente propiedades sinérgicas de ambos componentes.

Durante el PFC se han preparado membranas poliméricas por medio de la tecnología *spin coating*. Esta técnica se diferencia de otras en que las membranas se someten durante su preparación a un proceso de centrifugación. La técnica *spin coating* ha sido investigada en las últimas décadas utilizando diferentes disoluciones de polímeros [3]. De manera resumida, el proceso consiste en depositar la disolución polimérica, sobre la superficie de un sustrato plano de un material determinado que se somete a continuación a una fuerza centrífuga de forma que la disolución se disperse rápidamente evaporándose y cubriendo completamente el soporte. Debido a la centrifugación, la disolución se reparte hasta los bordes del sustrato, quedando una capa polimérica sobre el sustrato que luego se deja a secar para que el disolvente se evapore bien [3]. Además, en el presente PFC se quiere poner de manifiesto las ventajas de esta técnica frente a los métodos tradicionales de obtención de membranas de forma manual.

1.2. Definición y tipos de membranas

Una membrana es una barrera semipermeable que permite que ciertas moléculas o iones pasen a través de ella, reteniendo otras, por difusión al aplicar una fuerza impulsora. [1, 2] una capa delgada hecha con distintos materiales cuyo principal objetivo es la separación de distintos compuestos bien sean mezclas líquidas o gaseosas. La capacidad de separación y permeación depende de la presión, la concentración y la temperatura de las moléculas a ambos lados de la membrana, así como de la afinidad del material de ésta por los

componentes de la mezcla a separar. Dependiendo de la membrana y del soluto, la permeabilidad puede depender del tamaño del soluto, de características de la solubilidad, o de la química.

Las membranas de separación de gases se pueden clasificar como densas o microporosas, en función de su porosidad, o como densas, asimétricas o compuestas en función de su estructura [2]. En el caso de las membranas densas de separación de gases, el transporte de materia se lleva a cabo mediante el llamado mecanismo de solución-difusión. Este se basa en que los gases se absorben en la superficie anterior de la membrana, que se encuentra normalmente a una presión mayor que la atmosférica (zona de alimentación), difundiendo las moléculas a través del espesor de la membrana y desorbiéndose en el otro lado, que se encuentra a baja presión (zona de permeado) [1, 2]. El transporte de gases a través de membranas poliméricas por medio del mecanismo de solución-difusión está explicado de manera más detallada en el apartado 6.1 de los Anexos.

Las membranas se pueden clasificar de diversas maneras [1], de acuerdo con su:

- **Composición** (material usado para hacerla): inorgánica, orgánica o polimérica y mixta.
- **Función:** Separación de gases, purificación de agua, diálisis, ultrafiltración, micro filtración, electrodiálisis, entre otras.
- **Estructura** (referido a la microestructura en su corte transversal): homogénea, asimétrica o compuesta.
- **Forma:** laminar, fibra hueca, tubular o un revestimiento.
- **Porosidad** (presencia de poros): Pueden ser porosas o densas.

Según la clasificación en base a la composición o el material del que están hechas [2], se establece que:

- **Membranas poliméricas:** Basadas en cadenas poliméricas a través de las cuales las moléculas se pueden difundir.
- **Membranas inorgánicas:** Cerámicas, zeolitas y metálicas son los materiales más comunes en separación de gases. Presentan gran resistencia química y térmica, pero son más costosas y difíciles de producir a escala industrial.
- **Membranas mixtas:** Son una alternativa relativamente reciente [4-7], presentada como una combinación de las dos anteriores, ya que consisten en la dispersión de partículas inorgánicas en una matriz polimérica, con el objetivo de obtener una sinergia de las propiedades de ambos componentes en el material final de la membrana.

Este proyecto se centrará en las membranas densas o no porosas dentro de las poliméricas y mixtas cuyos métodos habituales de preparación se van a explicar en el apartado siguiente.

1.3. Preparación de membranas poliméricas y mixtas

Las membranas orgánicas o poliméricas constituyen el campo más amplio y desarrollado de las membranas, tanto desde el punto de vista de volumen de fabricación como desde el campo de las posibles aplicaciones. Actualmente las membranas poliméricas son utilizadas en una gran variedad de procesos de separación de gases, donde reemplazan o son combinadas con métodos tradicionales como la destilación criogénica y absorción [1].

Los materiales inorgánicos presentan una elevada resistencia química, mecánica, térmica y elevada permeoselectividad, resultan difíciles de procesar en forma de membranas en comparación con los polímeros y tienen un elevado coste de fabricación. Por el contrario,

los polímeros son menos costosos y más fáciles de procesar, aunque su resistencia química, mecánica y térmica se ve limitada en las condiciones de separación de la industria.

En general, las membranas mixtas al combinar las ventajas de ambos compuestos, presentan la flexibilidad y procesabilidad de los polímeros, así como la selectividad y estabilidad térmica de los materiales inorgánicos.

Las membranas poliméricas y mixtas de tipos densas o no porosas que interesan de cara al desarrollo de este proyecto se pueden obtener mediante distintos métodos, tales como [8]:

- **Solution casting o blending (poliméricas y mixtas):** Es el método más sencillo de todos y consiste en depositar una disolución polimérica sobre un molde o soporte de un material determinado, dejarlo evaporar a temperatura ambiente o bajo algún flujo de aire o N_2 para obtener una membrana con un espesor y un área superficial determinada. Este método es el más utilizado en la preparación de membranas a escala de laboratorio para estudiar la influencia de la composición y morfología de los materiales en el comportamiento en cuanto a separación de gases con membranas mixtas [9-11]. Un polímero primero es disuelto en un disolvente para formar la disolución y entonces las nanopartículas inorgánicas son añadidas a la disolución polimérica y dispersadas por agitación. La membrana se moldea eliminando el disolvente. Este método presenta una gran facilidad operativa y es apto para todo tipo de materiales inorgánicos. También hay un control fácil de las concentraciones de polímero y material inorgánico. Sin embargo, los ingredientes inorgánicos son susceptibles de formar agregados en las membranas [8].
- **In situ polymerization (polimerización in situ) (poliméricas y mixtas):** En este método los monómeros orgánicos (junto con las nanopartículas inorgánicas, en el caso de membranas mixtas) polimerizan in situ sobre el propio soporte que aporta resistencia mecánica a la membrana. Se aprovechan a menudo los grupos funcionales, tales como hidroxilos y carboxilos, de las cadenas poliméricas o de la superficie de las partículas inorgánicas, para generar la activación de los radicales, cationes o aniones bajo radiación de alta energía, plasma u otra circunstancia e iniciar la polimerización de los monómeros sobre su superficie. En este método, las nanopartículas con grupos funcionales pueden estar conectadas con cadenas poliméricas por enlaces covalentes. Sin embargo, es aún difícil evitar la agregación de partículas inorgánicas en las membranas recién formadas [8]. Con este método se pueden obtener diferentes tipos de membranas mixtas o polímero-material nanocompuesto [12], así como combinaciones de diferentes polímeros [13].
- **Sol-gel (solo para el caso de mixtas):** Este método proviene de la síntesis de membranas cerámicas a partir de disoluciones líquidas. En el caso de membranas mixtas, los monómeros orgánicos, oligómeros o polímeros y las partículas inorgánicas precursoras se mezclan en disolución de manera que los precursores inorgánicos se hidrolizan y condensan dando lugar a partículas bien dispersas en la matriz polimérica. La ventaja de este método es que se puede trabajar a unas condiciones suaves: temperatura y presión ambiente, así como un fácil control de las concentraciones de los componentes orgánicos e inorgánicos y dispersando los compuestos a nivel molecular en las membranas, resultando bastante homogéneas [8]. También se han encontrado algunas aplicaciones como el caso de nanopartículas de titanosilicatos [14].

Dentro de los métodos anteriormente mencionados, en este PFC se preparan membranas mediante el método *Solution Casting* para comparar con las membranas poliméricas y mixtas sintetizadas mediante la técnica *spin coating*.

1.4. Introducción al *spin coater* para la preparación de membranas

La técnica *spin coating* se ha empleado en los últimos tiempos de forma amplia para la síntesis de películas delgadas con un espesor homogéneo utilizando diferentes disoluciones de polímeros o diferentes materiales, sobretodo para hacer recubrimientos de óxidos metálicos para aplicaciones electrónicas.

La técnica *spin coating* basada en la centrifugación consiste en introducir un líquido constituido por un polímero disuelto en un disolvente volátil sobre la superficie de un sustrato o soporte sólido de un material determinado como podría ser el vidrio y someterlo a un proceso de rotación del mismo de manera que la disolución polimérica cubre completamente la superficie del sustrato. Debido a la centrifugación, el disolvente se evapora y después de un cierto tiempo de giro, queda finalmente una película de polímero sólido que cubre al sustrato.

De manera general, el proceso de *spin coater* para este PFC se ha dividido en dos etapas:

- **Etapa 1 òCastingö** (Figura 1): Se hace la inyección de la muestra sobre el sustrato que actúa como soporte de la membrana. Esta etapa se lleva a cabo a unas condiciones suaves, con velocidades bajas en torno a 100-200 rpm y periodos de tiempo reducidos (3-5 segundos).

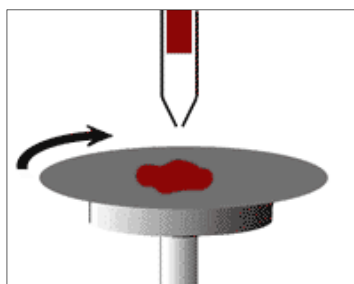


Figura 1. Etapa 1 òCastingö donde se inyecta la muestra sobre el soporte [15].

- **Etapa 2** (Figura 2): Una vez hecha la inyección se produce la distribución uniforme de la disolución a lo largo de la superficie del sustrato. Esta etapa es de larga duración.

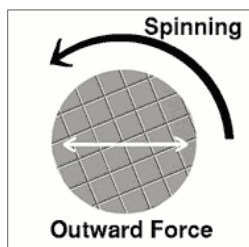


Figura 2. Etapa 2 donde se da distribución uniforme a lo largo de toda la superficie del sustrato [15].

Finalmente cuando se acaba la segunda etapa, se deja secar la membrana de manera que el disolvente se va evaporando hasta quedar una película delgada y uniforme de polímero seco (Ver Figura 3).



Figura 3. Secado del sustrato recubierto de disolución polimérica [15].

La técnica *spin coater* ha tenido numerosas aplicaciones, siendo una de las más destacadas la formación de membranas poliméricas delgadas y uniformes respecto a la distribución y espesor, aunque también hay aplicaciones que han tenido gran trascendencia como pueden ser:

- a) Obtención de esferas poliméricas sobre sustratos de manera que la formación y el tamaño de las mismas está relacionado con el tipo de disolvente empleado, el tipo de sustrato, la concentración de polímero en disolución y los rangos de distintos parámetros del proceso *spin coater* [16].
- b) Síntesis de membranas de nanofibras de óxidos metálicos [17].
- c) Preparación de membranas básicas con sustratos de SrCeO₃ [18].
- d) Preparación de películas multicapa con deposición de nanopartículas de Ag y SiO₂ [19].
- e) Estudios teóricos del proceso *spin coating* por deposición de disoluciones de polímeros-líquidos Maxwell [20].
- f) Síntesis de capas delgadas de óxidos metálicos con aplicaciones fotocatalíticas, como TiO₂ mediante el proceso sol-gel y deposición *spin coating* sobre un soporte [21].
- g) Fabricación de lípidos multicapa [22].
- h) Fabricación de recubrimientos antireflectantes sobre encajados de barras laser [23].

1.5. Objetivos

Los principales objetivos de este PFC son:

- Puesta en marcha del sistema experimental de *spin coater* para la preparación
- de membranas poliméricas. Para ello, se utilizarán polímeros comerciales como la polisulfona Udel para obtener membranas de espesor y superficie homogéneos.
- Estudio de la influencia de las variables del proceso en el espesor y homogeneidad de la membrana.
- Elaboración de un protocolo con los pasos a seguir en la síntesis de membranas con *spin coater*.
- Aplicación de los mejores parámetros desarrollados en la síntesis de membranas mixtas de polisulfona con un material inorgánico microporoso, como el ETS-10, y comparación con las membranas poliméricas puras.

- Caracterización de los materiales obtenidos por microscopía electrónica de barrido.
- Estudio del comportamiento de las membranas obtenidas en la separación de O₂/N₂.

1.6. Organización de la memoria

La presente memoria estará constituida por las siguientes secciones:

- El ***Procedimiento Experimental*** donde se habla acerca de la preparación de disoluciones poliméricas y de membranas mixtas para llevar a cabo la síntesis de membranas en *spin coater*. Después se comenta acerca del proceso de síntesis de las mismas y finalmente se muestran las herramientas matemáticas que se han utilizado en los cálculos de resultados y el análisis estadístico.
- Los ***Resultados*** donde se exponen los distintos casos de síntesis de membranas poliméricas y mixtas con *spin coater* llevados a cabo en el proyecto, una comparación del método *spin coater* con el de *Casting*, la caracterización SEM de membranas mixtas y finalmente el estudio de permeaciones en separación de gases.
- Las ***Conclusiones*** con una descripción resumida y valoración crítica del trabajo realizado.
- La ***Bibliografía*** que recoge el conjunto de artículos y libros empleados en la memoria.
- Los ***Anexos*** donde se establece una explicación teórica de las membranas poliméricas en separación de gases, las propiedades del polímero utilizado en la síntesis, los experimentos previos, un manual ampliado de preparación de membranas, los cálculos de disoluciones, la descripción y síntesis del material inorgánico y finalmente la recopilación de todas las tablas de datos y resultados de todos los experimentos mencionados en *Resultados* así como los restantes.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A continuación se va a describir la preparación de disoluciones para el proceso de preparación de membranas poliméricas y mixtas, se va a comentar el equipo experimental y el proceso de preparación de membranas con la técnica *spin coating* de este proyecto y el método habitual de *Casting*. Posteriormente se va a hablar del equipo SEM empleado en la caracterización de membranas mixtas, del equipo de separación de gases, de las herramientas matemáticas e instrumentos empleados en la medición de datos experimentales y del análisis estadístico.

2.1. Preparación de disoluciones

2.1.1. Membranas poliméricas

Se preparan disoluciones de polisulfona Udel P-3500 LCD MB8 (para saber más de este compuesto consultar el apartado 6.2 de los Anexos) en cloroformo en distintas concentraciones en peso. Se ha utilizado cloroformo (Temperatura de ebullición de 61 °C) para los experimentos, en vez del diclorometano (Temperatura de ebullición de 40 °C) empleado para el caso de las pruebas iniciales, para evitar la formación de burbujas de aire en membranas durante la evaporación del mismo. Se procede de la siguiente manera:

- 1) Se coge una muestra de bolitas de polisulfona Udel en un vial o en un vaso de precipitados pequeño y se coloca en una estufa a 60 °C durante unas seis horas aproximadamente para que esté bien seca.
- 2) Se retira la muestra de la estufa y se pesa la cantidad necesaria en un frasco de plástico que puede cerrarse herméticamente.
- 3) A continuación se tara la balanza y se añade el cloroformo necesario con ayuda de una jeringa.
- 4) Por último, se introduce un agitador magnético y se deja agitar la muestra 24 horas a temperatura ambiente para que la polisulfona se disuelva bien en el cloroformo, con lo que se tiene la disolución lista para el proceso de preparación de membranas.

2.1.2. Membranas mixtas

Para llevar a cabo el proceso de preparación de membranas mixtas, lo primero de todo es sintetizar el compuesto inorgánico nanoporoso ETS-10 cuya descripción y síntesis del mismo viene especificada en el apartado 6.3 de los Anexos. Una vez hecha la síntesis del mismo, se procede a preparar la disolución de polímero-material inorgánico con los siguientes pasos:

- 1) Se determinan los pesos de cada uno de los compuestos (ETS-10, polisulfona y cloroformo) (Ver apartado 6.4 de los Anexos).
- 2) Se pesa el cloroformo en un recipiente que se pueda cerrar herméticamente.
- 3) Se pesa el ETS-10 y se vierte sobre el cloroformo.
- 4) Se coloca la mezcla en ultrasonidos durante 15 minutos.
- 5) Se pesa la polisulfona bien seca y se vierte en la disolución inorgánica.
- 6) Se pone a agitar durante 24 horas a temperatura ambiente la mezcla final.

2.2. Equipo experimental para el proceso de *spin coating*

El equipo *spin coating* está constituido por los siguientes elementos que están todos situados en una campana extractora (Ver Figura 4):

- *Spin coater* donde se preparan las membranas y que se describe debajo.
- Bomba peristáltica de vacío cuyo objetivo es favorecer el proceso de centrifugación.

- Fuente de nitrógeno cuyo objetivo es generar una atmósfera inerte durante el proceso de centrifugación, regulada por un manómetro a 4 bares.
- Jeringa de inyección que se sitúa en una boquilla de la parte superior de la tapa de *spin coater* con la que se inyecta un determinado volumen.

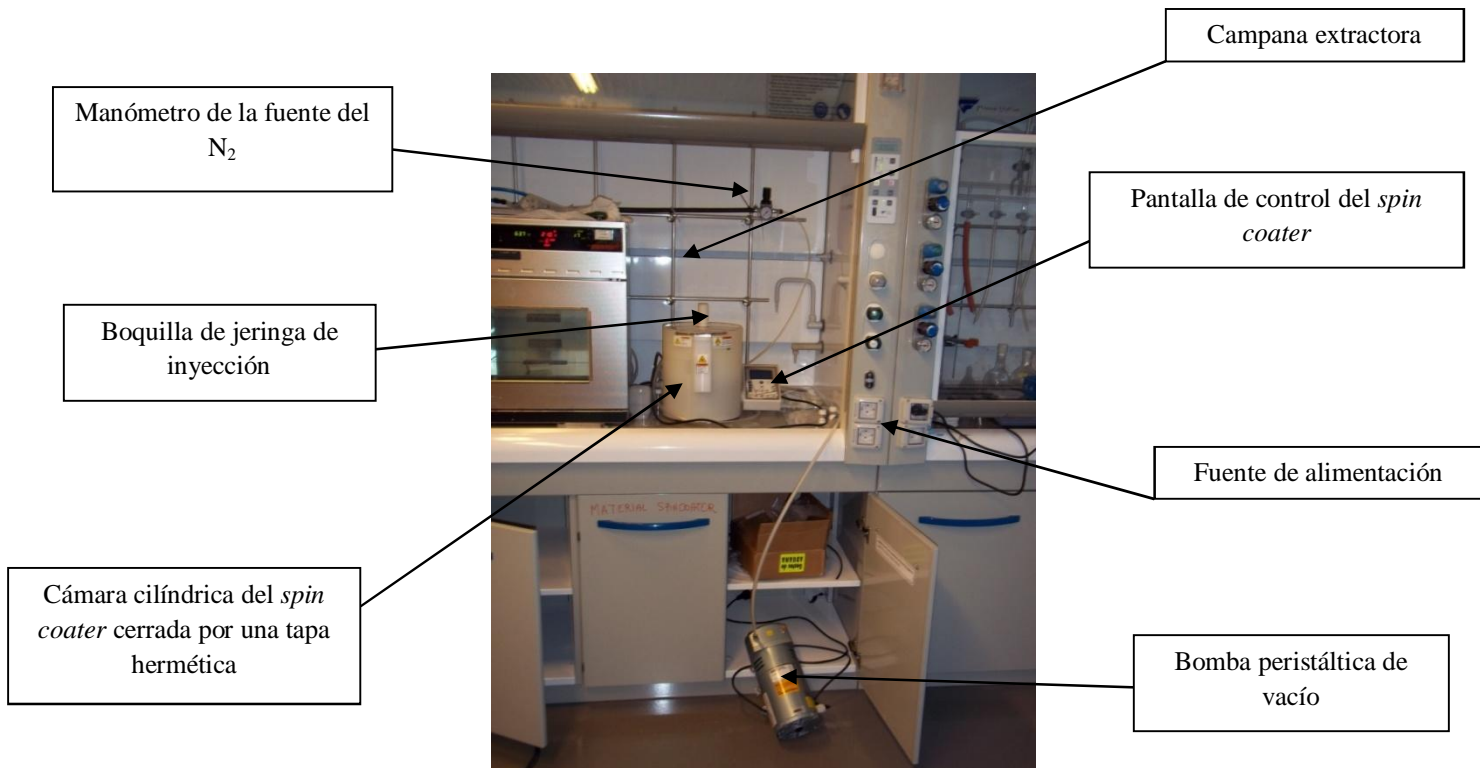


Figura 4. Instalación experimental para la preparación de membranas.

El *spin coater* está constituido por una cámara cilíndrica cerrada por una tapa hermética donde se sitúa el sustrato que actúa como soporte de la muestra a inyectar, una boquilla por donde se inyecta la muestra y una pantalla digital donde se realiza el control del proceso (Ver Figura 5).

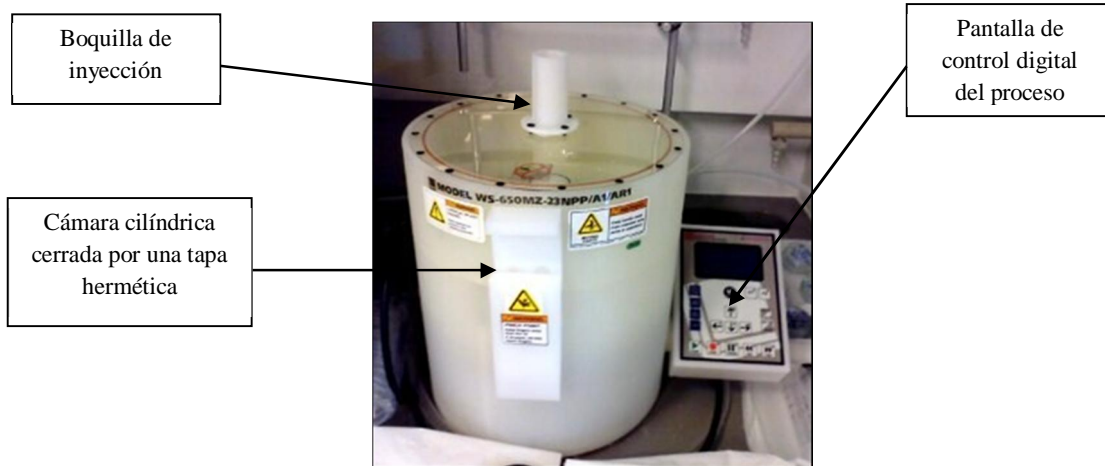


Figura 5. Esquema básico del *spin coater*.

El equipo es compacto, ofrece un control digital con un amplio intervalo de velocidades (desde 1 hasta 7500 rpm), estabilidad y un mayor control en los parámetros de que depende el espesor de membrana [15].

2.3. Preparación de membranas con *spin coater*

Una vez preparada la disolución polimérica o polímero-material inorgánico según sea el caso, se procede a la preparación de membranas por medio de la tecnología *spin coating*. En el apartado 6.5 de los Anexos hay un manual donde se explica el proceso de forma detallada. A continuación se representa un diagrama de flujos en la Figura 6 de las distintas etapas que tienen lugar en el proceso.

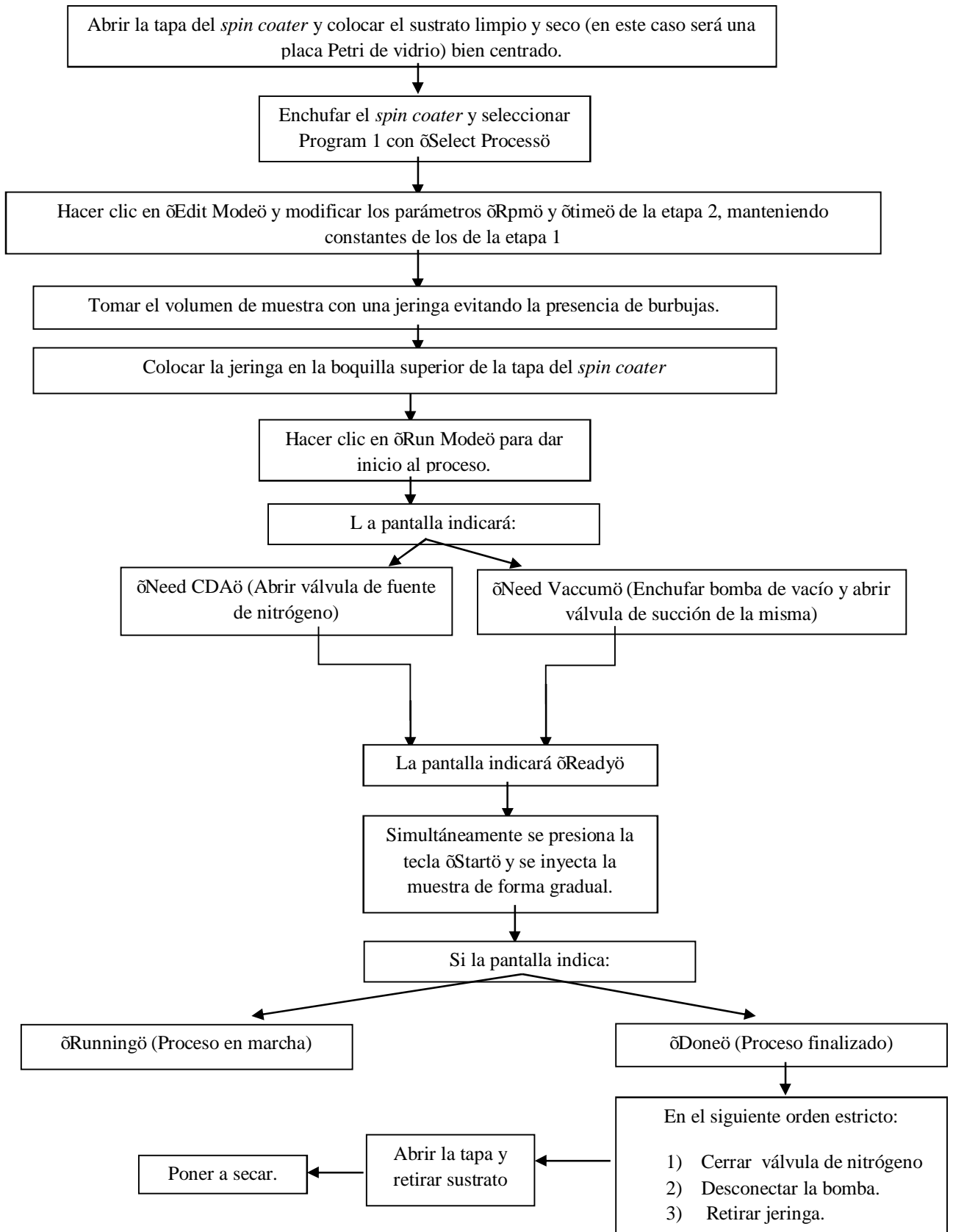


Figura 6. Proceso de síntesis de membranas con *spin coater*.

El proceso de preparación se hace con placas Petri de vidrio en lugar de placas Petri de poliestireno, ya que debido a las interacciones existentes entre las membranas de polisulfona y el poliestireno del sustrato (interacciones de Van der Waals) hace que las membranas se deterioren bastante al separarlas del sustrato (Ver experimentos preliminares en el apartado 6.6 de los Anexos).

Una vez que se han secado a temperatura ambiente durante 24 horas en campana extractora, se procede a la separación de las membranas de las placas Petri de vidrio y se pasan a placas Petri de poliestireno etiquetadas correctamente para la posterior medición de pesos y espesores (Ver Figura 7)

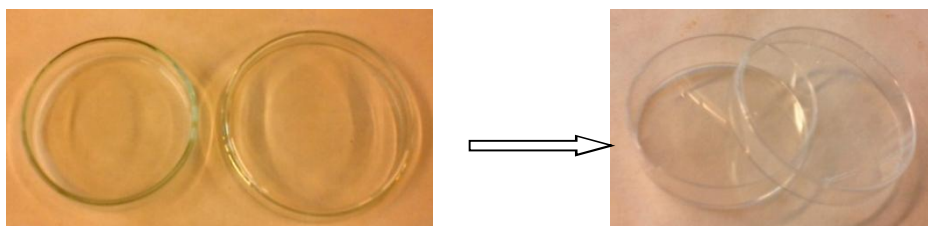


Figura 7. Se realiza un paso de placas Petri de vidrio (izquierda) a placas Petri de poliestireno (derecha).

2.4. Preparación de membranas con el método *Casting*

De forma general, a nivel de laboratorio se suele emplear un método tradicional conocido como *Casting* (en referencia al *Solution Casting* mencionado anteriormente), en el cual se han hecho pruebas (Ver el apartado 6.8 de los Anexos) para establecer una comparación entre los métodos tradicionales de obtención de membranas poliméricas y la síntesis por *spin coater*. En la Figura 8 se puede observar el proceso *Casting* realizado en el laboratorio.



Figura 8. Método *Casting* (moldeado).

El método *Casting* consiste en añadir la disolución en el sustrato correspondiente (como puede ser una Placa Petri de vidrio), moverlo de forma manual para homogeneizarlo bien y poner finalmente el sustrato en un placa nivelada para que se evapore el disolvente y se seque la membrana.

2.5. Caracterización por SEM

La caracterización de las membranas mixtas se ha realizado mediante la microscopía de barrido electrónico (Scanning Electron Microscopy, SEM), una técnica para la obtención de imágenes de superficies con alta resolución. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido se han realizado en el equipo perteneciente al Laboratorio de Microscopía Avanzada del Instituto de Nanociencia de Aragón de la Universidad de Zaragoza. El Microscopio Electrónico de barrido es el modelo SEM HITACHI S2300.

Antes de llevar a cabo el proceso de caracterización por SEM, se condiciona la muestra de membrana a caracterizar, haciendo un corte transversal de un fragmento previamente sumergido en un baño de nitrógeno en condiciones criogénicas de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ de manera que el corte transversal sea parecido a un material frágil ya que la membrana de polímero-material inorgánico presenta una estructura de corte flexible.

2.6. Separación de mezclas de gases

Se ha realizado la separación de una mezcla de gases equimolar de O_2/N_2 a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ por medio del siguiente procedimiento:

- a) La membrana se recorta en forma circular con el diámetro del módulo de la planta.
- b) Se introduce en el módulo de la planta y se hace pasar un flujo de 25 ml (STP)/min de O_2 y 25 ml (STP) /min de N_2 en el lado de alimentación o retenido. Una vez que tiene presión el lado de retenido, se abre un flujo de 2 ml (STP)/min de He como gas de arrastre en el permeado, obteniendo una presión media de 45 psi en el lado de alimentación y de 14,6 psi en el permeado.
- c) Una vez estable las presiones (30 min ó 60 min) se comienza a pinchar cada 20 min en el cromatógrafo de gases GC7820A hasta que la medida es estable (4 valores iguales al menos).

En la figura 9 se puede observar un esquema resumido de la planta de permeación donde se va a llevar a cabo la separación de la mezcla equimolar de O_2/N_2 . En el esquema se distinguen dos líneas de gases (gases a separar) que alimentan al módulo de permeación donde se aloja la membrana y una tercera línea de gas de barrido que va a la parte del permeado de este módulo. Este gas sirve para arrastrar los gases a analizar hasta el cromatógrafo y puede ser Ar o He en este caso se ha utilizado He) dependiendo del gas portador que tenga la columna donde se analice. En cada una de las tres líneas existe un medidor controlador másico *Alicat Scientific* que sirve para controlar el caudal de cada uno de los gases. El módulo de permeación consta de dos partes de acero inoxidable cilíndricas, ambas tienen soldadas dos tuberías de acero inoxidable de 1/8" para realizar la conexión con las líneas de entrada y salida de gases, y en una de ellas existe además un hueco en el que se asienta un disco poroso de Mott Corporation de 15 cm^2 y tamaño medio de poro de 20 mm que sirve de soporte de las membranas. El conjunto debe quedar perfectamente sellado durante el análisis y para ello se emplea una junta de vitón. Este módulo se encuentra situado dentro de una estufa Memmert que mantiene la temperatura del análisis constante a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$. La planta de permeación para la separación de gases está provista de un cromatógrafo de gases de la marca Agilent con una columna tamiz molecular y gas portador He. El cromatógrafo presenta detector TCD.

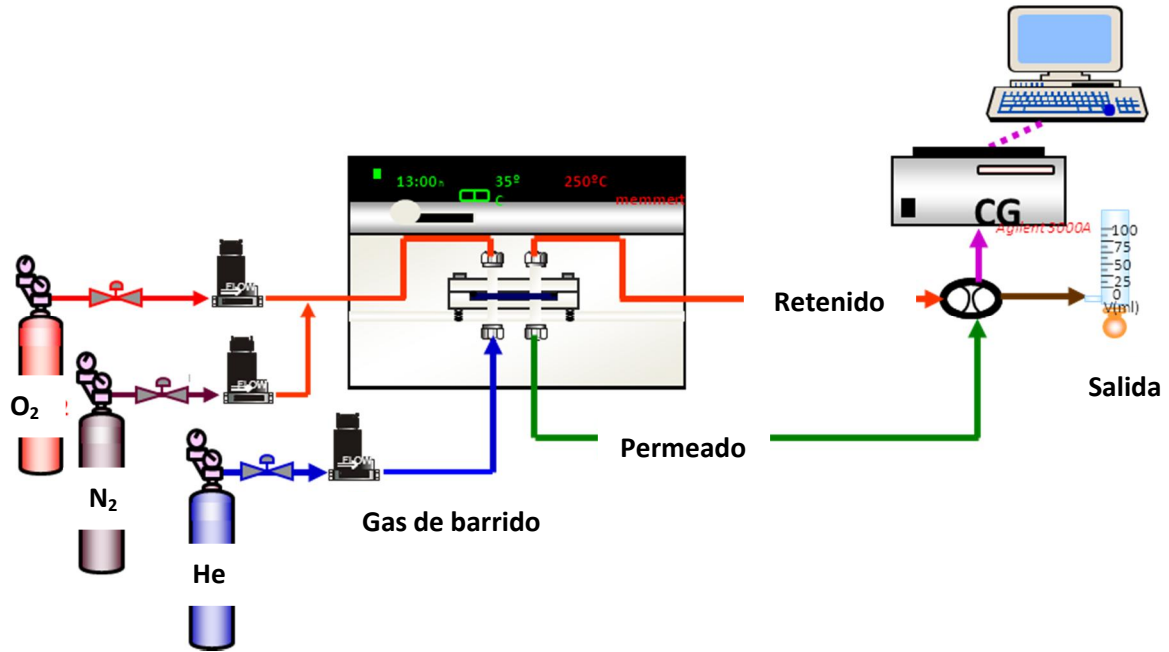


Figura 9. Esquema de la planta de permeación.

A continuación se va a dar una breve explicación de los dos principales conceptos que se van a tener en cuenta en el proceso de separación de gases: la selectividad y la permeabilidad. La permeabilidad es una medida de capacidad de las moléculas gaseosas para pasar a través de una membrana polimérica densa y se define como:

$$P = D \cdot S \quad (\text{ec.1})$$

donde D es el coeficiente de difusión y S el de solubilidad. La permeabilidad se suele medir en Barrer y las unidades equivalentes son:

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mmHg}^{-1}$$

La selectividad (α_{AB}) es la capacidad de una membrana para separar dos gases A y B, y corresponde al cociente de sus permeabilidades:

$$(\text{ec.2})$$

Se puede obtener más información acerca de estos parámetros que tienen gran importancia en el proceso de separación de gases por solución- difusión en membranas poliméricas densas en el apartado 6.1 de los Anexos.

2.7. Medición de espesores y pesos

Se va a llevar a cabo la medición de espesores de las membranas preparadas con 9 medidas realizadas en la parte central y en los extremos con un micrómetro digital de precisión 0,001 mm (Ver Figura 10).



Figura 10. Micrómetro digital modelo para la medición de espesores.

Para medir los pesos se ha utilizado una balanza de alta precisión de 0,001 g, donde se ha situado la membrana en un vidrio de reloj y se han cortado los bordes de manera que solo se mide el área circular (Ver Figura 11).



Figura 11. Balanza de alta precisión para la medida de pesos.

2.8. Herramientas Matemáticas

Para cada membrana se han tomado nueve medidas de espesores, así como una de peso. De esta manera, se han calculado unas variables estadísticas para el caso de los espesores: medida de tendencia central (media aritmética) (ec.3) y medida de dispersión (desviación estándar) (ec.4):

Media Aritmética (:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (\text{ec.3})$$

n = número total de datos

X_i = Datos de espesores

Desviación Estándar:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{ec.4})$$

N = número total de datos

\bar{x} = media aritmética

2.9. Análisis estadístico

Las distintas soluciones gráficas tridimensionales aplicadas a los distintos casos se han determinado por medio de un software estadístico llamado STATGRAPHICS Plus 5.1 (versión 2002) con su manual correspondiente [24]. Este software es una potente herramienta que permite la aplicación práctica de los métodos estadísticos en diferentes campos de la ciencia como la ingeniería, matemáticas en general y la mayoría de áreas tecnológicas y de negocios donde se usan métodos cuantitativos.

3. RESULTADOS

3.1 Estudios preliminares

A continuación se analizan los resultados obtenidos en diferentes tipos de experimentos llevados a cabo en el *spin coater*. Lo primero cabe recordar que en el proceso *spin coating* hay dos etapas como antes se han mencionado: la etapa 1 de inyección conocida como *casting* de corta duración y más lenta, y la etapa 2 de distribución homogénea de muestra de larga duración y mayor velocidad. Como nomenclatura para los experimentos, se ha hecho uso de las siguientes abreviaciones: v_1 (velocidad de la etapa 1), v_2 (velocidad de la etapa 2), t_1 (tiempo de la etapa 1) y t_2 (tiempo de la etapa 2). Previamente, se han realizado pruebas preliminares (Ver el apartado 6.6 de los Anexos) para aprender a manejar el *spin coater* con soltura y se han determinado los parámetros óptimos de la etapa 1 ($v_1= 200$ rpm y $t_1= 5$ s) de *spin coater*, así como el volumen máximo de disolución a emplear (4 ml). Si no se indica lo contrario serán los valores utilizados. Después de los experimentos previos, se han realizados numerosas pruebas con distintas condiciones de *spin coating*, pero en este apartado nos centraremos en los casos representativos de manera que si se quiere consultar las tablas de datos y resultados de los experimentos, así como los experimentos que no se mencionan aquí, se puede ir al apartado 6.7 de los Anexos.

En los apartados siguientes se va a hacer también una comparación del método *spin coater* con el de *Casting*, la síntesis de membranas mixtas de polisulfona con ETS-10, caracterización con SEM y ensayos de permeación.

3.2. Síntesis de membranas poliméricas con *spin coater*

3.2.1. Influencia de la velocidad de giro en la etapa 2

En este caso se ha hecho un estudio de la dependencia del espesor y el peso con respecto a la variación del parámetro v_2 , manteniendo t_2 constante. Se han utilizado 4 ml de disolución de polisulfona en cloroformo con una concentración del 10% en peso. Se ha realizado el estudio para dos casos cuyo esquema se representa en la Figura 12. Las tablas de datos pueden consultarse en el apartado 6.7 de los Anexos para el caso correspondiente.

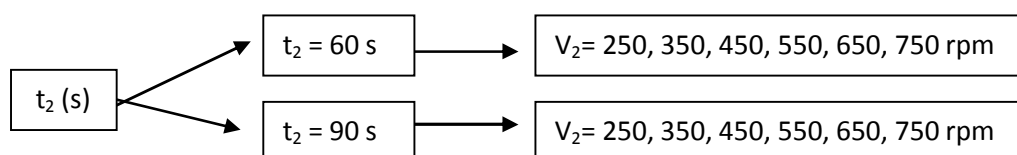


Figura 12. Experimentos del estudio de la influencias de v_2

La figura 13 muestra como varía el espesor en función de la velocidad. Se observa como para ambos tiempos estudiados el espesor de la membrana decrece con la velocidad siendo similar a lo obtenido en otros trabajos [25], ya que al aumentar la velocidad, el desprendimiento de muestra es mayor y hay mayor recubrimiento de toda la superficie. Para velocidades menores de 450 rpm los espesores que se obtienen son siempre mayores de 100 μm mientras que para velocidades mayores se obtienen siempre espesores menores de 30 μm . La desviación estándar (indicada en la figura 13 con las barras de error) no aparece afectada por la velocidad. La única diferencia es que la desviación de los valores experimentales es mayor para 90 s que para 60 s.

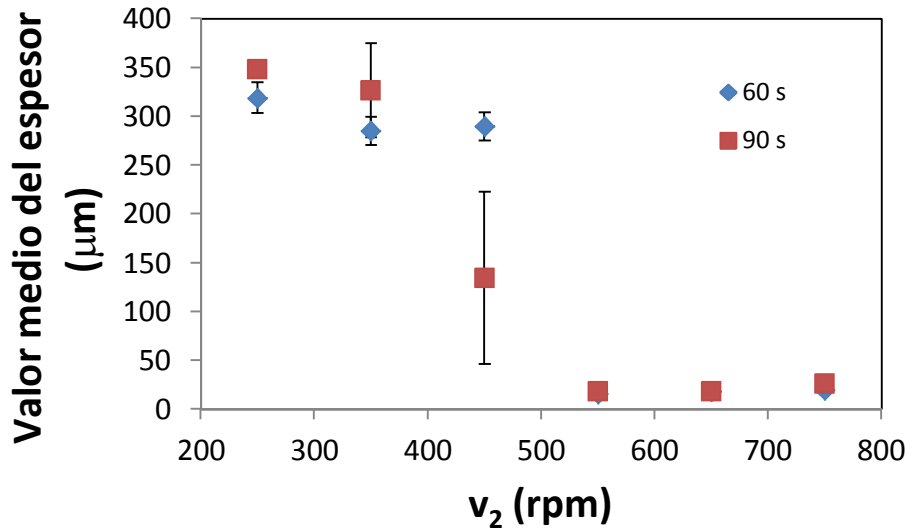


Figura 13. Media aritmética del espesor en función de la v_2 para t_2 de 60 y 90 s. Las barras de error hacen referencia a los valores de desviación estándar de espesor.

En cuanto al peso (Figura 14) se observa que al aumentar la velocidad, se reduce el peso debido a que en el aumento de velocidad, el desprendimiento de líquido es mayor, por consiguiente la cantidad de disolución en membrana es menor.

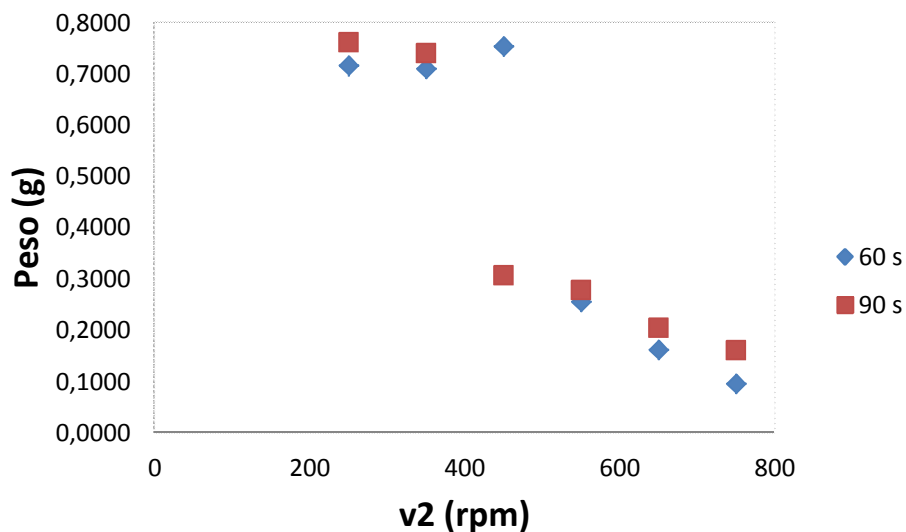


Figura 14. Pesos de membrana en función de la v_2 para t_2 de 60 y 90 s.

En resumen, durante esta serie de experimentos en los que se ha variado la velocidad manteniendo el tiempo constante en la etapa 2, los espesores obtenidos presentan valores comprendidos entre 100-350 μm para bajas velocidades y 10-30 μm para altas velocidades. Si los espesores son bastante altos, el flujo de gas será menor [1,2] y viceversa. Finalmente se va a probar a variar otros parámetros que pueden influir en los espesores como por el volumen y concentración de muestra con el objetivo de conseguir unos espesores con valores intermedios entre 40-70 μm .

3.2.2. Influencia del tiempo en la etapa 2

Se ha hecho un estudio de la dependencia del espesor y el peso con respecto a la variación de t_2 manteniendo v_2 constante. Se han utilizado 4 ml de disolución de polisulfona en cloroformo con una concentración del 10% en peso. Se ha realizado el experimento para 2 casos con distintas velocidades y con valores de tiempo comprendidos entre 1 y 3 minutos con intervalos de 30 segundos. Finalmente se ha hecho un caso para una velocidad baja a tiempos elevados comprendidos entre 3 y 6 minutos como se puede observar el esquema del proceso en la Figura 15.

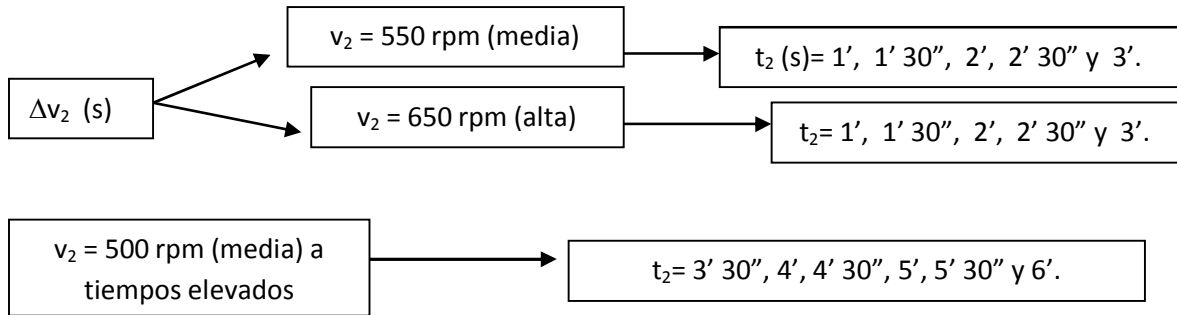


Figura 15. Experimentos del estudio de la influencias de t_2 .

En la figura 16 se puede observar que no hay una relación clara de los espesores con respecto a la variación de tiempo. En cuanto a la desviación estándar no hay una tendencia clara pero aquí cabe destacar la presencia de unos valores más elevados a velocidades altas entre 550 y 650 rpm. Si nos referimos a los pesos, no hay gran diferencia con respecto al tiempo.

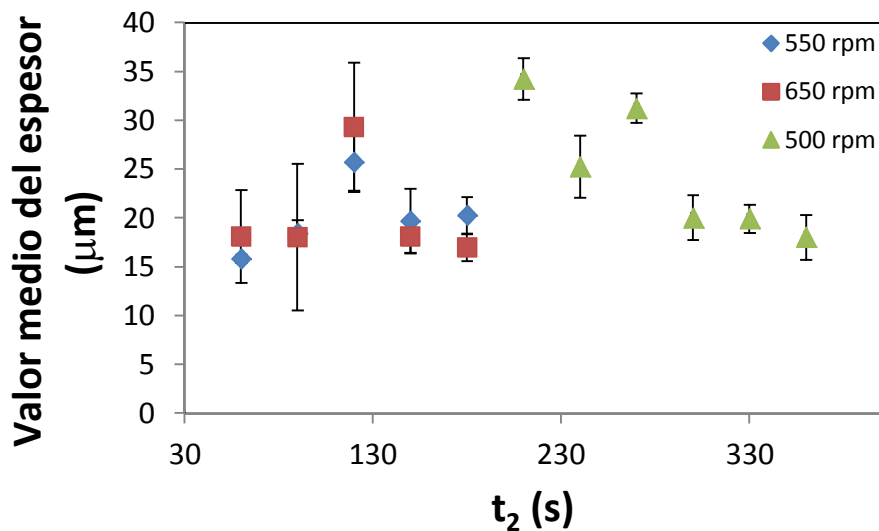


Figura 16. Media aritmética del espesor en función de la t_2 para v_2 de 500, 550 y 650 rpm. Las barras de error hacen referencia a los valores de desviación estándar de espesor.

3.2.3. Influencia del volumen de muestra

En este caso se ha hecho un estudio de la dependencia del espesor y el peso con respecto a la variación del volumen de disolución de polisulfona en cloroformo con una concentración del 10% en peso, manteniendo v_2 y t_2 constante como se observa en la Figura 17. Indicar que en los casos de 3 y 4 ml se ha hecho uso de placas Petri de vidrio de mayor tamaño como sustrato. En el apartado 6.7 de los Anexos se pueden consultar las tablas de datos y resultados de estos experimentos y de los restantes que se han hecho para este caso.

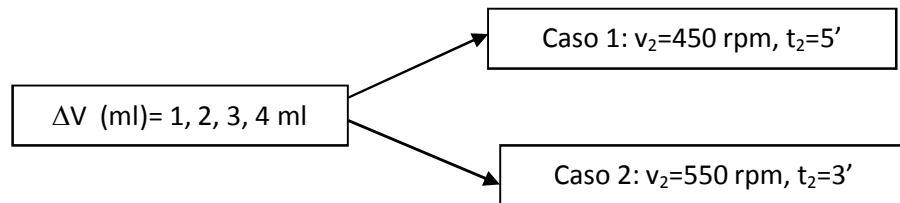


Figura 17. Experimentos del estudio de la influencias del volumen de muestra

En el caso de 550 rpm no se han medido los espesores en la membrana para el volumen de muestra de 1 ml debido a la gran presencia de espacios vacíos y que la membrana no se forma del todo. De forma general, al aumentar el volumen de muestra (Figura 18), el espesor aumenta desde el punto de vista de la media mientras que en la desviación estándar hay una ligera disminución. Los valores de los espesores están entre 10-20 μm lo que implica que a espesores bajos, los flujos de gas en el proceso de separación serán más elevados. En los valores de pesos (Figura 19), al reducir los volúmenes, los pesos se reducen lo cual es evidente. En los casos 3 y 4 ml al emplear placas Petri de gran tamaño, hay mayor distribución y se reduce la acumulación de disolución en los extremos.

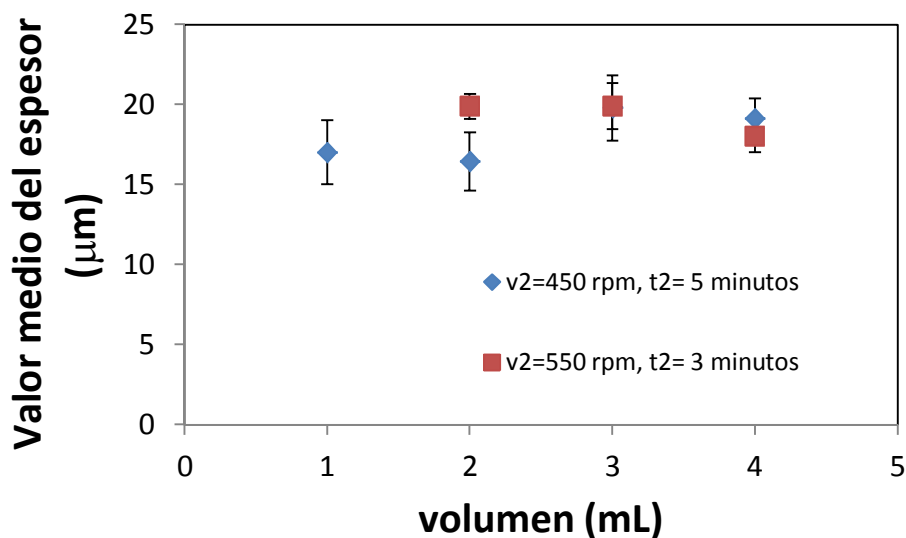


Figura 18. Media aritmética del espesor en función del volumen. Las barras de error hacen referencia a los valores de desviación estándar de espesor.

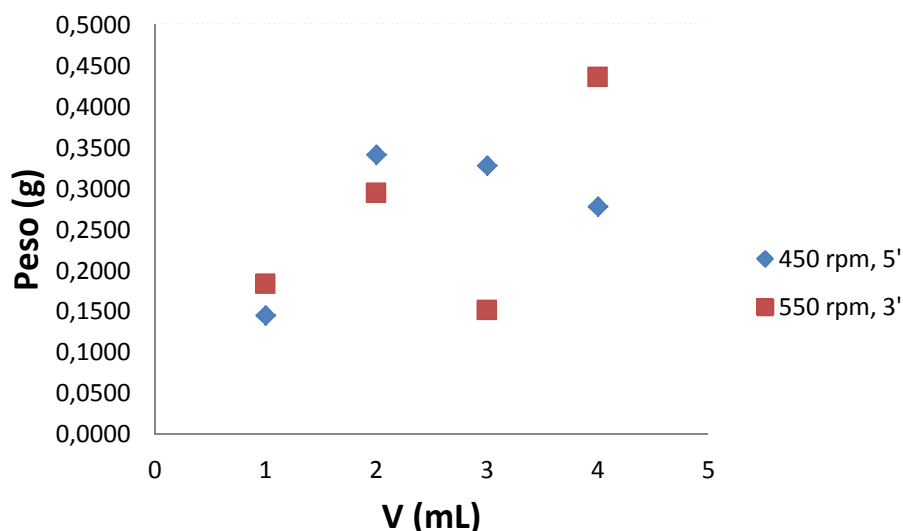


Figura 19. Pesos de membrana en función del volumen de muestra.

3.2.4. Influencia simultánea de v_2 y t_2

Se ha hecho en este caso un estudio de la dependencia del espesor (μm) y el peso (g) con respecto a la variación de los parámetros correspondientes a la etapa 2 v_2 y t_2 (Ver Figura 20) de manera simultánea. La disolución de polisulfona en cloroformo empleada en este caso presenta una concentración del 10% en peso.

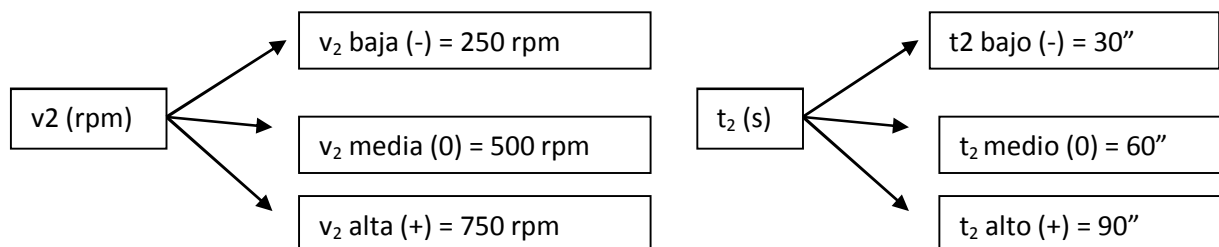


Figura 20: Esquema de los valores de la etapa 2 para velocidad (v_2) y tiempo (t_2).

En este caso se han sintetizado tres membranas para cada experimento, llegando a un total de 9 experimentos y 27 membranas. Las tablas de datos y resultados pueden consultarse en el apartado 6.7 de los Anexos para el caso correspondiente.

Para los espesores se calcula como se ha indicado en la sección experimental los valores de la media aritmética y desviación estándar, de manera que haciendo uso del software estadístico STATGRAPHICS, se obtienen los gráficos de superficie respuesta estimada tridimensional y contornos bidimensionales de la misma en las figuras 21 y 22 respectivamente. Se han obtenido unos gráficos de diseño de experimentos similares a los mencionados en los libros de estadística descriptiva aplicada al diseño y análisis de experimentos [26] y [27] referidos a la superficie de respuesta estimada conforme a los parámetros iniciales.

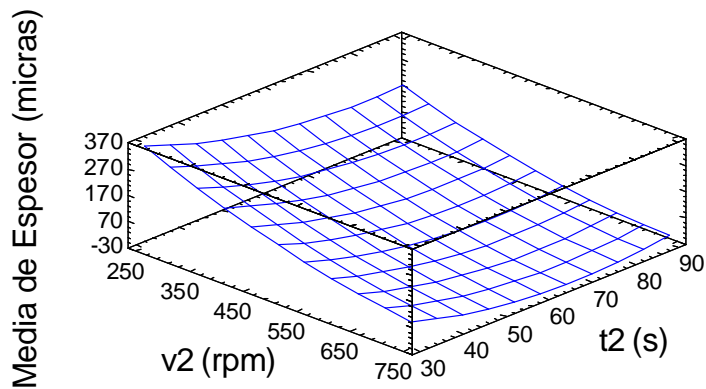


Figura 21. Gráfico tridimensional de superficie de respuesta estimada para la media aritmética.

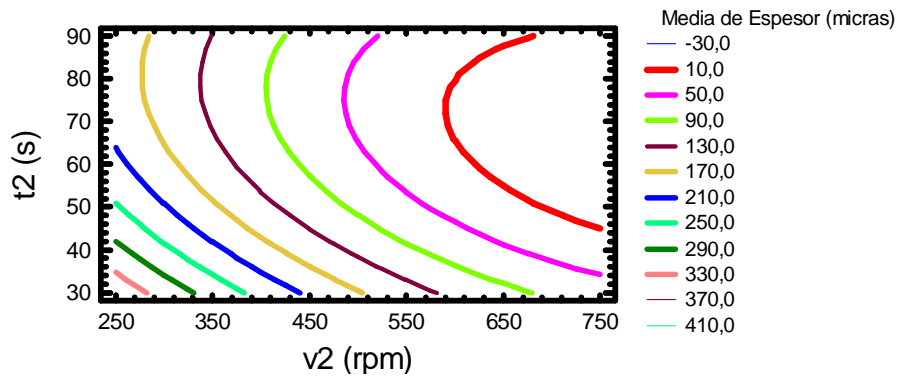


Figura 22. Gráfico de contornos bidimensionales de superficie de respuesta estimada para la media aritmética.

En la tabla 1 se puede observar los distintos valores de media aritmética y desviación estándar para las tres réplicas de cada experimento. Se comprueba que a tiempos y velocidades bajas, el espesor es más elevado, mientras que a tiempo y velocidades altas pasa lo contrario.

Factor		Combinación de tratamientos	Espesor de Membrana (Réplicas) (Valores de Media Aritmética ± Desviación estándar)		
v2	t2		I	II	III
-	-	v2 baja, t2 bajo	438±22	425±143	438±126
+	-	v2 alta, t2 bajo	19±5	32±11	16±1
-	+	v2 baja, t2 alto	298±30	310±15	290±35
+	+	v2 alta, t2 alto	22±4	15±1	26±7
0	-	v2 media, t2 bajo	171±12	171±16	240±47
0	+	v2 media, t2 alto	20±7	10±2	27±6
-	0	v2 baja, t2 medio	272±8	292±8	327±23
+	0	v2 alta, t2 medio	26±4	29±3	20±5
0	0	v2 media, t2 medio	21±4	23±7	19±5

Tabla 1. Valores de media aritmética y desviación estándar de espesor.

En los gráficos anteriores se puede observar que el espesor aumenta conforme se van reduciendo los dos parámetros de velocidad y tiempo de la etapa 2, de manera que a un tiempo y velocidad elevados, el espesor será muy reducido y al revés, si el tiempo y velocidad presentan valores muy bajos, el espesor será bastante elevado. También, el programa STATGRAPHICS ofrece la posibilidad de hallar las gráficas bidimensionales de interacción entre los dos parámetros v_2 y t_2 (Figura 23) donde se llega a los mismos razonamientos que en las representaciones anteriores.

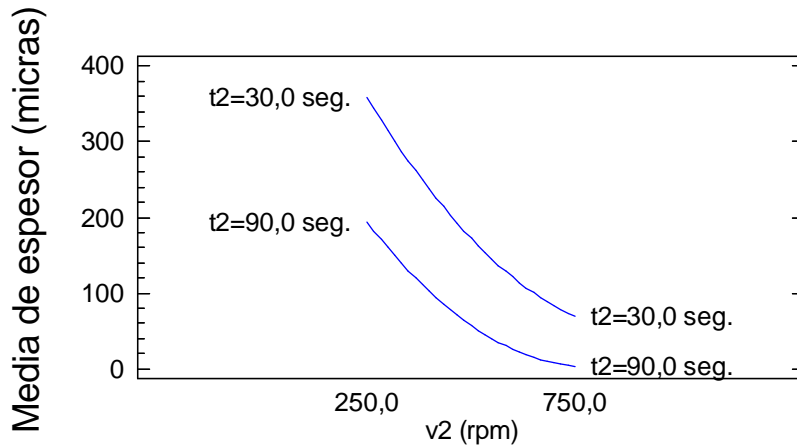


Figura 23. Gráfico de interacción de v_2 y t_2 para la media aritmética.

Para el caso de desviación estándar debido a los problemas de homogeneidad y distribución en el caso de membranas a tiempos y velocidades bajas-medias no se ha llegado a representar ya que la relación no es muy clara.

Para el caso de los pesos, se ha hecho una única medida y se han determinado los mismos gráficos con el software STATGRAPHICS (Ver Figura 24):

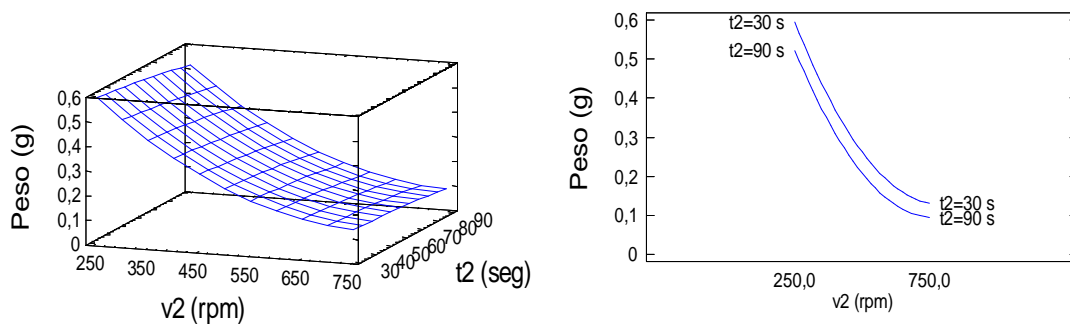


Figura 24. Gráfico tridimensional de superficie de respuesta (izda.) y de interacción de v_2 y t_2 (dcha.) para el peso de membrana.

A raíz de las gráficas anteriores, se puede observar que el peso aumenta al disminuir la velocidad en la etapa 2 (v_2) mientras que la relación del peso con el tiempo sería similar pero en menor grado, ya que el tiempo influye muy poco en la variación del peso.

En cuanto a la apariencia que presentan las membranas, en general aquellas que presentan velocidades bajas son bastante gruesas y las de velocidades altas son bastante finas. En ambos casos, hay una superficie bastante homogénea y se puede observar que a velocidades bajas hay un bajo desprendimiento del líquido durante el proceso de centrifugación de manera que los bordes suelen ser más gruesos mientras que a velocidades altas pasa lo contrario. (Figura 25).

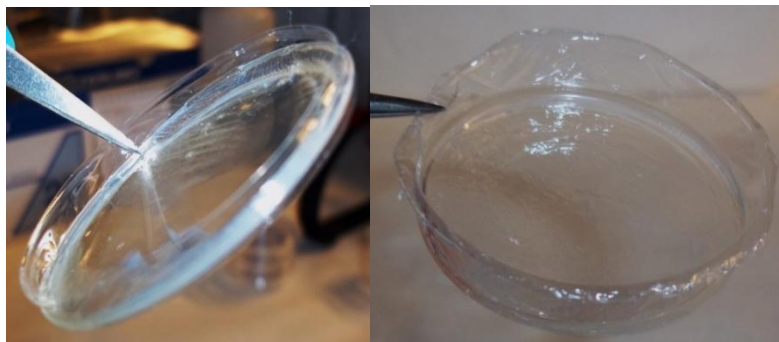


Figura 25. Membranas sintetizadas a velocidades bajas (izda.) y a velocidades altas (dcha.).

Tomando un valor de velocidad media, si nos referimos a los tiempos, se puede observar que a tiempos bajos la distribución es bastante heterogénea con grandes diferencia de espesores mientras que a tiempos altos hay mayor homogeneidad en la distribución (Figura 26).

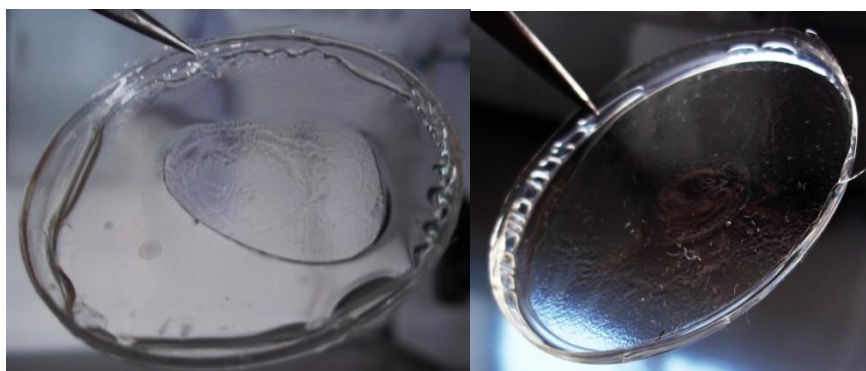


Figura 26: Membranas sintetizadas a tiempos bajos (izda.) y a tiempos altos (dcha.), tomando una velocidad media.

También se ha llevado a cabo una serie de experimentos en los que se combinan los tres casos, la influencia del volumen de muestra, de t_2 y de v_2 , como se indica en la figura 27. Estos resultados se comentan a continuación sin mostrar ninguna gráfica, y los datos y resultados numéricos pueden verse en el apartado 6.7 de los Anexos.

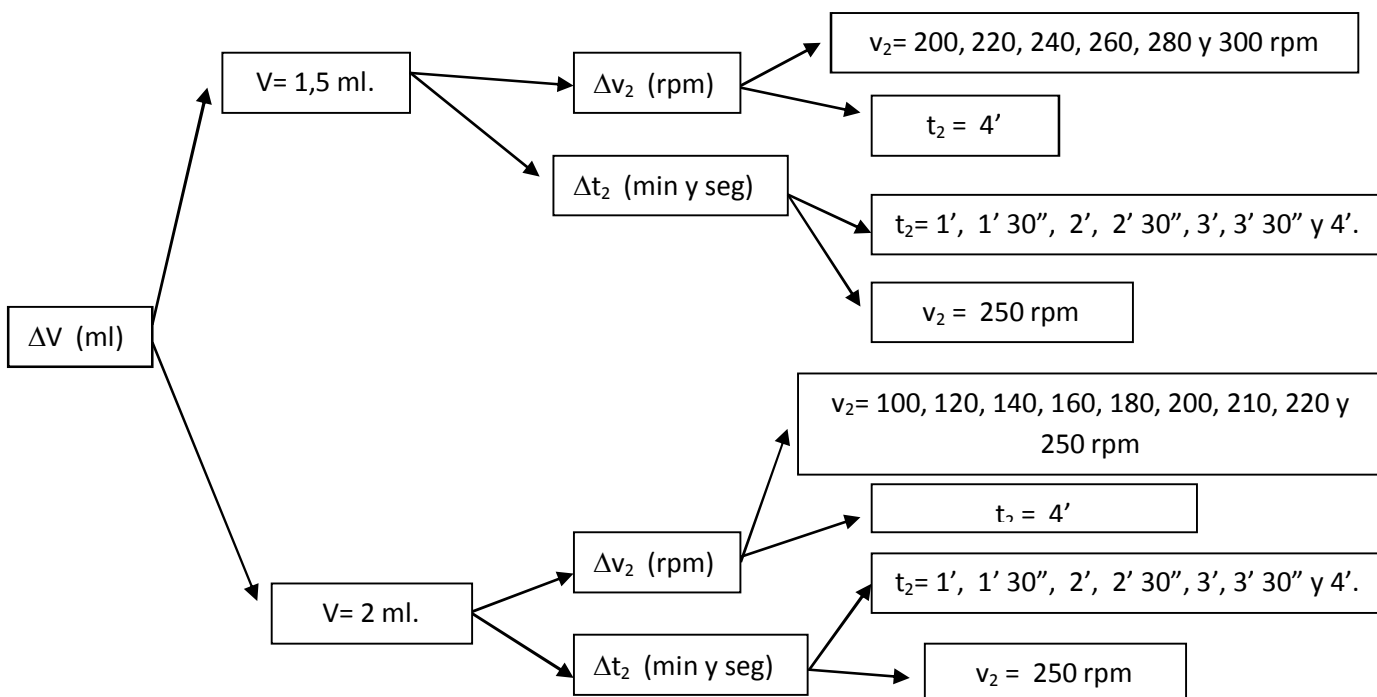


Figura 27. Esquema del proceso de combinación de los casos anteriores.

En el caso de variación de velocidad y $t_2=4\phi$ se puede observar que al aumentar la velocidad a un volumen reducido y un tiempo alto el espesor se va reduciendo ligeramente hasta permanecer en un intervalo en torno a 10-20 μm . En cuanto al peso se mantiene de forma aproximada en un rango entre 0,20 y 0,26 g con una ligera disminución al principio.

En el caso de variación de tiempo y $v_2=250$ rpm se puede observar una disminución brusca de espesor al principio hasta un valor constante entorno a un orden de magnitud de 20 μm . En cuanto al peso no hay una relación muy clara pero si cabe destacar un valor máximo en torno a 90 segundos. En el caso de variación de velocidad y $t_2=4\phi$ se puede observar que al aumentar la velocidad a un volumen reducido y un tiempo alto, el espesor se va reduciendo ligeramente hasta permanecer en un intervalo en torno a 20-30 μm , con un punto de inflexión en torno a 180 rpm. En cuanto al peso se mantiene de forma aproximada en un rango entre 0,34 y 0,39 g con una ligera disminución al principio, lo cual constituye un ligero incremento en las cantidades con respecto a 1,5 ml. En el caso de variación de tiempo y $v_2=250$ rpm se puede observar una disminución brusca de espesor al principio hasta un valor constante en torno a un orden de magnitud de 20-30 μm a partir de 210 segundos. En cuanto al peso no hay una relación muy clara pero si cabe destacar un valor máximo en torno a 90 segundos, con un ligero incremento en las cantidades con respecto a 1,5 ml.

3.2.5. Influencia de la concentración de polisulfona en la muestra

En este caso se ha probado a variar la concentración de polisulfona en cloroformo para valores de 12,5%, 15% y 17% variando v_2 , t_2 y volumen con distintas posibilidades. Para disoluciones del 20% y superiores a este valor, la viscosidad es tan elevada debido a la mayor concentración de polímero en cloroformo, lo cual dificulta los problemas de agitación y tratamiento de la disolución. Se ha trabajado en todo momento con placas Petri pequeñas. Se ha seguido el esquema de proceso representado en la Figura 28.

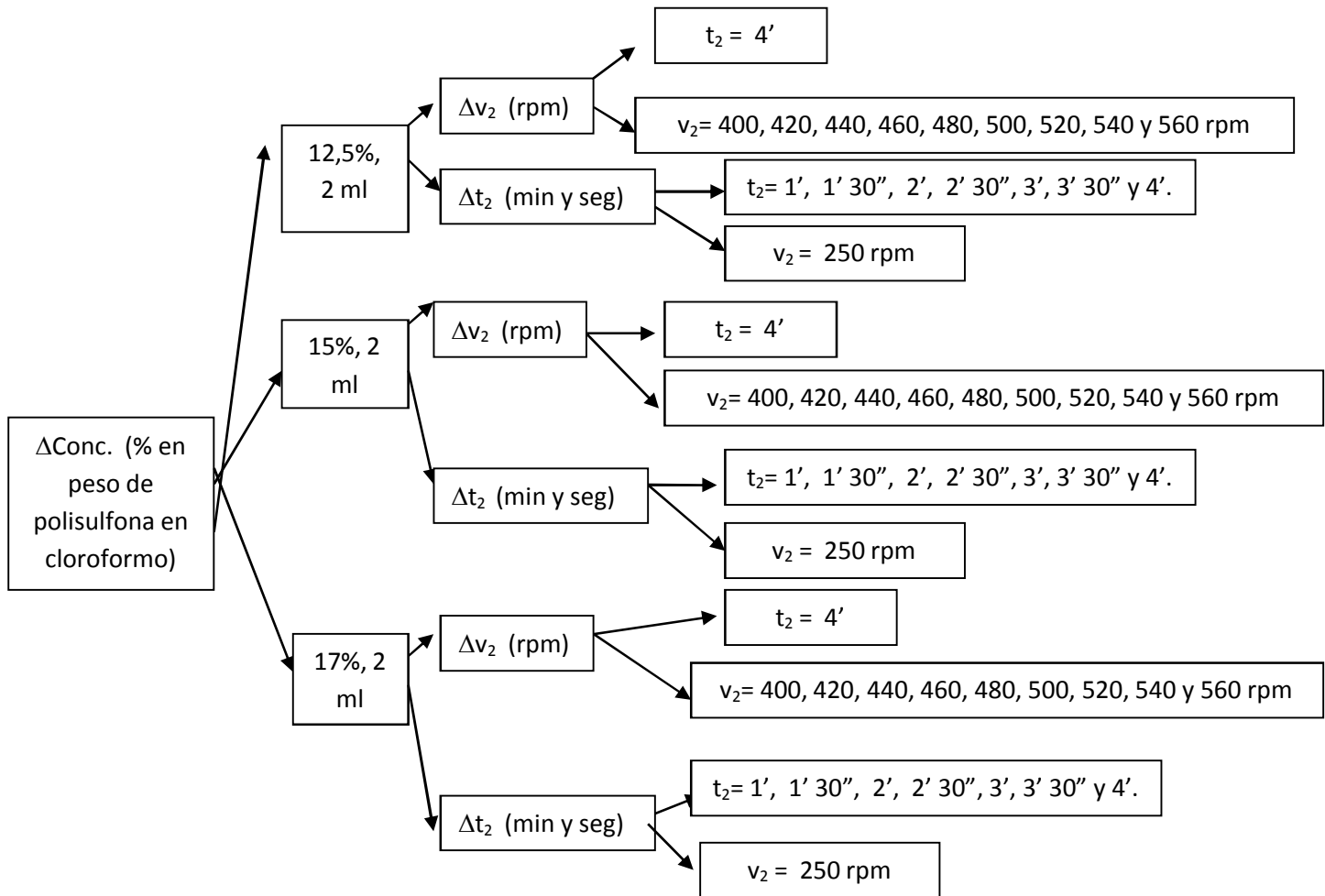


Figura 28: Esquema del proceso del estudio de la influencia de la concentración en la muestra.

Los resultados se muestran en la figura 29 y 30 para el caso de la influencia de v_2 y t_2 respectivamente.

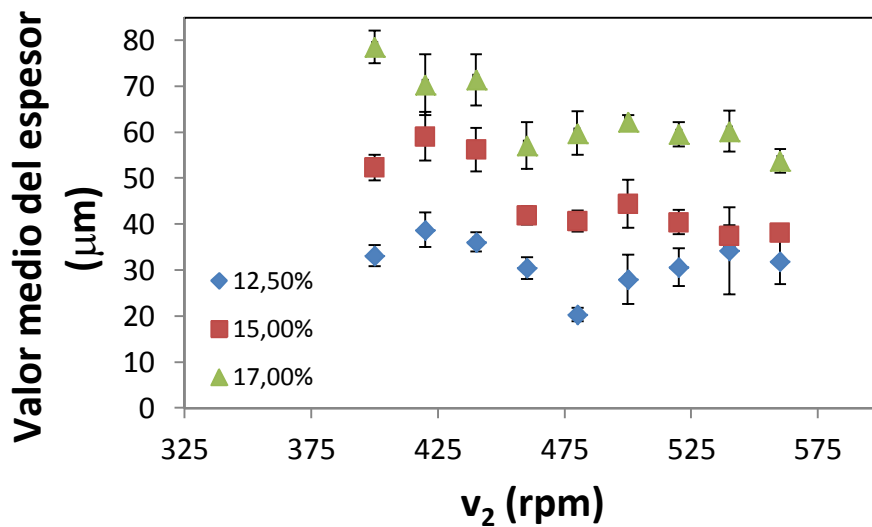


Figura 29. Gráfica de la media de espesor frente a la velocidad, a unas condiciones de $t_2=4\phi$ y $V=2$ ml.

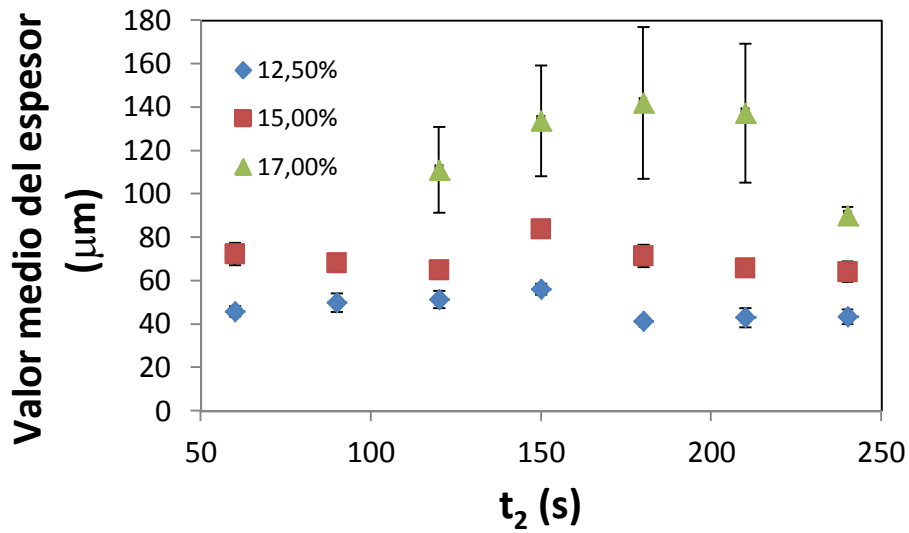


Figura 30. Gráfico de media de espesor frente a al tiempo, a unas condiciones de $v_2=250$ rpm y $V= 2$ ml.

Para este caso de concentración de 12,5% en peso de polisulfona en cloroformo (Figura 29), los espesores se mantienen en unos valores de orden de magnitud $40 \mu\text{m}$, superiores al caso de 10% con orden de magnitud entre 10 y $20 \mu\text{m}$. Las distribuciones son uniformes en forma de corona circular (Figura 31) con los bordes muy gruesos y los pesos se mantienen uniformes entre 0,45 y 0,50 g.

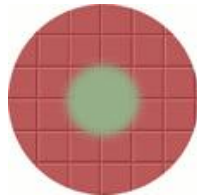


Figura 31. Superficie de corona circular [15].

Para este caso de concentración de 15% en peso de polisulfona en cloroformo (Figura 29), los espesores se mantienen en unos valores de orden de magnitud entre $40\text{-}60 \mu\text{m}$, superiores al caso de 12,5% y 10%. Las distribuciones son uniformes con presencia de algunas burbujas pequeñas (Figura 32) y los pesos se mantienen uniformes entre 0,45 y 0,50 g.

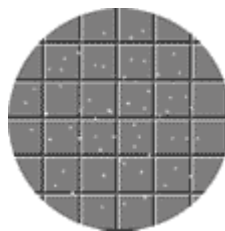


Figura 32. Superficie con pequeñas burbujas de aire [15]

Para este caso de concentración de 17% en peso de polisulfona en cloroformo (Figura 29), los espesores se mantienen en unos valores de orden de magnitud entre 50-80 μm , superiores al caso de 12,5% y 10% y parecidos al caso de 15%. Las distribuciones salen bastante heterogéneas con presencia de algunas burbujas de mayor tamaño y marcas rayadas que desembocan en el centro (Figura 33). Los pesos se mantienen uniformes entre 0,52 y 0,67 g con pequeñas variaciones.

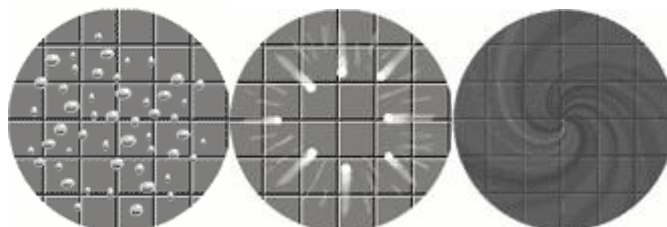


Figura 33. Superficies con grandes burbujas (izda.), rayas centrales (centro) y en forma de espiral (dcha.) [15].

Para este caso de concentración de 12,5% en peso de polisulfona en cloroformo (Figura 30), los espesores se mantienen en unos valores de orden de magnitud entre 20 y 40 μm , con una disminución con respecto al caso de variación de tiempo en 12,5% y superiores al caso de 10% con orden de magnitud entre 10 y 20 μm . Las distribuciones son uniformes, con los bordes menos gruesos y los pesos se mantienen uniformes entre 0,30 y 0,47 g, un rango inferior al caso anterior.

Para este caso de concentración de 15% en peso de polisulfona en cloroformo (Figura 30), los espesores se mantienen en unos valores de orden de magnitud entre 50-80 μm , superiores al caso de 12,5% y 10% así como ligeramente superiores al caso anterior. Las distribuciones son uniformes con presencia de algunas burbujas pequeñas (Figura 32) y los pesos se mantienen uniformes entre 0,60 y 0,61 g con pequeñas variaciones.

Para el caso de concentración de 17% en peso de polisulfona en cloroformo (Figura 30), los espesores se mantienen en unos valores de orden de magnitud entre 90-100 μm , superiores al caso anterior. Las distribuciones salen muy heterogéneas con gran presencia de burbujas y marcas laterales (Figura 33). Los pesos son uniformes y comprendidos entre 0,64 y 0,70 g.

A raíz de las distintas concentraciones empleadas, podemos establecer la relación del espesor (media aritmética y desviación estándar) y peso para dos casos, uno con variación de velocidad y otro con variación de tiempo. Con estas figuras se podrá a priori estimar el valor del espesor para unas condiciones dadas.

a) Concentraciones y v_2 (t_2 constante)

Se han realizado los siguientes diagramas de superficie de respuesta con el software STATGRAPHICS en las figuras de la 34 y 35.

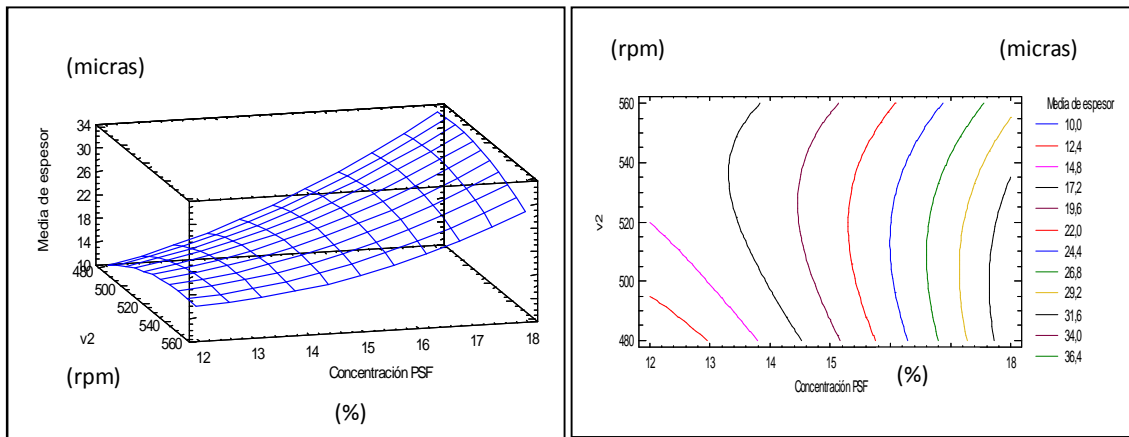


Figura 34. Gráficos tridimensionales de superficie de respuesta estimada (izda.) y de contornos bidimensionales de superficie de respuesta estimada para la media aritmética (dcha.)

En la figura 34 se puede observar que al aumentar la concentración de polisulfona en cloroformo, el espesor desde el punto de vista de la media aritmética va aumentando, mientras que para el caso de la desviación estándar no hay una relación clara, por eso no se representa. También se puede observar que al aumentar la velocidad de la etapa 2, v_2 , a bajas concentraciones, la media de espesor es menor y a altas concentraciones es más elevada. La dependencia del espesor de la película de polímero respecto a la concentración de disolución presenta una forma similar a la mostrada en la figura 6 del artículo [3] del proceso *spin coating*, donde se observa que al aumentar la concentración, el espesor aumenta, y donde pueden darse diferentes regímenes cuantificados en unas ecuaciones demostradas en dicho artículo. En cuanto a los pesos, la concentración influye muy poco en la variación de los mismos y no vienen representados.

b) Concentraciones y t_2 (v_2 constante)

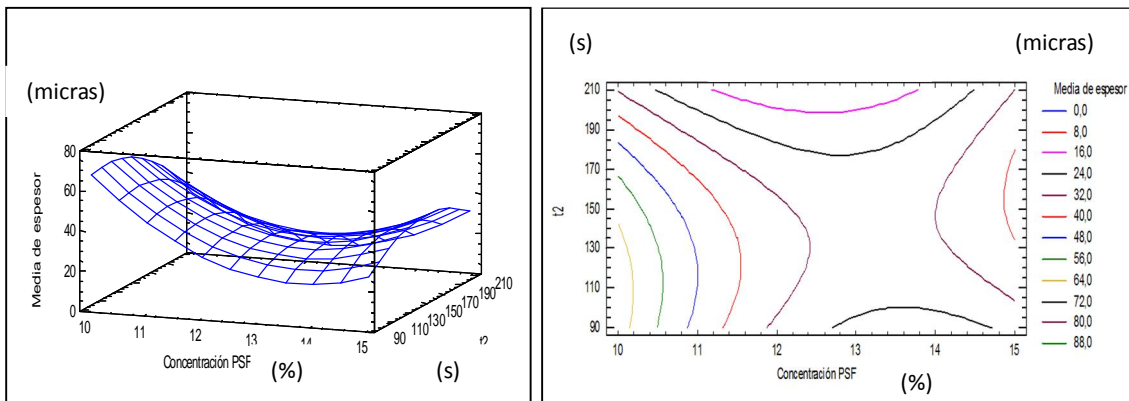


Figura 35. Gráficos tridimensionales de superficie de respuesta estimada (izda.) y de contornos bidimensionales de superficie de respuesta estimada para la media aritmética (dcha.)

En la figura 35 se puede observar que no hay una relación muy clara del espesor respecto a la concentración y tiempo. Lo que si puede observar en la figura 35 en la gráfica tridimensional, es que si la concentración presenta un valor bajo (10%), a tiempos bajos el espesor es más elevado. En cuanto a los pesos hay poca influencia respecto al tiempo y la concentración, por eso no se representan las gráficas.

3.3. Método *Casting*

Se han realizado ensayos de variación de volumen de disolución con distintas concentraciones de polisulfona en cloroformo con el método *Casting* (En el apartado 6.8 de los Anexos se puede consultar los datos y resultados numéricos). De forma general, con el método *Casting* se obtienen membranas con unos espesores elevados con órdenes de magnitud entre 100 y 500 μm para los cuatro casos (Figura 36), con excepción del caso de $V=1$ ml en 10% donde el espesor ronda entre 60 y 70 μm . Aquí se puede observar una similitud con el *spin coater*, que al aumentar el volumen en una misma concentración, el espesor aumenta mientras que al aumentar la concentración el espesor también aumenta de forma gradual.

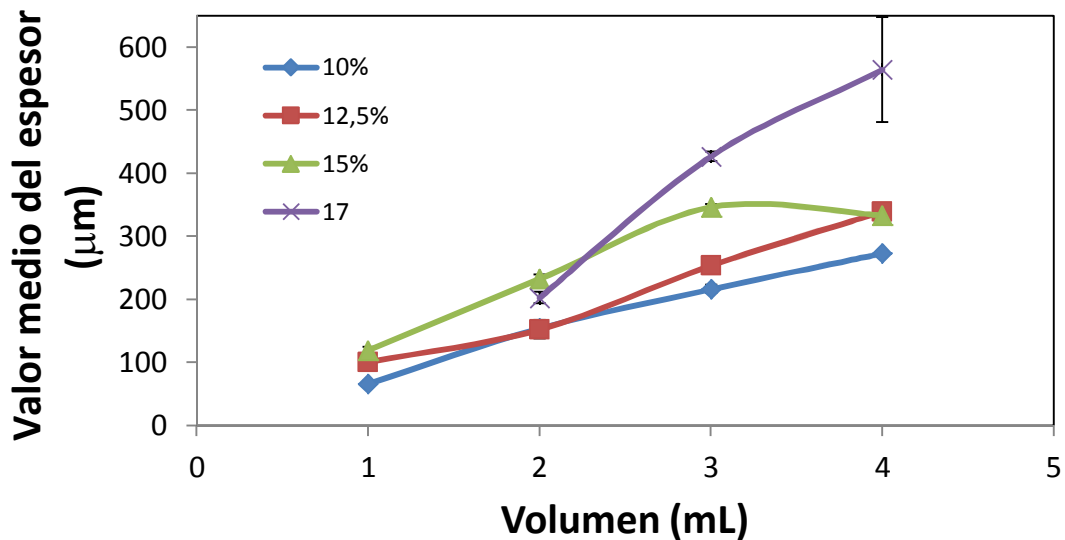


Figura 36. Media aritmética del espesor en función del volumen de disolución para diferentes concentraciones de polímero en membranas preparadas por el método de *Casting*.

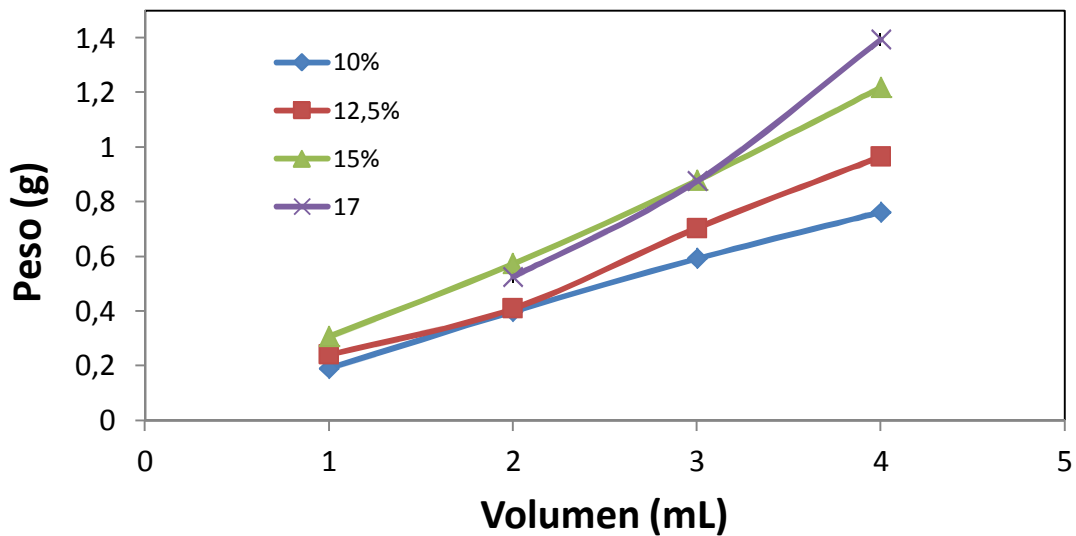


Figura 37. Medidas de peso en función del volumen de disolución para diferentes concentraciones de polímero en membranas preparadas por el método de *Casting*.

Los pesos (Figura 37) siguen la misma tendencia que en el *spin coater*, de manera que si el volumen aumenta a concentración constante, van aumentando, y si la concentración sube, los pesos también. Respecto a la apariencia que presentan las membranas, hay espacios vacíos en el caso de 1 ml debido a la insuficiencia de cantidad de muestra como ya ocurrió en el *Spin Coater*. En general presentan una superficie muy homogénea con algunas burbujas pero con ausencia de marcas o impurezas.

Si algo se puede destacar en el método *spin coater* en comparación el de moldeado, es que se puede obtener unos espesores de tamaños variables con amplios intervalos entre 10 y 500 μm , y se puede variar distintos parámetros que influyen en los mismos como la velocidad y el tiempo. También se puede obtener películas más delgadas y homogéneas, así como un amplio control del proceso de síntesis.

3.4. Resultados de síntesis de membranas mixtas con *spin coater*

Después de haber llevado a cabo la síntesis de membranas poliméricas con la disolución de polisulfona en cloroformo, se procede a la preparación de membranas mixtas de polisulfona-ETS-10 en cloroformo en *spin coater* para el caso de un porcentaje del 8% en peso de ETS-10 en polisulfona. Se han realizado dos casos, uno de variación de tiempo y otro de variación de velocidad para un volumen de 2 ml de disolución y haciendo uso de placas Petri de vidrio como sustrato. En la Figura 38 se muestra el esquema del proceso de preparación de membranas mixtas con la tecnología *spin coater*.

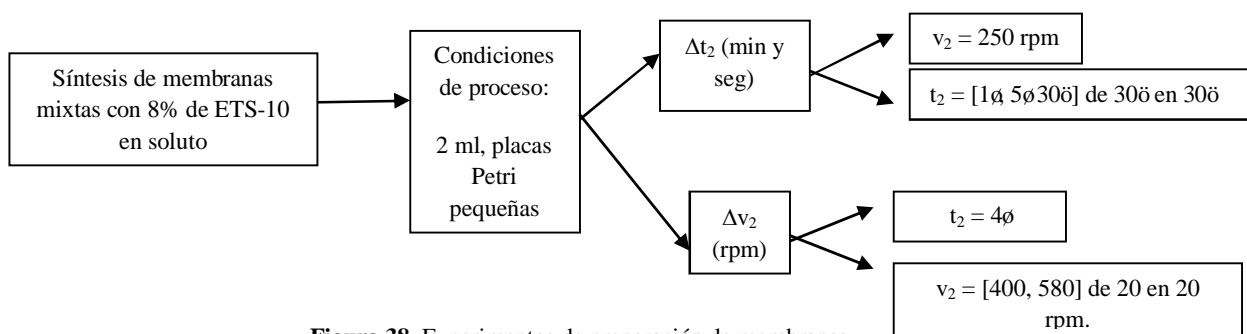


Figura 38. Experimentos de preparación de membranas

3.4.1. Influencia del tiempo en la etapa 2 (t_2)

Para este caso, se ha mantenido una velocidad constante de 250 rpm y se ha variado el tiempo entre 1 minuto y 5 minutos y medio cada 30 segundos. Se ha realizado el estudio para una cantidad de 0,5217 g de ETS-10 (8% de peso en el polímero y 1,2% en disolución, en total un 15% en peso de soluto en disolución), con un volumen de inyección de 2 ml. También se ha realizado un caso para 1,3 g de ETS-10, es decir, una mayor cantidad del mismo (consultar en el apartado 6.9 de los Anexos los datos). Cabe recordar que el 8% de ETS-10 en soluto se escoge porque a raíz de membranas preparadas por el grupo CREG, se ha comprobado que este porcentaje de material inorgánico da un óptimo de selectividad-permeación para varios materiales inorgánicos [9, 10, 29 y 30].

Como se puede observar en la Figura 39, para el caso de 0,5217 g el espesor aumenta ligeramente con el tiempo y los espesores tienden a ser ligeramente más altos en comparación con las membranas poliméricas en unas condiciones similares. Para el caso de 1,3 g la tendencia con el tiempo no es uniforme y las desviaciones estándar son altas por lo que parece que la cantidad de material inorgánico es un parámetro importante para obtener membranas reproducibles. Respecto al peso, los valores se mantienen uniformes entre 0,51 y 0,67 g,

prácticamente ocurre casi lo mismo que para membranas poliméricas, hay poca influencia de t_2 en el peso.

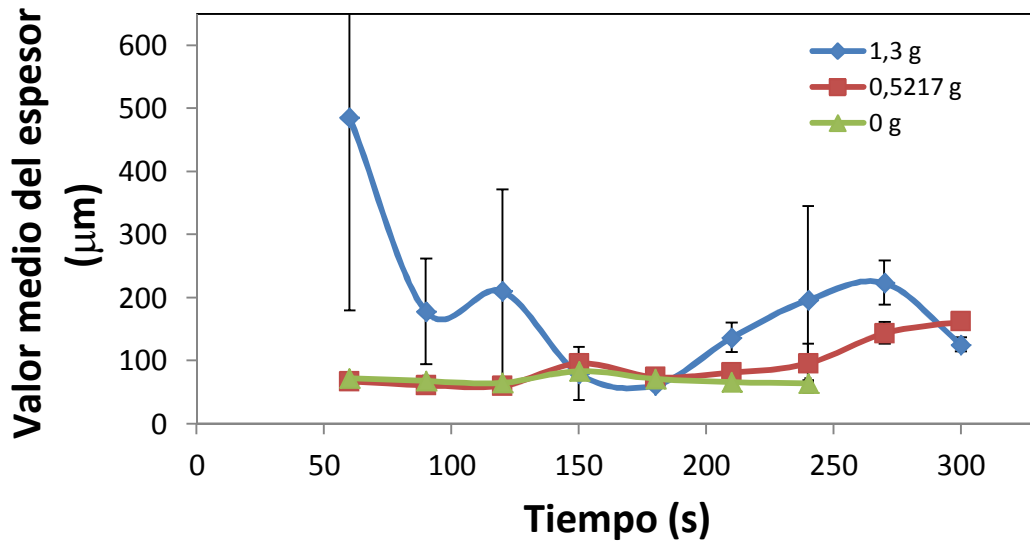


Figura 39. Media aritmética del espesor en función del tiempo para diferentes cantidades de ETS-10. Las barras de errores hacen referencia a la desviación estándar de espesor.

En la figura 40 se puede ver imágenes correspondientes a las membranas mixtas sintetizadas en el caso de 0,5217 g. Se puede observar que en los casos de tiempos bajos ((a), (b) y (c)) las membranas presentan una forma de corona circular, con presencia de muy pequeñas burbujas y en estos casos no hay presencia de pequeñas partículas de ETS-10 adheridas a la superficie. En los casos (d), (e), (i) y (j) hay presencia clara de aglomerados partículas de ETS-10 que pueden generar dificultades en la medida de espesores así como en la separación de gases.

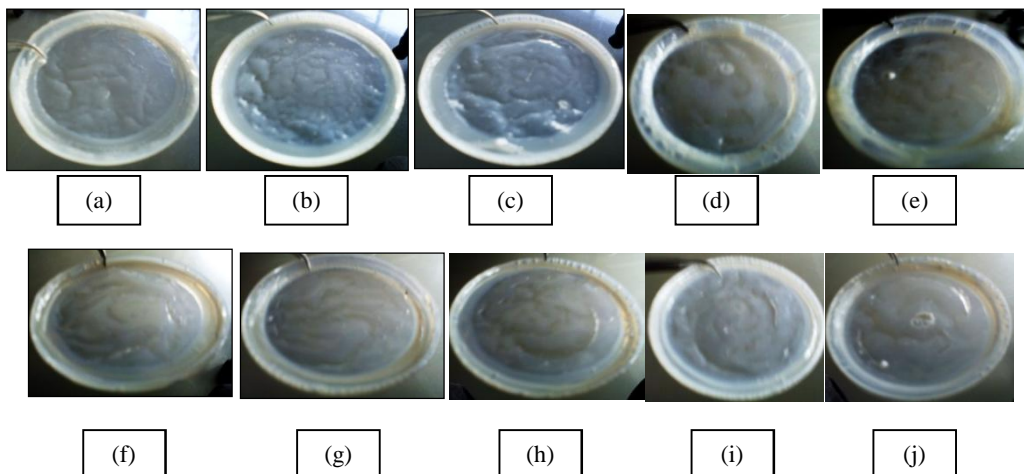


Figura 40. Imágenes de los distintos casos de membranas mixtas a velocidad constante de 250 rpm, $V=2$ ml y tiempos diferentes para una cantidad de 0,5217 g de ETS-10: a) 90 s (b), 120 s (c), 150 s (d), 180 s (e), 210 s (f), 240 s (g), 270 s (h), 300 s (i) y 330 s (j).

3.4.2. Influencia de la velocidad de giro en la etapa 2 (v_2)

Para este caso, se ha mantenido un tiempo en la etapa 2 constante de 4 minutos y se ha variado la velocidad entre 400 y 580 rpm de 20 en 20 rpm. Se ha realizado el caso para una cantidad de 0,5217 g de ETS-10 (8% de peso en soluto y 1,2% en disolución). Se puede consultar en el apartado 6.9 de los Anexos los datos de este caso.

Como se puede observar en la figura 41, el espesor se mantiene en unos valores con órdenes de magnitud comprendidos entre 40-80 μm respecto a la velocidad y los espesores tienden a ser más altos en comparación con las membranas poliméricas en unas condiciones similares. Los valores de desviación estándar son más elevados que para las membranas poliméricas. Respecto al peso, los valores se mantienen uniformes entre 0,45 y 0,57 g, hay una variación mínima.

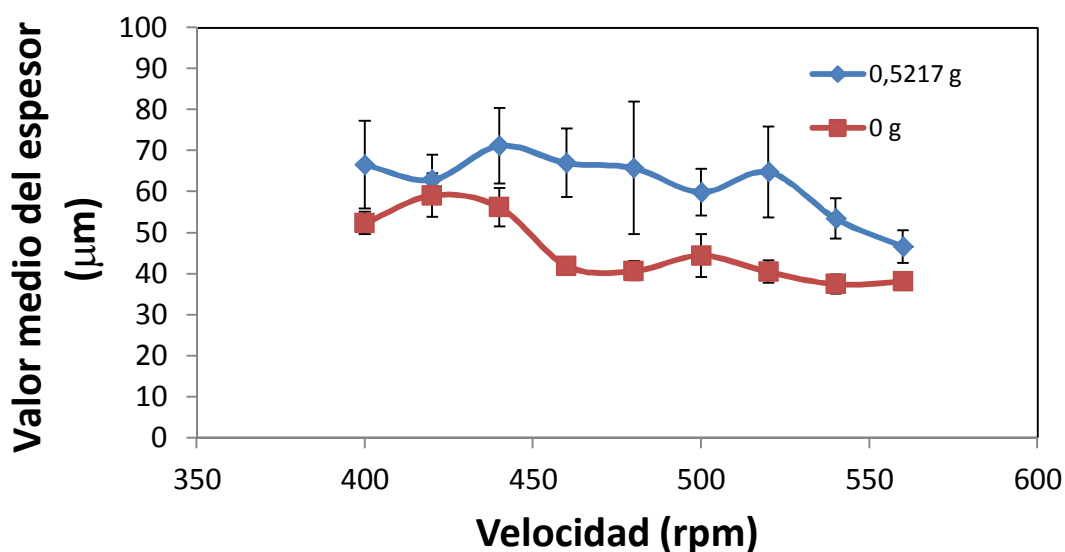


Figura 41. Media aritmética del espesor en función de la velocidad para diferentes cantidades de ETS-10. Las barras de errores hacen referencia a la desviación estándar de espesor.

Se representa en la figura 42 las imágenes correspondientes a las membranas mixtas sintetizadas en este caso. Se puede observar que las membranas obtenidas presentan una superficie bastante uniforme en comparación con el caso de variación de tiempo y que se había hecho con velocidades menores. También hay presencia de pequeñas partículas de ETS-10 adheridas a la superficie como en los casos (h) y (j). También hay presencia de pequeñas burbujas de aire en la distribución superficial y los bordes son menos gruesos, prácticamente no hay presencia de corona circular.

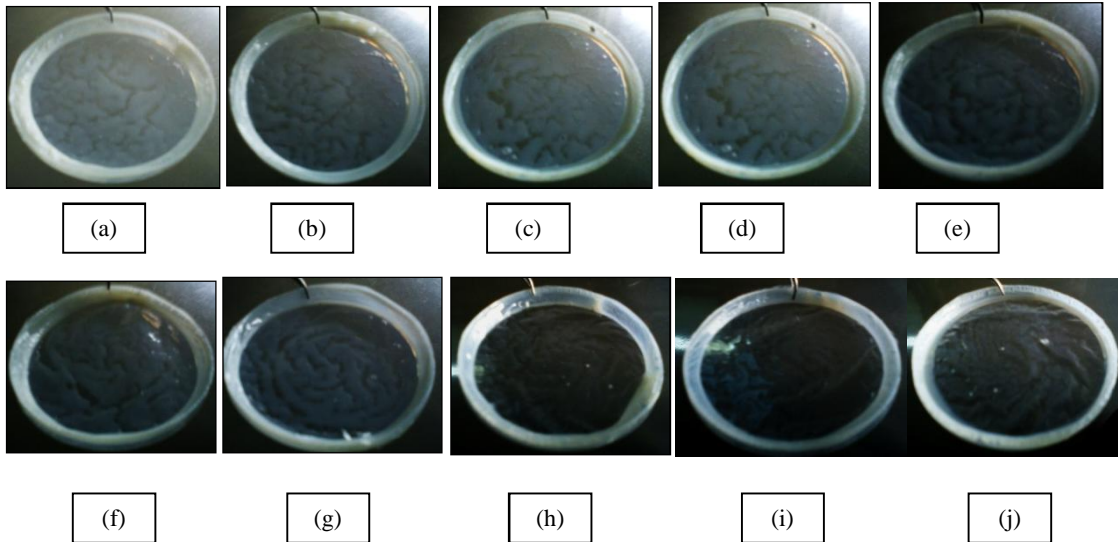


Figura 42. Imágenes de los distintos casos de membranas mixtas a tiempo constante de 4h V= 2 ml y velocidades diferentes para una cantidad de 0,5217 g de ETS-10: 400 (a), 420 (b), 440 (c), 460 (d), 480 (e), 500 (f), 520 (g), 540 (h), 560 (i) y 580 rpm (j)

3.5. Caracterización de membranas mixtas con SEM

Mediante microscopía electrónica de barrido se examinaron los cortes transversales de dos membranas mixtas de polisulfona-ETS-10 con un 8% en peso de carga inorgánica respecto del 10% total en peso de soluto (polímero + ETS-10), en cloroformo obtenidas a 250 rpm de velocidad de giro en la etapa 2, con 2 ml de dispersión polímero-ETS-10, y variando el tiempo de giro de la etapa 2: 60 s y 90 s, respectivamente. En la figura 43 se presentan varias imágenes tomadas a lo largo de una sección transversal de la membrana preparada en 60 s, donde se puede observar la presencia de aglomeraciones de partículas. A simple vista en la superficie también se observaron estas aglomeraciones. Se midió el espesor a lo largo de la muestra, obteniendo una amplia dispersión con valores entre 41 y 3 μm , conforme se aproxima al centro, el espesor se va reduciendo (a y b), algo que ya ocurría en los análisis anteriores al medir el espesor con el micrómetro digital.

Por último en la imagen (c) se observa la geometría que presentan las partículas de ETS-10 como dos pirámides truncadas, así como el buen contacto que presentan las partículas de titanosilicato ETS-10 con la matriz polimérica. El tamaño de partícula es aproximadamente de 400 nm [31].

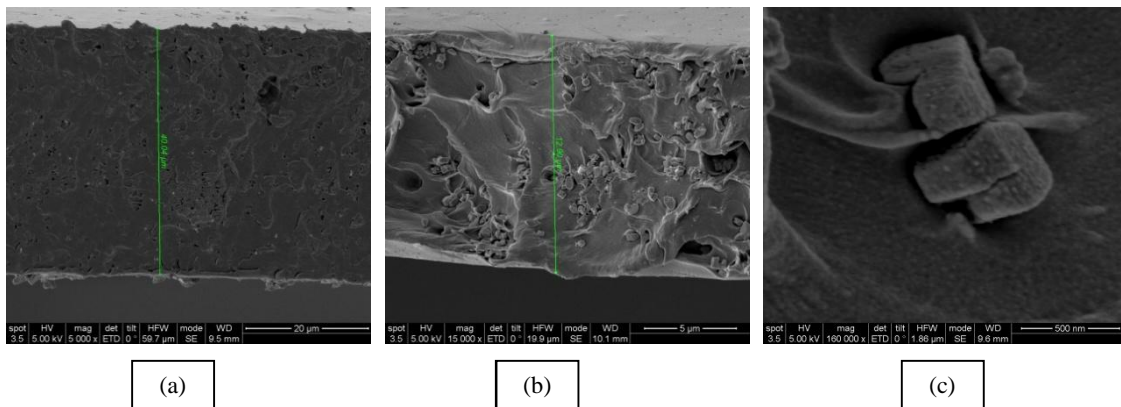


Figura 43. Imágenes tomadas con SEM para membranas mixtas con las condiciones del caso: (1) $t_2=1h$ $v_2=250$ rpm, V=2 ml. En la imagen (a) la escala es de 20 μm , la (b) 5 μm y la (c) 500 μm .

En la figura 44 para la membrana que ha girado durante 90 s, se puede observar que en el corte transversal las partículas se encuentran mucho dispersas, habiendo menos aglomeraciones. El espesor también se mantiene más uniforme, de $37,05 \pm 1,6 \mu\text{m}$. Se puede concluir lo mismo que se había visto en los análisis anteriores: al aumentar el tiempo en la etapa 2, hay mayor homogeneidad en la medida de espesores y apariencia de las membranas. También se han tomado más fotografías con microscopía electrónica de barrido SEM para los casos (1) y (2) que pueden consultarse en el apartado 6.10 de los Anexos.

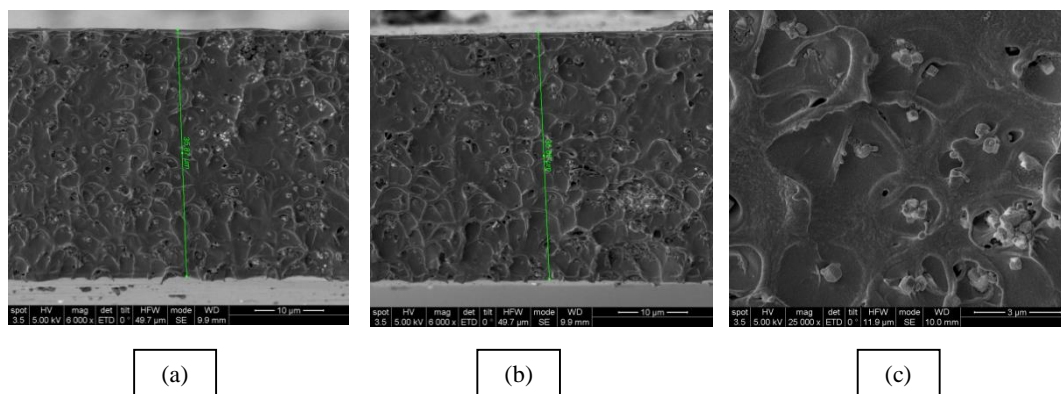


Figura 44. Imágenes tomadas con SEM para membranas mixtas con las condiciones del caso: (2) $t_2=1\phi 30\phi$, $v_2=250$ rpm, $V=2$ ml. En las imágenes (a) y (b) la escala es de $10 \mu\text{m}$ y en el (c) de $3 \mu\text{m}$.

3.6. Estudio de permeaciones en separación de gases

El comportamiento en separación de una mezcla equimolar de O_2/N_2 ha sido comprobado para la membrana mixta polisulfona/ETS-10 con un 8% de carga inorgánica, sintetizada en el *Spin Coater* en las mejores condiciones ($V=2$ ml, $v_2=250$ rpm y $t_2=3,5$ min). Los resultados de esta caracterización se muestran en la tabla 2, comparados con otra membrana de polisulfona preparada por el método tradicional denominado *solution casting*. La permeabilidad se presenta en Barrer ($1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm}/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$) y la selectividad como el cociente de la permeabilidad de los dos gases de la mezcla binaria de alimentación.

Se observa que la selectividad es ligeramente superior a la membrana de polisulfona pura al añadir el efecto de tamizado molecular del titanosilicato ETS-10, siendo la permeabilidad del mismo orden.

En cualquier caso, estos resultados son preliminares y reflejan el potencial de esta técnica en la preparación tanto de membranas mixtas como poliméricas con un espesor uniforme de una manera más automatizada.

Membrana	P(O₂) (Barrer)	P(N₂) (Barrer)	Selectividad (O₂/N₂)
Polisulfona en cloroformo [11]	1.60	0.34	4.7
Polisulfona/ETS-10 (8% carga) (este PFC)	(1)	(1)	4.8

Tabla 2. Datos de permeabilidad y separación de la mezcla O₂/N₂.

- (1) La medida de permeabilidad no se ha podido determinar con exactitud, pero es del orden de la polisulfona pura.

4. CONCLUSIONES

En el presente proyecto, se ha establecido un manual para la preparación de membranas poliméricas con el *spin coater* que está a partir de ahora disponible en el laboratorio del grupo CREG. Se ha comprobado que este proceso permite obtener membranas delgadas y uniformes tanto poliméricas de polisulfona pura como membranas mixtas de polisulfona-titanosilicato ETS-10. Además controlando las variables del proceso se puede obtener una amplia variedad de espesores entre 10 y 500 μm . En particular, las conclusiones obtenidas han sido:

1. Se prefiere utilizar placas Petri de vidrio como sustrato en lugar de placas de poliestireno que interacciona con la polisulfona dificultando su separación del sustrato.
2. Se prefiere disolver el polímero en un disolvente menos volátil como el cloroformo (en lugar de diclorometano) para evitar la formación de burbujas durante su evaporación.
3. En la etapa 1 del proceso de *spin coating* donde se realiza la inyección de la muestra sobre el sustrato se ha establecido condiciones para asegurar el cubrimiento final de la placa Petri. Se ha fijado el vertido como máximo de 4 ml de disolución y velocidad de giro de 200 rpm y tiempos de 5 segundos.
4. Se ha estudiado la influencia de los parámetros de la etapa 2 (velocidad de giro y tiempo) respecto a las variables de salida espesor y peso. Se ha podido comprobar que a velocidades de giro altas (>500 rpm), las membranas presentan un espesor más reducido y una mejor distribución superficial. De forma general, aunque parece tener menos influencia, al aumentar el tiempo de la etapa 2 el espesor disminuye.
5. Respecto a las concentraciones de polímero en la disolución, al aumentarla el valor de los espesores aumenta de forma significativa aunque una concentración muy alta aumenta la viscosidad dificultando su manejo. Para concentraciones entre 15-17% en peso se obtienen espesores entre 40-70 μm que puede ser de interés ya que mayores espesores darían lugar a membranas poco permeables y espesores menores podría dificultar la dispersión de partículas inorgánicas de tamaño micrométrico.
6. Con el método de *spin coating* se obtiene películas más delgadas que con el método tradicional de preparación de membranas (*Casting*). Además el método aquí desarrollado permite un amplio control del proceso de preparación al influir otras variables del *spin coater* como la velocidad de giro y el tiempo.
7. Se ha observado en el caso de membranas mixtas que los espesores salen superiores a los de las membranas poliméricas puras. Se han encontrado unas condiciones óptimas en su preparación.
8. Se ha comprobado con SEM la distribución de las partículas de ETS-10 en la matriz polimérica donde pueden hallarse dispersas o formando aglomeraciones pero siempre con un aparente buen contacto entre el polímero y el material inorgánico.
9. En la separación de la mezcla binaria O_2/N_2 se ha encontrado una mejora en la separación de la membrana óptima mixta al 8% en peso de ETS-10 en polisulfona con respecto a una membrana polimérica pura.

Se debe indicar que como trabajo futuro queda por hacer un estudio más amplio de permeaciones en separación de gases con los dos casos, membranas mixtas y poliméricas, con distintas mezclas binarias de gases que sirva de test para procesos de interés ambiental y comercial como son la purificación de hidrógeno (H_2/CH_4), captura de dióxido de carbono (CO_2/N_2 , CO_2/CH_4) y enriquecimiento de aire (O_2/N_2).

Finalmente se debe notar que la tecnología *spin coating* puesta en marcha en este trabajo se va a utilizar en el CREG para la preparación de diversas membranas mixtas polímero-material inorgánico poroso. Este grupo de investigación dispone de un amplio catálogo de materiales inorgánicos poroso de interés (esferas de sílice mesoporosa, titanosilicatos microporosos laminares, esferas huecas de zeolita y organometálicos porosos (MOFs) entre otros) que pueden mejorar la separación de gases de materiales poliméricos por tamizado molecular, volumen hueco o adsorción específica.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. L. McCabe, J.C. Smith y P. Harriott. *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*, 1999. McGraw- Hill: Mexico.
- [2] R. W. Baker, *Membrane technology and applications*, 2000, McGraw-Hill: Nueva York.
- [3] D.W. Schubert y T. Dunkel. *Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution*. GKSS Research Centre, 21502 Geesthacht Germany (2003), 314-321.
- [4] M.A. Aroon, A.F. Ismail, T. Matsuura, M.M. Montazer-Rahmati. *Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review*. Separation and Purification Technology, Volume 75 (2010), 229-242.
- [5] T. Chung, L. Ying Jiang, Yi Li, S. Kulprathipanja. *Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation*. Progress in Polymer Science, Volume 32 (2007), 483-507.
- [6] R. D. Noble. *Perspectives on mixed matrix membranes*. Journal of Membrane Science, Volume 378 (2011), 393-397.
- [7] P. S. Goh, A.F. Ismail, S.M. Sanip, B.C. Ng, M. Aziz. *Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation*. Separation and Purification Technology, Volume 81 (2011), 243-264.
- [8] H. Cong, M. Radosz, B. F. Towler y Y. Shen. *Polymeró inorganic nanocomposite membranes for gas separation*. Separation and Purification Technology 55 (2007), 2816291.
- [9] P. Gorgojo; S. Uriel; C. Téllez; J. Coronas. *Development of mixed matrix membranes based on zeolite Nu-6(2) for gas separation*. Microporous and Mesoporous Materials 115 (2008), 85-92.
- [10] B. Zornoza; P. Gorgojo; C. Casado; C. Téllez; J. Coronas. *Mixed matrix membranes for gas separation with special nanoporous fillers*. Desalination and Water Treatment 27 (2011), 42-47.
- [11] B. Zornoza, O. Esekhiile, W. J. Koros, C. Tellez, J. Coronas. *Hollow silicalite-1 sphere-polymer mixed matrix membranes for gas Separation*. Separation and Purification Technology 77 (2011), 1376145.
- [12] H. Liu, H. Ye, Y. Zhang, X. Tang. *Preparation and characterization of poly (trimethylolpropane triacrylate)/flaky aluminum composite particle by in situ polymerization*. Dyes and Pigments 79 (2008), 2366241.
- [13] Y. Ji, J. Ma, B. Liang. *In situ polymerization and in situ compatibilization of polymer blends of poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) and polyamide 6*. Materials Letters 59 (2005), 19976 2000.

- [14] Z. Li, B. Hou, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, Wei Hu, F. Deng. *Comparative study of sológel hydrothermal and sológel synthesis of titaniaósilica composite nanoparticles*. Journal of Solid State Chemistry 178 (2005), 139561405.
- [15] Brewer Science, Inc. (1997). *Spin Coater Theory*. Disponible en: <http://www.brewerscience.com/research/processing-theory/spin-coater-theory> (Acceso Julio 2011).
- [16] Y. Liu, S. Chen, K. Wang. *Polymeric spheres on substrates from a spin-coating process*. Journal of Colloid and Interface Science 330 (2009), 73676.
- [17] X. Bin Ke, Z. F. Zheng, H. Y. Zhu, L. X. Zhang, X. P. Gao. *Metal oxide nanofibres membranes assembled by spin-coating method*. Desalination 236 (2009), 167.
- [18] X. Ding, J. Gu, D. Gao, G. Chen, Y. Zhang. *Preparation of supported SrCeO₃-based membrane by spin coating method*. Journal of Power Sources 195 (2010), 425264254.
- [19] S. Kim, N. Hagura, F. Iskandar, A. Yabuki, K. Okuyama. *Multilayer film deposition of Ag and SiO₂ nanoparticles using a spin coating process*. Thin Solid Films 516 (2008), 872168725.
- [20] P. Temple-Boyer , L. Mazenq, J.B. Doucet, V. Conédéra, B. Torbiéro, J. Launay. *Theoretical studies of the spin coating process for the deposition of polymer-based Maxwellian liquids*. Microelectronic Engineering 87 (2010), 1636166.
- [21] N. Saleema, M. Farzaneh, R.W. Paynter. *Fabrication of TiO₂ m-donuts by sológel spin coating using a polymer mask*. Applied Surface Science 255 (2009), 583765842.
- [22] G. Pompeo, M. Girasole, A. Cricenti, F. Cattaruzza, A. Flamini, T. Prospero, J. Generosi, A. Congiu Castellano. *AFM characterization of solid-supported lipid multilayers prepared by spin-coating*. Biochimica et Biophysica Acta 1712 (2005), 29 ó 36.
- [23] R. Pareek, A.S. Joshi, P.D. Gupta, P.K. Biswas, S. Das. *Sológel based anti-reflection coatings on wedged laser rods using a spin coater*. Optics & Laser Technology 37 (2005), 3696374.
- [24] C. Pérez. *Estadística Práctica con STATGRAPHICS*, 2002. Ed. Prentice Hall.
- [25] M. Cecchi, H. Smith, D. Braun. *Method to optimize polymer film spin coating for polymer LED displays*. Synthetic Metals 121 (2001) 1715-1716.
- [26] D. C. Montgomery. *Diseño y Análisis de Experimentos*, 1991. Ed. Grupo Editorial Iberoamérica.
- [27] D. C. Montgomery. *Diseño y Análisis de Experimentos*, 2002, 2º Edición. Ed. LIMUSA WILEY.
- [29] B. Zornoza; C. Tellez, J. Coronas. *Mixed matrix membranes comprising glassy polymers and dispersed mesoporous silica spheres for gas separation*. Journal of Membrane Science, 100-109.
- [30] B. Zornoza; C. Tellez, J. Coronas. *Mesoporous silica sphere-polysulfone mixed matrix membranes for gas separation*. Langmuir 25, 5903-5909.

- [31] C. Casado; Z. Amghouz; J. R .García; K. Boulahya; J.M. González-Calbet; C. Téllez; Coronas, J. *Synthesis and characterization of microporous titanosilicate ETS-10 obtained with different Ti sources*. Materials Research Bulletin 44 (2009), 1225-1231.

6. ANEXOS

6.1. Explicación teórica de las membranas poliméricas en separación de gases

El transporte de gases a través de membranas densas (no porosas) de polímeros se lleva a cabo mediante un mecanismo de difusión de la disolución. El gas disuelto en el polímero en el lado de alta presión de las membranas, se difunde a través de la fase del polímero y se desorbe o evapora en el lado de baja presión [1].

La velocidad de transferencia de masa depende del gradiente de concentración en la membrana, que es proporcional al gradiente de presión parcial a lo largo de la membrana si la solubilidad es proporcional a la presión [1].

Los gradientes de una mezcla binaria para una membrana densa de polímero se representan en la Figura 6.1.1 de la siguiente manera:

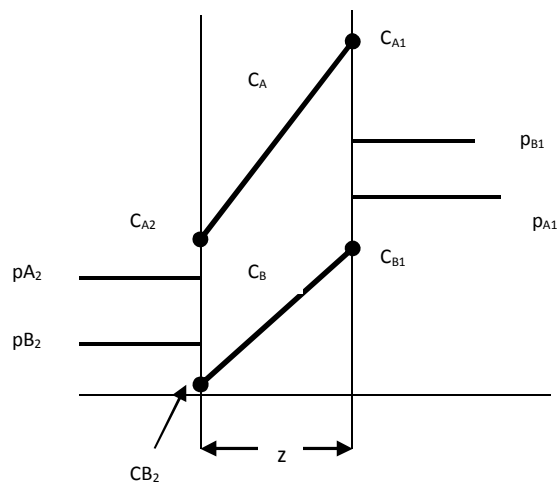


Figura 6.1.1: Transferencia de materia en una membrana densa.

Aquí se considera que la Ley de Henry se aplica para cada gas y que el equilibrio se alcanza en la superficie de contacto. Las resistencias de la película gaseosa son despreciables en este caso, de forma que las presiones parciales en la superficie de contacto gas-polímero son las mismas que en la masa global [1].

El flujo de gas A en este caso cumple la Ley de Fick y la ecuación que relaciona el flujo de gas con el gradiente de concentración es la siguiente:

$$J_A = -DA \left(\frac{dc_A}{dz} \right) = DA \left(\frac{C_{A1} - C_{A2}}{z} \right) \quad (\text{ec.1})$$

La concentración está relacionada con las presiones parciales por medio del coeficiente de solubilidad S, el cual tiene unidades de mol/cm³ * atm (S es lo equivalente al coeficiente de Henry ya que hemos considerado que para cada gas se aplica la Ley de Henry) [1]:

$$C_A = p_A * S_A; \quad C_B = p_B * S_B \quad (\text{ec.2})$$

Haciendo uso de la ecuación (ec.2), el gradiente de concentraciones se puede reemplazar por un gradiente de presiones, de manera que se obtiene lo siguiente:

$$JA = DA * SA \left(\frac{(pA1 - pA2)}{z} \right) \quad (\text{ec.3})$$

El producto $D_A * S_A$ es el flujo por unidad de gradiente de presión, que recibe el nombre de coeficiente de permeabilidad q_A y se expresa con frecuencia en Barrers, donde 1 Barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} * \text{ cm/cm}^2 * \text{s} * \text{cm Hg}$. Puesto que el espesor real de la membrana no siempre es conocido o especificado para las membranas comerciales, se suele usar el flujo por unidad de la diferencia de presiones, llamado permeabilidad Q_A [1]:

$$JA = qA * \left(\frac{(pA1 - pA2)}{z} \right) = QA * (pA1 - pA2) \quad (\text{ec.4})$$

Las unidades de permeabilidad Q_A pueden ser $\text{ft}^3 \text{ (estándar)}/\text{ft}^2 * \text{ h} * \text{atm}$ o $\text{L (STP)}/\text{m}^2 * \text{h} * \text{atm}$. Las unidades deben revisarse con cuidado al utilizar valores publicados de permeabilidad ya que están en uso diferentes definiciones de la misma [1].

La relación de permeabilidades para un ejemplo sencillo de mezcla binaria es la selectividad de la membrana (también conocido como factor de separación ideal):

$$\alpha = \frac{QA}{QB} = \frac{DASA}{DBSB} \quad (\text{ec.5})$$

Se puede obtener una elevada selectividad si la relación de difusividad es favorable o bien si hay una gran diferencia en las solubilidades. Las difusividades en la membrana dependen en mayor medida del tamaño y de la forma de las moléculas que las difusividades en la fase gaseosa, y de las grandes diferencias que existen para moléculas de casi el mismo tamaño [1].

La solubilidad de los gases también varía mucho con el gas y el tipo de polímero empleado en la membrana. La solubilidad es menor para los gases que tiene un punto de ebullición o temperatura crítica menores. Pero la similitud del gas y el polímero es bastante importante. Los gases polares tienden a ser más solubles en polímeros que tienen una concentración elevada de grupos polares, y la solubilidad del vapor de agua es alta en materiales capaces de formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua [1].

En general, debido al amplio intervalo de difusividades y solubilidades, algunas membranas pueden llegar a ser muy selectivas para ciertas mezclas de gases. En la mayoría de gases, la permeabilidad aumenta con la temperatura debido al incremento en difusividad en vez de contrarrestar cualquier disminución de solubilidad. En muchas ocasiones, el cambio de permeabilidad se relaciona con la temperatura de la siguiente manera [1]:

$$Q = a * \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{ec.6})$$

con energías de activación E entre 1 y 5 kcal/mol. Sin embargo, un aumento de temperatura por lo general disminuye la selectividad de la membrana, de forma que la temperatura de operación se determina mediante el equilibrio necesario para el flujo y selectividad elevada [1].

En una película densa de polímero, el flujo es inversamente proporcional al espesor (Ver ec.1), de manera que si la membrana es tan delgada, el flujo será elevado. Para conseguir flujos mayores, se tenderá a hacer membranas más delgadas, evitando la formación de orificios o puntos débiles. Los procesos de separación de gases operan a unas diferencias de presión de 1 a 20 atm, así que la membrana delgada debe estar soportada por una estructura porosa capaz de resistir tales presiones pero ofreciendo poca resistencia al flujo de gas. El soporte esta hecho de cerámica porosa, metal o polímero, y debe tener una porosidad alrededor del 50%. El tamaño de poro debe ser comparable al espesor de la película delgada selectiva que cubra el soporte. Sin embargo, este proceso presenta dificultades como el manejo de una película delgada bastante

delicada así como la unión de ésta a un soporte sin que se desgarre; por ello la mayoría de las membranas para la separación de gases se preparan con el soporte como una parte integral de la membrana [1].

Bibliografía específica para este anexo:

[1] W. L. McCabe, J.C. Smith y P. Harriott. *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*, 1999. McGraw- Hill: Mexico.

6.2. Propiedades de la Polisulfona Udel P-3500 LCD MB8

La polisulfona Udel se utilizó como soluto en la preparación de la disolución polimérica ya que es un polímero comercial muy estudiado en los procesos de separación de gases. A continuación mostramos su fórmula química en la Figura 6.2.1:

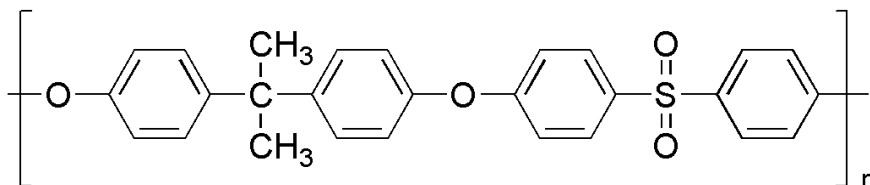


Figura 6.2.1: Fórmula química de la polisulfona Udel.

La polisulfona Udel P-3500 es un polímero duro, rígido y de alta resistencia termoplástica con resistencia a su vez a la hidrólisis en circulación. Son una serie de polímeros muy utilizados en la fabricación de fibras huecas de elevada porosidad así como membranas finas haciendo uso de un disolvente base durante el proceso de síntesis. Son polímeros de elevado peso molecular empleados en una variedad de aplicaciones de membranas de filtración, tales como la diálisis renal, tratamiento de aguas, procesos biológicos, de alimentos, bebidas y separación industrial de gases [1].

Las polisulfonas Udel de este tipo han sido ampliamente utilizadas a nivel industrial para la fabricación de membranas de separación de gases ya que presentan excelentes propiedades mecánicas, estabilidad a pH comprendidos entre 2 y 13, excelente resistencia a los cáusticos y buena resistencia a concentraciones moderadas de cloro. Se caracterizan por los bajos niveles de materiales extraíbles e insolubles que presentan, lo cual las hace adecuadas para el contacto con alimentos. Pueden ser esterilizadas mediante vapor de agua, óxido de etileno y por medio de radiaciones de haz de electrones. En la Figura 6.2.2 se muestran las propiedades de esta polisulfona proporcionadas por el propio fabricante:

Tabla 6.2.1: Propiedades de la polisulfona Udel P-3500 [1].

Typical Physical Properties of Udel P-3500 NT LCD Resins					
Properties	ASTM Test Method	Typical Values ⁽¹⁾			
		U.S. Customary units		SI units	
		Value	Units	Value	Units
Mechanical					
Tensile Strength	D 638	10.2	kpsi	70.3	MPa
Tensile Modulus	D 638	360	kpsi	2.48	GPa
Tensile Elongation at Break	D 638	50-100	%	50-100	%
Flexural Strength	D 790	15.4	kpsi	106.2	MPa
Flexural Modulus	D 790	390	kpsi	2.69	GPa
Tensile Impact Strength	D 1822	200	ft-lb/in ²	420	kJ/m ²
Impact Strength- Notched Izod	D 256	1.3	ft-lb/in	69	J/m
Thermal					
Deflection Temperature at 264 psi (1.8 MPa)	D 648	345	°F	174	°C
Coefficient of Thermal Expansion	D 696	31	ppm/°F	56	ppm/°C
Electrical					
Dielectric Strength	D 149	425	V/mil	17	kV/mm
Dielectric Constant @ 60 Hz	D 150	3.03		3.03	
Dielectric Constant @ 10 ³ Hz		3.04		3.04	
Dielectric Constant @ 10 ⁶ Hz		3.02		3.02	
Dissipation Factor @ 60 Hz	D 150	0.0007		0.0007	
Dissipation Factor @ 10 ³ Hz		0.0010		0.0010	
Dissipation Factor @ 10 ⁶ Hz		0.0060		0.0060	
Volume Resistivity	D 257	3 x 10 ¹⁶	ohm-cm	3 x 10 ¹⁶	ohm-cm
General					
Specific Gravity	D 792	1.24		1.24	
Water Absorption, 24 hours	D 570	0.30	%	0.30	%
Melt Flow, 343°C, 2.16 kg	D 1238	3-5	g/10 min	3-5	g/10 min
Mold Shrinkage	D 955	0.007	in/in	0.007	mm/mm

⁽¹⁾ Actual properties of individual batches will vary within specification limits.

La polisulfona Udel P-3500 LCD MB está disponible en varios grados en estrechos rangos de peso molecular. Son solubles en distintos disolventes tales como agua, disolventes dipolares, apróticos como la dimetilacetamida (DMAc), dimetilformamida (DMF) y N-metil-pirrolidona (NMP). Estos materiales ofrecen a los productores de membrana buen control en los tamaños del poro y la distribución de los mismos, elevada fuerza de la membrana y buenas propiedades de formación de película. Se puede secar antes de preparar las disoluciones. Los *pellets* o cilindros (Ver Figura 3) pueden ser secadas en un horno de aire caliente circulante mediante la difusión de los gránulos en bandeja a una profundidad de 2,1 pulgadas y el secado durante 3,5 horas de 257 a 325 °F (de 135 a 163 °C) [1].



Figura 6.2.1: Pellets o cilindros de la polisulfona comercial Udel P-3500.

Bibliografía específica para este anexo:

[1] Solvay Specialty Polymers (2011). *Technical Data (Udel P-3500 LCD MB polysulfone)*. Disponible en web: www.SolvaySpecialtyPolymers.com

6.3. Descripción y síntesis de ETS-10

El ETS-10 es un titanosilicato microporoso cristalino. Su estructura consiste en tetraedros de SiO_4 compartidos y octaedros de TiO_6 unidos mediante átomos de oxígeno formando una red tridimensional porosa con un considerable grado de desorden [1]. Cada átomo de Ti en el estado de sexta coordinación presenta dos cargas negativas equilibradas por cationes de Na^+ y K^+ . Esto hace que el ETS-10 sea especialmente atractivo en procesos de adsorción, fotoquímica, catálisis y procesos de separación por membranas debido a su elevada capacidad de intercambio catiónico [1]. La Figura 6.3.1 muestra la estructura de este material inorgánico.

Desde su descubrimiento hace 30 años, el interés en este y otros titanosilicatos no ha hecho más que crecer debido a que pueden ampliar el campo de la actividad de las membranas zeolíticas en el terreno de la separación de gases ya que su estructura porosa les permite separar entre diferentes tamaños reducidos de moléculas. Las membranas de ETS-10 preparadas anteriormente muestran un buen comportamiento de cara a su uso en separación y catálisis [2].

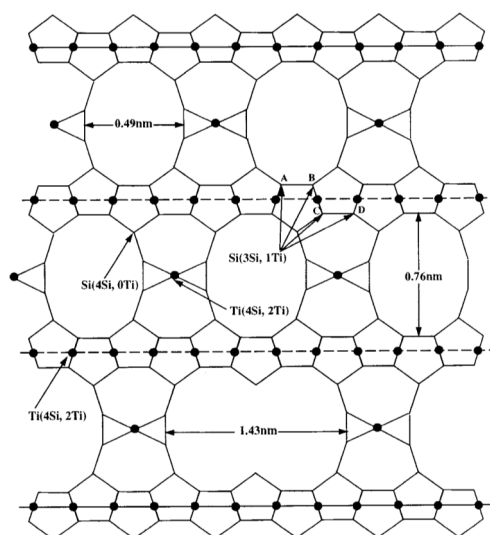


Figura 6.3.1: Estructura del titanosilicato ETS-10 [3].

A continuación se representa en la Figura 6.3.2 un diagrama de flujos con el proceso de síntesis de cristales de 400 nm de ETS-10 por medio de la síntesis hidrotermal llevado a cabo en el laboratorio.

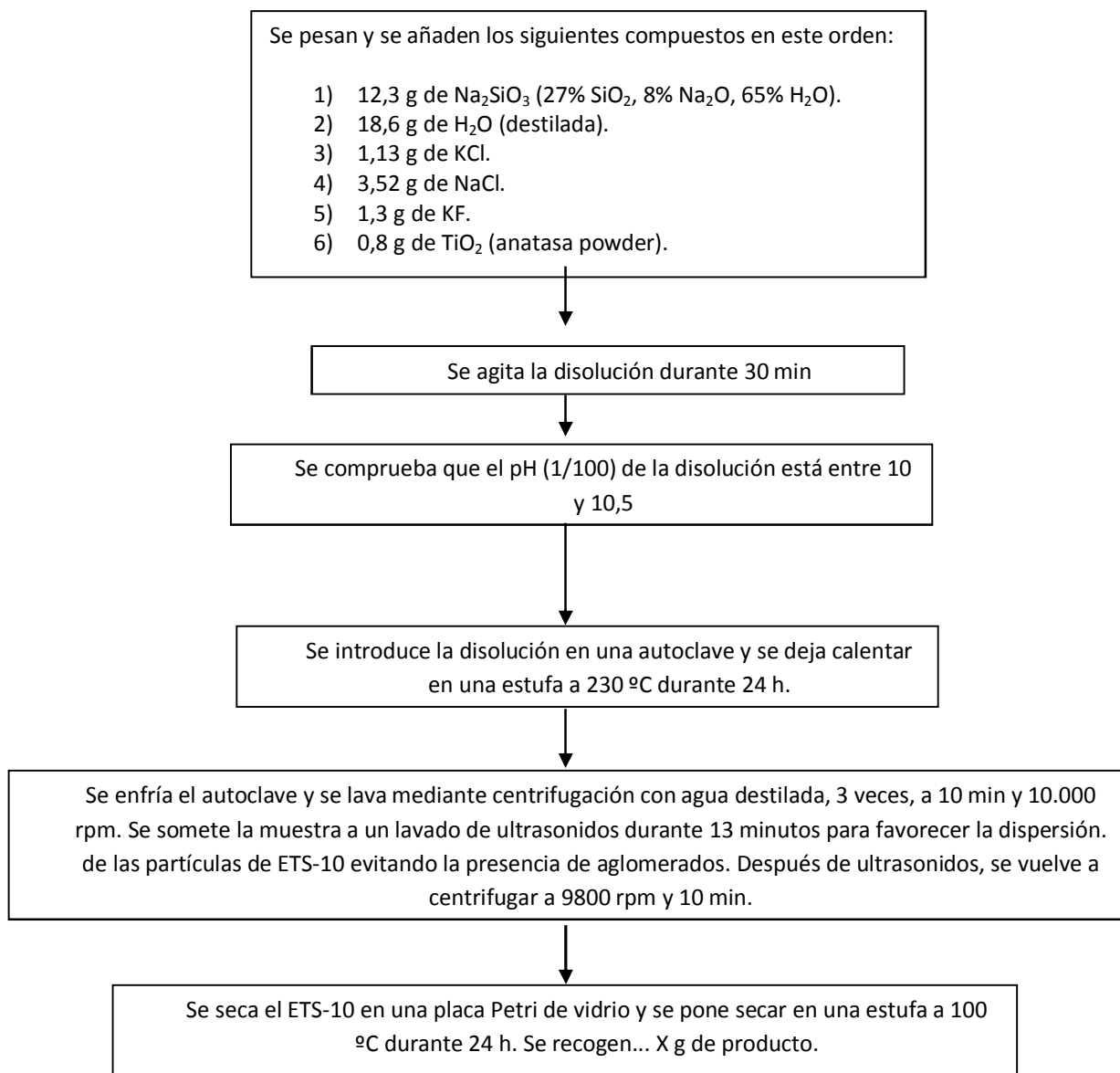


Figura 6.3.2: Esquema del proceso de síntesis de ETS-10 empleado en el laboratorio.

Bibliografía específica para este anexo:

- [1] C. Casado, Z. Amghouz, J. R. García, K. Boulahya, J. M. González-Calbet, C. Téllez, Joaquín Coronas. *Synthesis and characterization of microporous titanosilicate ETS-10 obtained with different Ti sources*. Materials Research Bulletin 44 (2009) 1225-1231.
- [2] Z. Lin, J. Rocha, A. Navajas, C. Téllez, J. Coronas, J. Santamaría. *Synthesis and characterisation of titanosilicate ETS-10 membranes*. Microporous Mesoporous Materials 67 (2004) 79-86.
- [3] M.W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S.P. Mackay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin. *Structure of the microporous titanosilicate ETS-10*. Nature 367 (1994) 347-351.

6.4. Cálculos de disoluciones en membranas mixtas

Para preparar la disolución de polisulfona-ETS-10 en cloroformo para la síntesis de membranas mixtas se hacen los siguientes pasos:

- 1) Se establece la relación soluto: disolvente (g/g) donde el soluto es polisulfona más ETS-10 y el disolvente es cloroformo. Por ejemplo que sea 15: 85 (g/g).
- 2) Queremos trabajar al 8% de ETS-10 en peso de soluto, de manera que considerando 15 g de polisulfona, por proporciones se obtiene la siguiente cantidad de ETS-10:

$$\begin{array}{rcl}
 15 \text{ g de polisulfona} & \longrightarrow & 92 \\
 X1 \text{ g de ETS-10} & \longrightarrow & 8 \\
 \mathbf{X1 = 1,30 \text{ g de ETS-10.}} & &
 \end{array}$$

- 3) Siendo la masa total de soluto $m(\text{polisulfona} + \text{ETS-10}) = 15 \text{ g} + 1,3 \text{ g} = 16,3 \text{ g}$, la cantidad de disolvente (cloroformo) que necesitamos es la siguiente:

$$\begin{array}{rcl}
 16,3 \text{ g de soluto} & \longrightarrow & 15 \\
 X2 \text{ g de disolvente} & \longrightarrow & 85 \\
 \mathbf{X2 = 92,40 \text{ g cloroformo.}} & &
 \end{array}$$

A continuación se representan los valores de las distintas cantidades de cada sustancia empleadas en los experimentos con membranas mixtas en la Tabla 6.4.1:

Tabla 6.4.1: Datos experimentales para las disoluciones de membranas mixtas.

Serie de experimentos	m (Polisulfona) (g)	m (ETS-10) (g)	m (Cloroformo) (g)
1 ($\Delta t_2, v_2$ cte.)	15	1,3	92,4
2 ($\Delta v_2, t_2$ cte.)	6	0,5217	37
3 ($\Delta t_2, v_2$ cte.)	6	0,5217	37

6.5. Manual de síntesis de membranas con *spin coater*

Una vez preparada la disolución polimérica o polímero-material inorgánico según sea el caso, se procede a la preparación de membranas con el *spin coater* de la siguiente manera:

- 1) Se abre la tapa del *spin coater* para colocar en el eje central el **sustrato** bien limpio y seco, así como bien centrado (el sustrato en este caso es una placa Petri de vidrio). (Ver Figura 6.5.1).



Figura 6.5.1: La placa Petri de vidrio se sitúa en el eje central del *spin coater* (izquierda) y debe estar bien centrada (derecha).

- 2) Se enchufa el *spin coater* y se selecciona el programa adecuado del menú a través de la tecla [Select Process]. En este caso será el **Program 1** para los experimentos a desarrollar (de 2 etapas) (Ver Figura 6.5.2):



Figura 6.5.2: Pantalla de "Select Process" donde se elige el programa destinado al proceso de síntesis de membranas, que en este caso será el Program 1 (de 2 etapas).

- 3) Se procede al inicio del experimento modificando los parámetros de la **Etapa 2** de velocidad (Rpm) y tiempo (Time), fijando los parámetros de la **Etapa 1**, en la que tiene lugar el vaciado de la solución polimérica de la jeringa al sustrato. Para acceder a la modificación de las etapas se le da a la tecla [Edit Mode] en el programa seleccionado (Ver Figura 6.5.3):



Figura 6.5.3: La etapa 1 "Casting" permanece inalterable durante todo el proceso de síntesis (izquierda) y la etapa 2 correspondiente a la distribución uniforme en el sustrato se varían los parámetros de velocidad (Rpm) y tiempo (Time) (derecha).

- 4) Se toma un **volumen de disolución** con una **jeringa** de 20 ó 5 ml bien limpia y seca, evitando la presencia de burbujas. Para facilitar la eliminación de burbujas de aire que se forman en la muestra, se toma un volumen superior al necesario para así expulsar el líquido de exceso con las burbujas antes de verter la disolución sobre el sustrato.
- 5) Se coloca la jeringa en la **boquilla** destinada a ella situada en el eje central del Spin Coater en la parte superior de la tapa (Ver Figura 6.5.4).



Figura 6.5.4: La jeringa se posiciona en la boquilla superior del Spin Coater que establece contacto con el interior donde está situado el sustrato para la síntesis.

- 6) Una vez programado el experimento, se ejecuta el programa en [**Run Mode**] para comenzar el proceso. Si aparece en la pantalla la frase **õLid Openö**, la tapa está aún abierta.
- 7) Cuando el programa indica **õNeed CDAö**, se abre la válvula de la fuente de nitrógeno de forma que el manómetro alcance 4 bar para evitar fugas. Cuando se indica **õNeed Vacuumö**, se enchufa la bomba de vacío y el programa abre la válvula de succión de la misma con la tecla [**Vaccum**].
- 8) En ese momento, en la pantalla aparecerá la palabra **õReadyö** y presionamos la tecla [**Start**] para poner en marcha el proceso. Se inyecta la muestra desde la jeringa de manera gradual (Ver Figura 7). Mientras el proceso de centrifugación está en marcha aparecerá por pantalla la palabra **õRunningö** y al finalizar aparecerá la palabra **õDoneö**.
- 9) Al terminar se **cierra la válvula de la fuente de nitrógeno**, después se desconecta la **bomba de vacío** y se quita la jeringa, *en este orden*, para evitar el consumo innecesario de nitrógeno. Se abre la tapa, se retira el sustrato y se pone a secar en campana extractora con la etiqueta del experimento correspondiente.
- 10) Se dejan secar las membranas durante 24 h.

A continuación en la Figura 6.5.5 se podrá observar un esquema del mando de control del *spin coater* a modo de resumen.

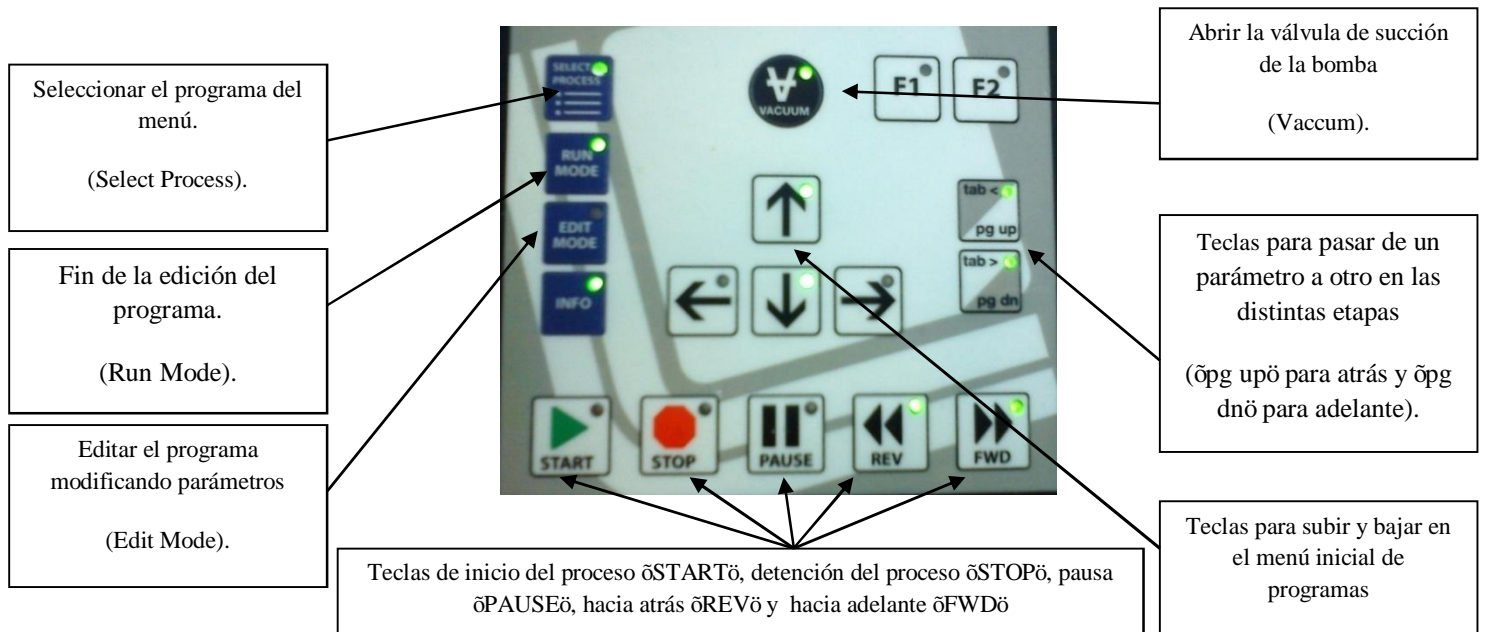


Figura 6.5.5: Esquema de las distintas teclas que constituyen el mando de control del *spin coater*.

6.6. Experimentos previos de membranas con *spin coater*

Antes del diseño de experimentos propiamente dicho, se ha realizado una serie de experimentos para determinar las condiciones óptimas de manejo del *spin coater* (volumen de muestra añadida, parámetros de la Etapa 1 o *öCastingö*).

a) Experimento 1: Con una disolución de polisulfona en diclorometano como disolvente volátil al 10% en peso, fijamos como tiempo en la Etapa 1 (t_1), 3 segundos, y el resto de parámetros (velocidad Etapa 1 (v_1), velocidad (v_2) y tiempo en Etapa 2 (t_2)) los mantendremos constantes así como el volumen de muestra añadida ($V=5$ ml). Las placas Petri utilizadas en este caso son de poliestireno. En la tabla 6.6.1 se establecen los datos experimentales:

Tabla 6.6.1: Datos experimentales

Prueba	t_1 (s)	t_2 (s)	v_1 (rpm)	v_2 (rpm)
1	3,0	50	100	500
2	3,0	75	400	1500
3	3,0	115	500	2000

Se observa lo siguiente:

- Se han modificado los dos valores de velocidad y tiempo simultáneamente en las dos etapas.
- Se han modificado las dos etapas a la vez, poniendo velocidades y tiempos bajos para el caso de la prueba 1.

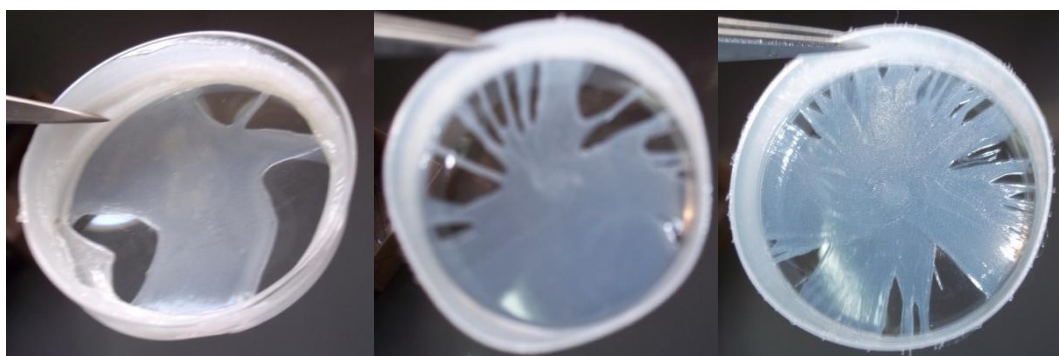


Figura 6.6.1: Membranas obtenidas en prueba 1 (izda.), 2 (centro) y 3 (dcha.) en placas Petri de polietileno.

Como se pueden observar en las 3 pruebas en la Figura 6.6.1, se obtienen membranas con una distribución bastante heterogénea con presencia de espacios vacíos. Esto se debe a que:

- En la prueba 1, debido a las bajas velocidades y tiempos de la Etapa 2, se impide una correcta distribución a lo largo de la superficie, obteniéndose huecos bastante grandes.
 - En las pruebas 2 y 3 debido a las velocidades muy elevadas en la Etapa 2, hay un mayor desprendimiento de disolución hacia afuera en el proceso de centrifugación, de manera que esto hace que el recubrimiento no sea total y con presencia de huecos más reducidos en comparación con la prueba 1.
- c) Experimento 2: Con una disolución de polisulfona en diclorometano como disolvente volátil al 10% en peso, manteniendo la Etapa 1 fija respecto a la velocidad y tiempo, así como el tiempo de la Etapa 2, solo variamos la velocidad en la misma. El volumen de muestra añadida se mantiene constante en todo momento ($V=5$ ml). Las placas Petri utilizadas en este caso son de polietileno. En la tabla 6.6.2 se establecen los datos experimentales.

Tabla 6.6.2: Datos experimentales

Prueba	t_1 (s)	t_2 (s)	v_1 (rpm)	v_2 (rpm)
1	3,0	115	200	2200
2	3,0	115	200	2000

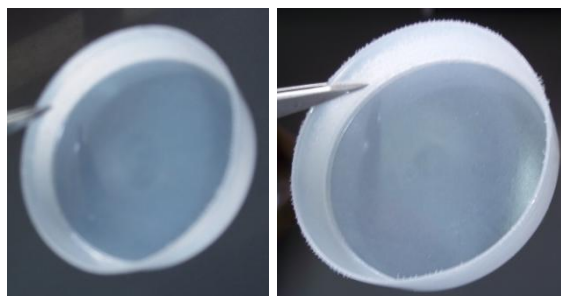


Figura 6.6.2: Membranas obtenidas en prueba 1 (izda.) y 2 (dcha.) en placas Petri de poliestireno.

Como se pueden observar en las 2 pruebas en la Figura 6.6.2, se obtienen dos membranas delgadas de manera que al pasar de la prueba 1 a la 2, se ha reducido la velocidad en la Etapa 2 para que el desprendimiento se reduzca y haya mayor homogeneidad en la distribución.

- d) Experimento 3: Con una disolución de polisulfona al 10% en peso en diclorometano como disolvente, manteniendo la Etapa 1 fija respecto a la velocidad y tiempo, así como el tiempo de la Etapa 2, sólo variamos la velocidad en la misma con valores de orden de magnitud en torno a 1000 rpm. El volumen de muestra añadida se mantiene constante en todo momento ($V=5$ ml). En este caso, el sustrato utilizado han sido láminas de polifitalato en lugar de placas Petri (Ver Figura 6.6.3). En la tabla 6.6.3 se establecen los datos experimentales:

Tabla 6.6.3: Datos experimentales

Prueba	t_1 (s)	t_2 (s)	v_1 (rpm)	v_2 (rpm)	Espesor (μm)
1	3,0	115	200	1000	28
2	3,0	115	200	1200	25
3	3,0	115	200	1500	20



Figura 6.6.3: Sustrato plano de polifitalato.

Aquí se puede observar que al aumentar la velocidad en la Etapa 2, hay menor recubrimiento de la superficie plana y por consiguiente las membranas presentan espacios vacíos mayores, mientras que a velocidades menores como en la prueba 1, el recubrimiento es total. También se puede observar que a velocidades bajas en la Etapa 2, los espesores obtenidos son bastante bajos con un orden de magnitud en torno a 20 μm y que al aumentar la velocidad, el espesor se reduce.

Una de las conclusiones que podemos establecer a raíz de estos experimentos realizados, que es mejor hacer uso de placas Petri de vidrio en lugar de sustratos poliméricos, ya que debido a las interacciones existentes entre las membranas de polisulfona y el polifitalato del sustrato (interacciones de Van der Waals) dificulta la separación de las membranas del sustrato.

De estos resultados previos, se desprende la necesidad de hacer uso de un disolvente menos volátil que el diclorometano, para evitar en la medida de lo posible la formación de burbujas de aire durante la evaporación del disolvente. Por ello, en el diseño de experimentos se utiliza cloroformo, cuyo punto de ebullición es 61,05 $^{\circ}\text{C}$, frente al del diclorometano de 40 $^{\circ}\text{C}$.

d) Experimento 4: Al inicio de los diseños de experimentos, se hicieron unas pruebas iniciales para determinar las condiciones óptimas de la Etapa 1 que se mantendrán fijas a lo largo de todo el conjunto experimental del proyecto. También se ha determinado un volumen máximo de disolución a emplear en los experimentos, que luego se harán diseños en los que el volumen se variará a valores inferiores al máximo. La disolución empleada en este caso ha sido la de polisulfona en cloroformo al 10% en peso y las placas Petri son de polietileno. En la tabla 6.6.4 se establecen los datos experimentales:

Tabla 6.6.4: Datos experimentales del experimento 4

Prueba	V (ml)	v_1 (rpm)	t_1 (s)	v_2 (rpm)	t_2 (s)
1	3	100	3	750	60
2	5	100	3	750	60
3	3	200	3	750	60
4	3	200	5	750	90
5	4	200	5	750	90



(a)

(b)

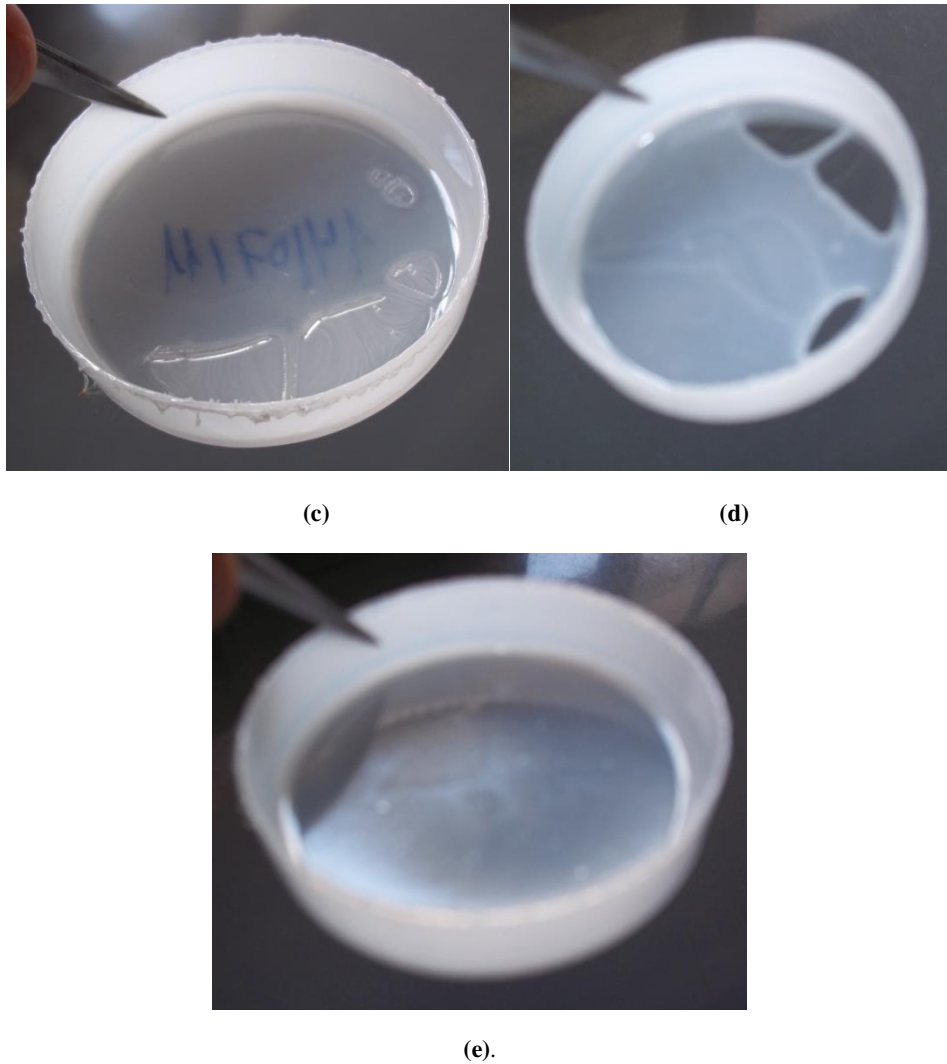


Figura 6.6.4: Membranas obtenidas en las pruebas 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d) y 5 (e) del experimento 4.

De las imágenes de la figura 6.6.4, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Prueba 1: El recubrimiento se reduce a la mitad por lo que el volumen de 3 ml se descarta.
- Prueba 2: Hay presencia de pequeños huecos triangulares en los extremos por lo que se descarta el volumen de 5 ml.
- Prueba 3: Manteniendo el volumen de la prueba 1 ($V=3$ ml) y variando v_1 , se obtiene una membrana con un pequeño espacio vacío en un lateral.
- Prueba 4: Manteniendo el volumen de las pruebas 1 y 3, pero variando t_1 , manteniendo v_1 de la prueba 3, v_2 constante y subiendo t_2 , se obtiene una membrana con la presencia de espacios vacíos en la zona central.
- Prueba 5: Manteniendo las condiciones de la prueba 4, pero tomando un volumen de 4 ml, se obtiene una membrana con todo el área cubierta, por consiguiente nos quedamos con 4 ml como volumen máximo y de condiciones de la etapa 1 ($v_1= 200$ rpm y $t_1= 5$ s).

6.7. Resultados de los experimentos de membranas poliméricas con *spin coater*

6.7.1. Caso 1: Variación simultánea de v_2 y t_2

(v_2 (baja) = 250 rpm, v_2 (media) = 500 rpm, v_2 (alta) = 750 rpm)

(t_2 (baja) = 30 s, t_2 (media) = 60 s, t_2 (alta) = 90 s)

Tabla 6.7.1: Medidas de Espesores

Espesores (m)									
Medida	Experimento 1 (réplicas)			Experimento 2 (réplicas)			Experimento 3 (réplicas)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	462	467	527	17	36	15	279	300	272
2	426	434	546	14	20	18	282	305	275
3	425	489	492	28	25	17	289	332	261
4	445	215	592	15	26	15	273	300	283
5	439	268	404	18	33	14	369	325	254
6	412	465	436	29	34	17	287	333	262
7	406	301	462	20	20	16	283	298	347
8	455	502	249	19	43	15	315	302	341
9	471	681	232	17	55	16	302	297	316
Medida	Experimento 4 (réplicas)			Experimento 5 (réplicas)			Experimento 6 (réplicas)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	25	16	31	151	143	230	26	13	24
2	24	14	35	155	171	203	29	10	32
3	25	15	18	185	192	194	28	9	34
4	20	17	32	180	157	279	18	10	24
5	26	15	33	170	167	234	17	9	24
6	22	13	18	181	168	168	12	9	28
7	25	15	26	170	172	298	18	11	20
8	15	14	22	167	187	300	17	8	34
9	18	17	20	179	186	250	12	8	19
Medida	Experimento 7 (réplicas)			Experimento 8 (réplicas)			Experimento 9 (réplicas)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	278	289	336	30	31	14	21	39	24
2	279	287	342	24	28	20	21	21	23
3	277	296	324	27	27	17	20	22	13
4	263	286	335	25	29	18	18	28	24
5	272	291	334	23	28	17	17	19	22
6	276	295	366	33	25	18	20	19	14
7	256	288	310	22	36	32	18	14	24
8	270	287	296	21	30	21	28	21	17
9	275	310	298	32	31	20	25	22	11

Tabla 6.7.2: Media aritmética y desviación estándar de los espesores medidos en el Caso 1.

Factor		Combinación de tratamientos	Espesor de la membrana (μm) (Réplicas)		
v_2	t_2		I	II	III
-	-	v_2 baja, t_2 bajo	438 ± 22	425 ± 143	438 ± 126
+	-	v_2 alta, t_2 bajo	$20 \pm 5,3$	32 ± 11	$16 \pm 1,3$
-	+	v_2 baja, t_2 alto	298 ± 30	310 ± 15	290 ± 35
+	+	v_2 alta, t_2 alto	$22 \pm 3,8$	$15 \pm 1,4$	$26 \pm 6,8$
0	-	v_2 media, t_2 bajo	171 ± 12	171 ± 16	240 ± 47
0	+	v_2 media, t_2 alto	$20 \pm 6,5$	$10 \pm 1,6$	$27 \pm 5,7$
-	0	v_2 baja, t_2 medio	$272 \pm 7,7$	$292 \pm 7,6$	327 ± 22
+	0	v_2 alta, t_2 medio	$26,3 \pm 4,4$	$29 \pm 3,1$	$20 \pm 5,1$
0	0	v_2 media, t_2 medio	$21 \pm 3,6$	$23 \pm 7,1$	$19 \pm 5,4$

Tabla 6.7.3: Pesos de las membranas obtenidos en los experimentos del Caso 1.

Pesos (g)								
Experimento 1 (réplicas)			Experimento 2 (réplicas)			Experimento 3 (réplicas)		
1	2	3	1	2	3	1	2	3
0,8000	0,7055	0,7175	0,2228	0,1498	0,1253	0,6824	0,6970	0,6695
Experimento 4 (réplicas)			Experimento 5 (réplicas)			Experimento 6 (réplicas)		
1	2	3	1	2	3	1	2	3
0,1131	0,2222	0,1347	0,3782	0,4200	0,4320	0,2539	0,3358	0,1885
Experimento 7 (réplicas)			Experimento 8 (réplicas)			Experimento 9 (réplicas)		
1	2	3	1	2	3	1	2	3
0,7999	0,8157	0,8398	0,1116	0,1416	0,1581	0,2900	0,1938	0,3499

Tabla 6.7.4: Pesos de membranas en función de las condiciones experimentales del caso 1.

Factor		Combinación de tratamientos	Peso de Membrana (g) (Réplicas)		
v_2	t_2		I	II	III
-	-	v_2 baja, t_2 bajo	0,8000	0,7055	0,7175
+	-	v_2 alta, t_2 bajo	0,2228	0,1498	0,1253
-	+	v_2 baja, t_2 alto	0,6824	0,6970	0,6695
+	+	v_2 alta, t_2 alto	0,1131	0,2222	0,1347
0	-	v_2 media, t_2 bajo	0,3782	0,4200	0,4320
0	+	v_2 media, t_2 alto	0,2539	0,3358	0,1885
-	0	v_2 baja, t_2 medio	0,7999	0,8157	0,8398
+	0	v_2 alta, t_2 medio	0,1116	0,1416	0,1581
0	0	v_2 media, t_2 medio	0,2900	0,1938	0,3499

6.7.2. Caso 2: Influencia de la variación de la velocidad v_2

a) Caso de $t_2=60$ s

Tabla 6.7.5: Medidas de espesores de membrana obtenidos en el Caso 2

Espesores (m)		
Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
327	375	281
321	284	286
308	354	298
329	276	284
325	278	291
308	247	296
324	261	281
317	245	295
311	244	293
Experimento 4	Experimento 5	Experimento 6
15	12	22
15	17	20
16	25	16
16	17	24
16	16	16
16	27	16
16	16	24
16	16	19
16	17	16

Tabla 6.7.6: Media aritmética y desviación estándar de los espesores medidos en el caso 2.

Factor		Espesor de membrana (μm)
v_2 (rpm)	t_2 (s)	
250	60	319 ± 8
350	60	285 ± 48
450	60	289 ± 7
550	60	$16 \pm 0,4$
650	60	18 ± 5
750	60	19 ± 4

Tabla 6.7.7: Pesos de las membranas obtenidas en el caso 2.

Factor		Peso de Membrana (g)
v₂ (rpm)	t₂ (s)	
250	60	0,7162
350	60	0,7093
450	60	0,7532
550	60	0,2555
650	60	0,1613
750	60	0,0951

b) Caso de $t_2=90$ s.

Tabla 6.7.8: Medidas de Espesores

Espesores (m)		
Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
341	377	133
352	336	134
357	287	263
336	388	124
357	282	21
355	328	192
336	387	247
346	276	21
350	278	72
Experimento 4	Experimento 5	Experimento 6
19	26	25
19	18	29
17	26	25
19	16	39
17	17	25
17	11	22
19	11	33
21	29	20
18	8	19

Tabla 6.7.9: Media aritmética y desviación estándar de espesores de membrana.

Factor		Espesor de Membrana (μm)
v_2 (rpm)	t_2 (s)	
250	90	$348 \pm 8,4$
350	90	326 ± 48
450	90	134 ± 88
550	90	18 ± 1
650	90	18 ± 8

Tabla 6.7.10: Pesos de membrana.

Factor		Peso de Membrana (g)
v_2 (rpm)	t_2 (s)	
250	90	0,7608
350	90	0,7403
450	90	0,307
550	90	0,2782
650	90	0,2042
750	90	0,1603

6.7.3. Caso 3: Influencia del tiempo de la etapa 2, t_2

a) Caso de $v_2=500$ rpm.

Tabla 6.7.11: Medidas de Espesores del caso 3

Espesores (μm)		
Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
182	204	21
178	192	16
188	179	17
124	39	159
141	19	22
179	42	153
125	19	262
147	18	176
149	19	226
Experimento 4	Experimento 5	
22	19	
24	22	
25	23	
23	17	
24	21	
26	24	
20	17	
23	35	
23	21	

Tabla 6.7.12: Media aritmética y desviación estándar de espesores del caso 3.

Factor		Espesor de membrana (μm)
v_2 (rpm)	t_2 (s)	
500	60	157 ± 25
500	90	81 ± 84
500	120	117 ± 99
500	150	23 ± 2
500	180	22 ± 5

Tabla 6.7.13: Pesos de membrana.

Factor		Pesos de membrana (g)
v_2 (rpm)	t_2 (s)	
500	60	0,3034
500	90	0,3047
500	120	0,3467
500	150	0,2352
500	180	0,2474

b) Caso de $v_2=750$ rpm.

Tabla 6.7.14 Medidas de Espesores

Espesores (m)		
Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
22	25	12
20	29	18
16	25	17
24	39	14
16	25	14
16	22	22
24	33	16
19	20	14
16	19	26
Experimento 4	Experimento 5	
55	22	
19	16	
23	14	
13	18	
17	16	
21	18	
16	16	
19	15	
20	17	

Tabla 6.7.15: Medias aritméticas y desviación estándar de espesores

Factor		Espesor de Membrana (μm)
v_2 (rpm)	t_2 (s)	
750	60	19 ± 4
750	90	26 ± 6
750	120	17 ± 5
750	150	23 ± 12
750	180	17 ± 2

Tabla 6.7.16: Pesos de membrana

Factor		Peso de Membrana (g)
v_2 (rpm)	t_2 (s)	
750	60	0,0951
750	90	0,1603
750	120	0,1634
750	150	0,117
750	180	0,1436

c) Caso de $v_2=350$ rpm.

Tabla 6.7.17: Medidas de espesor.

Espesores (m)		
Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
375	377	300
284	336	299
354	287	302
276	388	327
278	282	299
247	328	300
261	387	301
245	276	297
244	278	310
Experimento 4	Experimento 5	
304	293	
292	278	
354	290	
282	279	
277	286	
282	284	
275	292	
271	296	
281	286	

Tabla 6.7.18: Medias aritméticas y desviaciones estándar de espesor

Factor		Espesor de membrana (μm)
v_2 (rpm)	t_2 (s)	
350	60	285 ± 48
350	90	326 ± 48
350	120	304 ± 9
350	150	291 ± 26
350	180	287 ± 6

Tabla 6.7.19: Pesos de membrana.

Factor		Peso de Membrana (g)
v2 (rpm)	t2 (s)	
350	60	0,7093
350	90	0,7403
350	120	0,8749
350	150	0,8158
350	180	0,7981

d) Caso de $v_2=550$ rpm.

Tabla 6.7.20: Medidas de espesor

Espesores (m)		
Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
15	19	27
15	19	28
16	17	29
16	19	26
16	17	30
16	17	22
16	19	24
16	21	23
16	18	22
Experimento 4	Experimento 5	
22	22	
26	22	
17	22	
20	22	
17	18	
16	20	
20	17	
22	19	
17	20	

Tabla 6.7.21: Medias aritméticas y desviaciones estándar de espesor.

Factor		Espesor de membrana (μm)
v_2 (rpm)	t_2 (s)	
550	60	$16 \pm 0,4$
550	90	18 ± 1
550	120	26 ± 3
550	150	20 ± 3
550	180	20 ± 2

Tabla 6.7.22: Pesos de membranas.

Factor		Peso de Membrana (g)
v_2 (rpm)	t_2 (s)	
550	60	0,2555
550	90	0,2782
550	120	0,2842
550	150	0,2617
550	180	0,255

e) Caso de $v_2=650$ rpm.

Tabla 6.7.23: Medidas de espesor.

Espesores (m)		
Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
12	26	29
17	18	22
25	26	19
17	16	28
16	17	36
27	11	35
16	11	24
16	29	35
17	8	36
Experimento 4	Experimento 5	
19	18	
21	15	
19	17	
16	16	
20	19	
18	18	
17	18	
17	15	
16	17	

Tabla 6.7.24: Medias aritméticas y desviaciones estándar de espesor.

Factor		Espesor de Membrana (μm)
v_2 (rpm)	t_2 (s)	
650	60	18 ± 5
650	90	18 ± 8
650	120	29 ± 7
650	150	18 ± 2
650	180	17 ± 1

Tabla 6.7.25: Pesos de membrana.

Factor		Peso de Membrana (g)
v_2 (rpm)	t_2 (s)	
650	60	0,1613
650	90	0,2042
650	120	0,2391
650	150	0,1733
650	180	0,1659

f) Caso de $v_2=250$ rpm.

Tabla 6.7.26: Medidas de espesor.

Espesores (m)		
Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
327	341	280
321	352	282
308	357	281
329	336	276
325	357	281
308	355	276
324	336	273
317	346	272
311	350	272
Experimento 4	Experimento 5	
273	303	
282	326	
275	327	
265	303	
247	327	
275	327	
278	302	
247	300	
265	320	

Tabla 6.7.27: Medias aritméticas y desviaciones estándar de espesores.

Factor		Espesor de Membrana (μm)
v_2 (rpm)	t_2 (s)	
250	60	319 ± 8
250	90	348 ± 8
250	120	277 ± 4
250	150	267 ± 13
250	180	315 ± 12

Tabla 6.7.28: Pesos de membrana

Factor		Peso de Membrana (g)
v_2 (rpm)	t_2 (s)	
250	60	0,7162
250	90	0,7608
250	120	0,7499
250	150	0,7661
250	180	0,7252

g) Caso de $v_2=500$ rpm

Tabla 6.7.27: Medidas de espesores.

Espesores (m)		
Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
28	21	24
18	24	23
15	27	59
75	20	24
22	25	25
19	27	58
91	29	23
20	29	24
20	25	21
Experimento 4	Experimento 5	Experimento 6
18	22	17
19	18	16
21	18	16
16	21	19
20	21	20
24	19	16
20	21	20
20	19	22
22	20	16

Tabla 6.7.28: Medias aritméticas y desviaciones estándar de los espesores medidos.

Factor		Espesor de Membrana (μm)
v2 (rpm)	t2 (s)	
500	210	34 ± 28
500	240	25 ± 3
500	270	31 ± 16
500	300	20 ± 2
500	330	20 ± 1
500	360	18 ± 2

Tabla 6.7.29: Pesos de membrana

Factor		Peso de Membrana (g)
v2 (rpm)	t2 (s)	
500	210	0,3335
500	240	0,3462
500	270	0,2529
500	300	0,297
500	330	0,1584
500	360	0,3307

6.7.4. Caso 4: Influencia del volumen de muestra.

a) Caso de $v_2=350$ rpm, $t_2= 3$ min.

Tabla 6.7.30: Espesores de membrana medidos en el caso 4(*).

	Experimento 1 V=1 ml	Experimento 2 V=2 ml	Experimento 3 V=3 ml	Experimento 4 V=4 ml
Medida	Espesor (m)	Espesor (m)	Espesor (m)	Espesor (m)
1	NO VÁLIDA	18	NO VÁLIDA	293
2		18		278
3		17		290
4		15		279
5		19		286
6		14		284
7		14		292
8		11		296
9		11		286

(*) Nota: Se excluyen el caso 1 porque no se recubrió completamente el área de sustrato por insuficiencia de muestra y el caso 3 porque la distribución era muy heterogénea.

Tabla 6.7.31: Pesos de membrana medidos

Experimento 1 V=1 ml	Experimento 2 V=2 ml	Experimento 3 V=3 ml	Experimento 4 V=4 ml
Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)
0,2189	0,3658	0,4862	0,7981

Tabla 6.7.32: Medias aritméticas y desviaciones estándar de espesores medidos.

Volumen (ml)	Espesor de Membrana (Media Aritmética) (μm)
2	15 ± 3
4	287 ± 6

b) Caso de $v_2=450$ rpm, $t_2= 3$ min.

Tabla 6.7.33: Espesores de membrana medidos. (*)

	Experimento 1 V=1 ml	Experimento 2 V=2 ml	Experimento 3 V=3 ml	Experimento 4 V=4 ml
Medida	Espesor (m)	Espesor (m)	Espesor (m)	Espesor (m)
1	NO VÁLIDA	16	19	NO VÁLIDA
2		16	21	
3		18	23	
4		16	17	
5		19	20	
6		19	20	
7		15	16	
8		17	18	
9		18	20	

(*) Nota: Se excluyen el caso 1 porque no se recubre completamente el área de sustrato por insuficiencia de muestra y el caso 4 porque la distribución es muy heterogénea.

Tabla 6.7.34: Pesos de membrana medidos (g)

Experimento 1 V=1 ml	Experimento 2 V=2 ml	Experimento 3 V=3 ml	Experimento 4 V=4 ml
0,1302	0,3109	0,3980	0,4266

Tabla 6.7.35: Medias aritméticas y desviaciones estándar de espesores medidos

Volumen (ml)	Espesor de Membrana (μm)
2	17 ± 1
3	19 ± 2

c) Caso de $v_2=350$ rpm, $t_2= 4$ min.

Tabla 6.7.36: Espesores de membrana medidos

	Experimento 1 V=1 ml	Experimento 2 V=2 ml	Experimento 3 V=3 ml	Experimento 4 V=4 ml
Medida	Espesor (m)	Espesor (m)	Espesor (m)	Espesor (m)
1	NO VÁLIDA	20	18	NO VÁLIDA
2		19	19	
3		18	19	
4		16	20	
5		16	20	
6		19	19	
7		15	17	
8		15	17	
9		17	18	

Nota: Se excluyen el caso 1 porque no se recubre completamente el área de sustrato por insuficiencia de muestra y el caso 4 porque la distribución es muy heterogénea. Para los experimentos 3 y 4 se han empleados placas Petri de vidrio de 80 mm de diámetro como sustrato.

Tabla 6.7.37: Pesos de membrana medidos.

Experimento 1 V=1 ml	Experimento 2 V=2 ml	Experimento 3 V=3 ml	Experimento 4 V=4 ml
Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)
0,1058	0,2677	0,4242	0,6556

Tabla 6.7.38: Medias aritméticas y desviaciones estándar de espesores

Volumen (ml)	Espesor de membrana (μm)
2	17 ± 2
3	19 ± 1

d) Caso de $v_2=450$ rpm, $t_2= 4$ min.

Tabla 6.7.39: Espesores de membrana medidos.

	Experimento 1 V=1 ml	Experimento 2 V=2 ml	Experimento 3 V=3 ml	Experimento 4 V=4 ml
Medida	Espesor (m)	Espesor (m)	Espesor (m)	Espesor (m)
1	24	NO VÁLIDA	18	NO VÁLIDA
2	30		21	
3	21		27	
4	21		19	
5	29		15	
6	31		17	
7	20		20	
8	18		15	
9	20		15	

Nota: Se excluyen los casos 2 y 4 porque la distribución es muy heterogénea. Para los experimentos 3 y 4 se han empleados placas Petri de grandes de vidrio como sustrato.

Tabla 6.7.40: Pesos de membrana medidos

Experimento 1 V=1 ml	Experimento 2 V=2 ml	Experimento 3 V=3 ml	Experimento 4 V=4 ml
Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)
0,1594	0,2927	0,2301	0,5616

Tabla 6.7.41: Medias aritméticas y desviaciones estándar de espesores medidos.

Volumen (ml)	Espesor de Membrana (μm)
1	24 \pm 5
3	19 \pm 4

e) Caso de $v_2=350$ rpm, $t_2= 5$ min.

Tabla 6.7.42: Espesores de membrana medidos.

	Experimento 1 V=1 ml	Experimento 2 V=2 ml	Experimento 3 V=3 ml	Experimento 4 V=4 ml
Medida	Espesor (m)	Espesor (m)	Espesor (m)	Espesor (m)
1	NO VÁLIDA	18	NO VÁLIDA	NO VÁLIDA
2		17		
3		19		
4		18		
5		18		
6		18		
7		16		
8		18		
9		19		

Nota: Se excluyen los casos 3 y 4 porque la distribución es muy heterogénea con presencia de algunos huecos. Para los experimentos 3 y 4 se han empleados placas Petri de vidrio de 80 m de diámetro como sustrato. El caso 1 se excluye porque no cubre completamente la superficie del sustrato por insuficiencia de muestra.

Tabla 6.7.43: Medias aritméticas y desviaciones estándar de espesores medidos.

Volumen (ml)	Espesor de Membrana (μm)
2	18 ± 1

Experimento 1 V=1 ml	Experimento 2 V=2 ml	Experimento 3 V=3 ml	Experimento 4 V=4 ml
1	2	3	4
Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)
0,1470	0,2709	0,4318	0,6144

Figura 86: Pesos de membrana.

f) Caso de $v_2=450$ rpm, $t_2= 5$ min.

Tabla 6.7.44: Espesores de membrana.

	Experimento 1 V=1 ml	Experimento 2 V=2 ml	Experimento 3 V=3 ml	Experimento 4 V=4 ml
Medida	Espesor (m)			
1	13	19	20	19
2	19	16	19	18
3	16	16	18	19
4	19	20	19	18
5	16	15	23	20
6	16	15	23	18
7	19	16	20	18
8	17	15	19	21
9	18	16	17	21

Nota: Para los experimentos 3 y 4 se han empleados placas Petri de 80 mm de diámetro de vidrio como sustrato.

Tabla 6.7.45: Medias aritméticas y desviaciones estándar de espesores medidos.

Volumen (ml)	Espesor de Membrana (μm)
1	17 ± 2
2	16 ± 2
3	20 ± 2
4	19 ± 1

Tabla 6.7.46: Pesos de membrana

Experimento 1 V=1 ml	Experimento 2 V=2 ml	Experimento 3 V=3 ml	Experimento 4 V=4 ml
Peso (g)			
0,1456	0,3414	0,3278	0,2785

g) Caso de $v_2=400$ rpm, $t_2= 3$ min.

Tabla 6.7.47: Espesores de membrana.

	Experimento 1 V=1 ml	Experimento 2 V=2 ml	Experimento 3 V=3 ml	Experimento 4 V=4 ml
Medida	Espesor (m)			
1	NO VÁLIDA	23	21	NO VÁLIDA
2		18	25	
3		21	21	
4		18	19	
5		20	21	
6		19	23	
7		23	25	
8		18	28	
9		23	22	

Nota: Se excluyen el caso 1 porque no se recubre completamente el área de sustrato por insuficiencia de muestra y el caso 4 porque la distribución es muy heterogénea. Para los experimentos 3 y 4 se han empleados placas Petri de 80 mm de diámetro de vidrio como sustrato.

Tabla 6.7.48: Medias aritméticas y desviaciones estándar de espesores medidos.

Volumen (ml)	Espesor de Membrana (μm)
2	20 ± 2
3	23 ± 3

Tabla 6.7.49: Pesos de membrana.

Experimento 1 V=1 ml	Experimento 2 V=2 ml	Experimento 3 V=3 ml	Experimento 4 V=4 ml
Peso (g)			
0,1465	0,3183	0,4448	0,6111

h) Caso de $v_2=500$ rpm, $t_2= 3$ min.

Tabla 6.7.50: Espesores de membrana.

	Experimento 1 V=1 ml	Experimento 2 V=2 ml	Experimento 3 V=3 ml	Experimento 4 V=4 ml
Medida	Espesor (m)			
1	NO VÁLIDA	20	18	19
2		21	19	17
3		20	18	18
4		20	19	18
5		21	20	16
6		19	21	19
7		19	22	18
8		19	21	18
9		20	21	19

Nota: Se excluye el caso 1 porque no se recubre completamente el área de sustrato por insuficiencia de muestra. Para los experimentos 3 y 4 se han empleados placas Petri de 80 mm de diámetro de vidrio como sustrato.

Tabla 6.7.51: Medias aritméticas y desviaciones estándar de espesores medidos.

Volumen (ml)	Espesor de Membrana (μm)
2	20 ± 1
3	20 ± 1
4	18 ± 1

Tabla 6.7.52: Pesos de membrana medidos.

Experimento 1 V=1 ml	Experimento 2 V=2 ml	Experimento 3 V=3 ml	Experimento 4 V=4 ml
Peso (g)			
0,1584	0,2596	0,2950	0,2039

i) Caso de $v_2=550$ rpm, $t_2= 3$ min.

Tabla 6.7.53: Espesores de membrana.

	Experimento 1 V=1 ml	Experimento 2 V=2 ml	Experimento 3 V=3 ml	Experimento 4 V=4 ml
Medida	Espesor (m)			
1	NO VÁLIDA	17	16	26
2		19	16	29
3		19	15	26
4		18	18	23
5		17	19	24
6		19	16	25
7		18	17	22
8		20	18	24
9		27	17	23

Nota: Se excluye el caso 1 porque no se recubre completamente el área de sustrato por insuficiencia de muestra. Para los experimentos 3 y 4 se han empleados placas Petri de 80 mm de diámetro de vidrio como sustrato.

Tabla 6.7.54: Medias aritméticas y desviaciones estándar de espesores medidos.

Volumen (ml)	Espesor de Membrana (μm)
2	19 ± 3
3	17 ± 1
4	25 ± 2

Tabla 6.7.55: Pesos de membrana medidos.

Experimento 1 V=1 ml	Experimento 2 V=2 ml	Experimento 3 V=3 ml	Experimento 4 V=4 ml
Peso (g)			
0,1835	0,2943	0,1521	0,4362

j) Caso de $v_2=650$ rpm, $t_2= 3$ min.

Tabla 6.7.56: Espesores de membrana.

	Experimento 1 V=1 ml	Experimento 2 V=2 ml	Experimento 3 V=3 ml	Experimento 4 V=4 ml
Medida	Espesor (m)			
1	NO VÁLIDA	19	23	18
2		19	24	15
3		15	24	17
4		16	27	16
5		17	27	19
6		14	29	18
7		15	22	18
8		10	23	15
9		11	21	17

Nota: Se excluye el caso 1 porque no se recubre completamente el área de sustrato por insuficiencia de muestra. Para los experimentos 3 se han empleado placas Petri de vidrio de 80 mm de diámetro como sustrato y el 4 se hizo sobre placa Petri de 60 mm de diámetro.

Tabla 6.7.57: Medias aritméticas y desviaciones estándar de espesores medidos

Volumen (ml)	Espesor de Membrana (μm)
2	15 ± 3
3	24 ± 3
4	17 ± 1

Tabla 6.7.58: Pesos de membrana medidos.

Experimento 1 V=1 ml	Experimento 2 V=2 ml	Experimento 3 V=3 ml	Experimento 4 V=4 ml
Peso (g)			
0,1564	0,1031	0,1497	0,1659

k) Caso de $v_2=250$ rpm, $t_2= 3$ min.

Tabla 6.7.59: Espesores de membrana.

	Experimento 1 V=1 ml	Experimento 2 V=2 ml	Experimento 3 V=3 ml	Experimento 4 V=4 ml
Medida	Espesor (m)			
1	NO VÁLIDA	20	32	NO VÁLIDA
2		22	32	
3		27	30	
4		21	26	
5		24	27	
6		25	34	
7		23	25	
8		30	27	
9		29	24	

Nota: Se excluyen el caso 1 porque no se recubre completamente el área de sustrato por insuficiencia de muestra y el 4 por distribución heterogénea.

Tabla 6.7.60: Medias aritméticas y desviaciones estándar de espesores medidos.

Volumen (ml)	Espesor de Membrana(μm)
2	25 ± 4
3	29 ± 4

Tabla 6.7.61: Pesos de membrana medidos.

Experimento 1 V=1 ml	Experimento 2 V=2 ml	Experimento 3 V=3 ml	Experimento 4 V=4 ml
Peso (g)			
0,1757	0,3800	0,5678	0,7622

l) Caso de $v_2=250$ rpm, $t_2= 4$ min.

Tabla 6.7.62: Espesores de membrana.

	Experimento 1 V=1 ml	Experimento 2 V=2 ml	Experimento 3 V=3 ml	Experimento 4 V=4 ml
Medida	Espesor (m)			
1	NO VÁLIDA	32	NO VÁLIDA	20
2		44		21
3		32		21
4		33		24
5		40		20
6		32		21
7		37		21
8		33		20
9		36		20

Nota: Se excluyen los casos 1 y 3 porque no se recubre completamente el área de sustrato por insuficiencia de muestra.

Tabla 6.7.63: Medias aritméticas y desviaciones estándar de espesores medidos.

Volumen (ml)	Espesor de Membrana (μm)
2	35 ± 4
4	21 ± 1

Tabla 6.7.64: Pesos de membrana medidos.

Experimento 1 V=1 ml	Experimento 2 V=2 ml	Experimento 3 V=3 ml	Experimento 4 V=4 ml
Peso (g)			
0,2016	0,3897	0,5655	0,7173

6.7.5. Caso 5: Combinación de los casos 2,3 y 4

a) $v_2 = 250$ rpm, $V = 2$ ml, $t_2 = [1 \text{ ó } 4 \text{ min}]$, de 30 s en 30 s

Tabla 6.7.65: Datos experimentales de espesores obtenidos en el caso 5.

Experimento 1 ($t_2 = 60$ s)		Experimento 2 ($t_2 = 90$ s)		Experimento 3 ($t_2 = 120$ s)			
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)		
1	NO VÁLIDA	1	125	1	131		
2		2	162	2	148		
3		3	179	3	147		
4		4	124	4	155		
5		5	21	5	31		
6		6	153	6	134		
7		7	132	7	159		
8		8	147	8	134		
9		9	155	9	134		
Experimento 4 ($t_2 = 150$ s)		Experimento 5 ($t_2 = 180$ s)		Experimento 6 ($t_2 = 210$ s)		Experimento 7 ($t_2 = 240$ s)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	138	1	178	1	28	1	64
2	118	2	114	2	25	2	28
3	175	3	151	3	30	3	43
4	166	4	182	4	24	4	45
5	28	5	28	5	25	5	28
6	116	6	130	6	37	6	29
7	133	7	147	7	27	7	58
8	150	8	123	8	29	8	50
9	167	9	145	9	23	9	51

Nota: En el experimento 1 sale una distribución muy heterogénea que dificulta bastante la medida de espesores.

Tabla 6.7.66: Media aritmética y desviaciones estándar de espesores.

t_2 (s)	Espesor de Membrana (μm)
90	133 ± 46
120	130 ± 39
150	132 ± 44
180	133 ± 46
210	28 ± 4

Tabla 6.7.67: Pesos de membrana.

Pesos de membrana (g)							
	60 s	90 s	120 s	150 s	180 s	210 s	240 s
Experimentales	0,3798	0,3941	0,3677	0,3944	0,3873	0,3694	0,3682

b) $t_2=4\phi$ $V= 2$ ml, $v_2= 100, 120, 140, 160, 180, 200, 210, 220$ y 250 rpm

Tabla 6.7.68: Datos experimentales de espesores.

Experimento 1 (100 rpm)		Experimento 2 (120 rpm)		Experimento 3 (140 rpm)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	NO VÁLIDA	1	190	1	146
2		2	195	2	140
3		3	170	3	142
4		4	178	4	129
5		5	69	5	24
6		6	165	6	142
7		7	187	7	135
8		8	187	8	146
9		9	173	9	155
Experimento 4 (160 rpm)		Experimento 5 (180 rpm)		Experimento 6 (200 rpm)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	141	1	161	1	44
2	137	2	138	2	53
3	141	3	132	3	38
4	133	4	137	4	43
5	23	5	31	5	44
6	132	6	135	6	30
7	127	7	152	7	37
8	122	8	136	8	32
9	126	9	136	9	36
Experimento 7 (210 rpm)		Experimento 8 (220 rpm)		Experimento 9 (250 rpm)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	143	1	29	1	28
2	181	2	23	2	28
3	78	3	28	3	30
4	70	4	20	4	26
5	25	5	21	5	26
6	94	6	23	6	30
7	28	7	21	7	23
8	26	8	22	8	24
9	82	9	22	9	25

NOTA: En el experimento 1 sale una distribución muy heterogénea que dificulta bastante la medida de espesores.

Tabla 6.7.69: Media aritmética y desviación estándar de espesores.

v₂ (rpm)	Espesor de Membrana (μm)
120	168 ± 38
140	129 ± 40
160	120 ± 37
180	129 ± 38
200	39 ± 7
220	23 ± 3

Tabla 6.7.70: Pesos de membrana.

Peso de membrana (g)									
	100 rpm	120 rpm	140 rpm	160 rpm	180 rpm	200 rpm	210 rpm	220 rpm	250 rpm
Experimentales	0,366	0,3442	0,3509	0,3579	0,3615	0,3727	0,3641	0,3556	0,395

- c) $t_2=4$ min, $V= 2$ ml, $v_2= 200, 220, 230$ y 250 rpm, placa Petri de 80 mm de diámetro

Tabla 6.7.71: Datos experimentales de espesores.

Experimento 1 (200 rpm)		Experimento 2 (220 rpm)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	25	1	29
2	27	2	29
3	23	3	31
4	29	4	21
5	22	5	24
6	27	6	20
7	30	7	26
8	28	8	32
9	20	9	25
Experimento 4 (230 rpm)		Experimento 5 (250 rpm)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	NO VÁLIDA	1	NO VÁLIDA
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			

NOTA: En los experimentos 3 y 4 gran presencia de espacios vacíos.

Tabla 6.7.72: Valores de media aritmética de espesores.

v_2 (rpm)	Espesor de Membrana (μm)
200	25 ± 3
220	26 ± 4

Tabla 6.7.73: Pesos de membrana.

Pesos (g)			
200 rpm	220 rpm	230 rpm	250 rpm
0,3238	0,3447	0,3295	0,3227

- d) $v_2=250$ rpm, $V=1,5$ ml, $t_2=[1 \text{ ó } 4 \text{ min}]$ de 30 s en 30 s

Tabla 6.7.74: Datos experimentales de espesores.

Experimento 1 (60 s)		Experimento 2 (90s)		Experimento 3 (120 s)			
Medida	Espesor (µm)	Medida	Espesor (µm)	Medida	Espesor (µm)		
1	122	1	24	1	29		
2	106	2	27	2	30		
3	111	3	21	3	31		
4	118	4	29	4	22		
5	18	5	25	5	17		
6	120	6	22	6	29		
7	126	7	26	7	20		
8	120	8	33	8	19		
9	119	9	23	9	28		
Experimento 4 (150 s)		Experimento 5 (180 s)		Experimento 6 (210 s)		Experimento 7 (240 s)	
Medida	Espesor (µm)	Medida	Espesor (µm)	Medida	Espesor (µm)	Medida	Espesor (µm)
1	17	1	21	1	22	1	22
2	23	2	16	2	22	2	22
3	24	3	15	3	22	3	23
4	17	4	16	4	21	4	18
5	22	5	17	5	20	5	19
6	23	6	21	6	22	6	19
7	18	7	20	7	21	7	18
8	17	8	17	8	20	8	19
9	21	9	16	9	21	9	21

Tabla 6.7.75: Media aritmética y desviación estándar de espesores medidos.

t2 (s)	Espesor de Membrana (µm)
60	107 ± 34
90	25 ± 4
120	25 ± 5
150	20± 3
180	18 ± 2
210	21 ± 0,8
240	20 ± 2

Tabla 6.7.76: Pesos de membrana medidos.

Peso de membrana (g)							
	60 s	90 s	120 s	150 s	180 s	210 s	240 s
Experimentales	0,2517	0,2648	0,2523	0,2504	0,26	0,2405	0,2543

e) $t_2 = 4\phi$ $V=1,5$ ml, $v_2=[200- 300$ rpm] de 20 en 20 rpm

Tabla 6.7.77: Datos experimentales de espesores.

Experimento 1 (200 rpm)		Experimento 2 (220 rpm)		Experimento 3 (240 rpm)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	34	1	27	1	20
2	34	2	29	2	22
3	21	3	31	3	26
4	26	4	26	4	23
5	25	5	30	5	21
6	20	6	30	6	20
7	20	7	24	7	23
8	32	8	24	8	24
9	30	9	29	9	26
Experimento 4 (260 rpm)		Experimento 5 (280 rpm)		Experimento 6 (300 rpm)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	38	1	22	1	18
2	35	2	23	2	20
3	36	3	23	3	17
4	34	4	23	4	17
5	34	5	18	5	18
6	37	6	22	6	16
7	22	7	21	7	17
8	35	8	22	8	16
9	36	9	22	9	16

Tabla 6.7.78: Media aritmética y desviación estándar de espesores medidos

v_2 (rpm)	Espesor de Membrana (μm)
200	27 ± 6
220	28 ± 3
240	23 ± 2
260	34 ± 5
280	22 ± 2
300	17 ± 1

Tabla 6.7. 79: Pesos de membrana medidos.

Pesos (g)						
	200 rpm	220 rpm	240 rpm	260 rpm	280 rpm	300 rpm
Experimentales	0,2489	0,2646	0,2341	0,2201	0,2124	0,2097

f) $v_2 = 300$ rpm, $V = 1,5$ ml, $t_2 = [1 \text{ ó } 4 \text{ min}]$ de 30 s en 30 s

Tabla 6.7.80: Datos experimentales de espesores.

Experimento 1 (60 s)		Experimento 2 (90 s)		Experimento 3 (120 s)			
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)		
1	16	1	15	1	18		
2	20	2	18	2	17		
3	20	3	17	3	15		
4	21	4	14	4	16		
5	22	5	15	5	17		
6	19	6	17	6	20		
7	26	7	16	7	18		
8	24	8	16	8	17		
9	30	9	16	9	18		
Experimento 4 (150 s)		Experimento 5 (180 s)		Experimento 6 (210 s)		Experimento 7 (240 s)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	26	1	19	1	18	1	29
2	23	2	16	2	22	2	23
3	23	3	16	3	25	3	21
4	22	4	23	4	21	4	20
5	20	5	20	5	23	5	24
6	25	6	16	6	24	6	22
7	20	7	23	7	22	7	27
8	19	8	24	8	22	8	25
9	19	9	16	9	25	9	24

Tabla 6.7.81: Valores de media aritmética de espesores

t_2 (s)	Espesor de Membrana (μm)
60	22 ± 4
90	16 ± 1
120	17 ± 1
150	22 ± 3
180	19 ± 3
210	22 ± 2

Tabla 6.7.82: Pesos de membrana medidos.

Pesos(g)						
60 s	90 s	120 s	150 s	180 s	210 s	240 s
0,2277	0,2178	0,2221	0,2393	0,2524	0,2331	0,2295

g) $t_2=3$ min, $V= 1,5$ ml, $v_2= 300, 338, 375, 413$ y 450 rpm

Tabla 6.7.83: Datos experimentales de espesores.

Experimento 1 (300 rpm)		Experimento 2 (338 rpm)		Experimento 3 (375 rpm)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	25	1	17	1	16
2	27	2	16	2	16
3	30	3	19	3	16
4	25	4	16	4	17
5	28	5	20	5	18
6	29	6	22	6	17
7	26	7	17	7	17
8	30	8	19	8	15
9	26	9	19	9	17
EXPERIMENTO 4 (413 rpm)		Experimento 5 (450 rpm)			
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)		
1	18	1	16		
2	16	2	18		
3	18	3	17		
4	19	4	18		
5	16	5	17		
6	16	6	18		
7	16	7	17		
8	18	8	17		
9	17	9	17		

Tabla 6.7.84: Media aritmética y desviación estándar de espesores medidos.

v_2 (rpm)	Espesor de Membrana (μm)
300	27 ± 2
338	18 ± 2
375	$17 \pm 0,9$
413	17 ± 1
450	$17 \pm 0,7$

Tabla 6.7.85: Pesos de membrana medidos

Pesos (g)				
300 rpm	338 rpm	375 rpm	413 rpm	450 rpm
0,2454	0,2476	0,2243	0,2039	0,1819

6.7.6. Caso 6: Influencia de la concentración de la muestra

- a) 15% en peso de polisulfona en cloroformo, $t_2=4$ min, $V= 2$ ml, $v_2= [400, 560$ rpm] de 20 en 20 rpm, placas Petri de 60 mm de diámetro.

Tabla 6.7.86: Datos experimentales de espesores.

Experimento 1 (400 rpm)		Experimento 2 (420 rpm)		Experimento 3 (440 rpm)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	55	1	66	1	61
2	57	2	58	2	59
3	53	3	68	3	53
4	48	4	55	4	58
5	53	5	58	5	59
6	51	6	63	6	46
7	53	7	55	7	58
8	49	8	53	8	59
9	52	9	56	9	53
Experimento 4 (460 rpm)		Experimento 5 (480 rpm)		Experimento 6 (500 rpm)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	41	1	37	1	45
2	41	2	39	2	50
3	47	3	40	3	46
4	41	4	40	4	43
5	42	5	42	5	55
6	40	6	45	6	40
7	42	7	39	7	41
8	42	8	42	8	40
9	41	9	42	9	40
Experimento 7 (520 rpm)		Experimento 8 (540)		Experimento 9 (560 rpm)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	38	1	37	1	36
2	39	2	41	2	36
3	39	3	41	3	39
4	36	4	36	4	40
5	44	5	36	5	38
6	41	6	39	6	38
7	42	7	36	7	38
8	41	8	36	8	40
9	44	9	35	9	38

Tabla 6.7.87: Media aritmética y desviación estándar de espesores medidos.

v_2 (rpm)	Espesor de Membrana (μm)
400	52 ± 3
420	59 ± 5
440	56 ± 5
460	42 ± 2
480	41 ± 2
500	44 ± 5
520	40 ± 3
540	37 ± 2
560	38 ± 1

Tabla 6.7.88: Pesos de membrana.

Pesos (g)									
Datos	400 rpm	420 rpm	440 rpm	460 rpm	480 rpm	500 rpm	520 rpm	540 rpm	560 rpm
Experimentales	0,5326	0,5402	0,5905	0,4765	0,4475	0,4187	0,3928	0,3914	0,4385
Teóricos	0,3294	0,2925	0,2619	0,2376	0,2196	0,2079	0,2024	0,2033	0,2105

- b) 15% de polisulfona en cloroformo, $v_2=250$ rpm, $V= 2$ ml, $t_2= [1, 4 \text{ min}]$ de 30 s en 30 s, placas Petri de 60 mm de diámetro.

Tabla 6.7.89: Datos experimentales de espesores.

Experimento 1 (60 s)		Experimento 2 (90 s)		Experimento 3 (120 s)			
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)		
1	80	1	70	1	63		
2	75	2	69	2	64		
3	78	3	70	3	69		
4	67	4	67	4	60		
5	69	5	62	5	63		
6	73	6	70	6	70		
7	64	7	66	7	62		
8	72	8	65	8	70		
9	72	9	73	9	63		
Experimento 4 (150 s)		Experimento 5 (180 s)		Experimento 6 (210 s)		Experimento 7 (240 s)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	82	1	76	1	71	1	61
2	89	2	61	2	68	2	72
3	88	3	66	3	72	3	61
4	82	4	74	4	63	4	70
5	87	5	75	5	61	5	67
6	83	6	67	6	67	6	62
7	84	7	74	7	62	7	66
8	76	8	74	8	62	8	60
9	82	9	75	9	66	9	58

Tabla 6.7.90: Media aritmética y desviación estándar de espesores medidos.

t_2 (s)	Espesor de Membrana (μm)
60	72 ± 5
90	68 ± 3
120	65 ± 4
150	84 ± 4
180	71 ± 5
210	66 ± 4
240	64 ± 5

Tabla 6.7.91: Pesos de membrana medidos.

PESOS (g)							
Datos	60 s	90 s	120 s	150 s	180 s	210 s	240 s
Experimentales	0,6048	0,6084	0,6104	0,6036	0,6101	0,6111	0,608

- c) 15% de polisulfona en cloroformo, $t_2=3$ min, $V= 1,5$ ml, $v_2= [250,350$ rpm] de 20 en 20 rpm, placas Petri de 60 mm de diámetro

Tabla 6.7.92: Datos experimentales de espesores.

Experimento 1 (250 rpm)		Experimento 2 (270 rpm)		Experimento 3 (290 rpm)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	68	1	NO VÁLIDA	1	NO VÁLIDA
2	70	2			
3	77	3			
4	66	4			
5	74	5			
6	75	6			
7	63	7			
8	69	8			
9	73	9			
Experimento 4 (310 rpm)		Experimento 5 (330 rpm)		Experimento 6 (350 rpm)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	45	1	53	1	61
2	51	2	53	2	62
3	50	3	49	3	60
4	42	4	49	4	56
5	49	5	48	5	59
6	50	6	47	6	62
7	43	7	51	7	58
8	48	8	48	8	60
9	51	9	48	9	60

NOTA: No hay recubrimiento total por lo que hay presencia de huecos en los extremos en el caso de los experimentos 2 y 3.

Tabla 6.7.93: Media aritmética y desviaciones estándar de espesores medidos.

v_2 (rpm)	Espesor de Membrana (μm)
250	71 ± 5
310	48 ± 3
330	50 ± 2
350	60 ± 2

Tabla 6.7.94: Pesos de membrana.

Pesos (g)					
250 rpm	270 rpm	290 rpm	310 rpm	330 rpm	350 rpm
0,3895	0,348	0,3841	0,3643	0,3981	0,4007

- d) 15% en peso de polisulfona en cloroformo, $v_2=350$ rpm, $V= 2$ ml, $t_2= [1, 4$ min] de 30 s en 30 s, placas Petri de 60 mm de diámetro.

Tabla 6.7.95: Datos experimentales de espesores.

Experimento 1 (60 s)		Experimento 2 (90 s)		Experimento 3 (120 s)			
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)		
1	52	1	57	1	53		
2	51	2	56	2	51		
3	54	3	51	3	68		
4	52	4	54	4	50		
5	49	5	51	5	59		
6	53	6	50	6	63		
7	45	7	54	7	50		
8	46	8	57	8	51		
9	48	9	45	9	65		
Experimento 4 (150 s)		Experimento 5 (180 s)		Experimento 6 (210 s)		Experimento 7 (240 s)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	51	1	50	1	54	1	54
2	47	2	51	2	60	2	55
3	66	3	57	3	59	3	68
4	53	4	49	4	50	4	52
5	59	5	50	5	53	5	60
6	50	6	54	6	58	6	63
7	51	7	46	7	52	7	51
8	53	8	45	8	52	8	59
9	62	9	48	9	50	9	63

Tabla 6.7.96: Media aritmética y desviación estándar de espesores medidos.

t_2 (s)	Espesor de Membrana (μm)
60	50 ± 3
90	53 ± 4
120	57 ± 7
150	55 ± 6
180	50 ± 4
210	54 ± 4
240	58 ± 6

Tabla 6.7.97: Pesos de membrana.

Pesos (g)						
60 s	90 s	120 s	150 s	180 s	210 s	240 s
0,5596	0,5289	0,5226	0,5334	0,5747	0,5631	0,517

- e) 12,5% en peso de polisulfona en cloroformo, $v_2=250$ rpm, $V= 2$ ml, $t_2= [1, 4$ min] de 30 s en 30 s, placas Petri de 60 mm de diámetro.

Tabla 6.7.98: Datos experimentales de espesores medidos.

Experimento 1 (60 s)		Experimento 2 (90 s)		Experimento 3 (120 s)			
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)		
1	46	1	58	1	57		
2	47	2	53	2	52		
3	47	3	51	3	45		
4	46	4	48	4	49		
5	40	5	47	5	54		
6	47	6	52	6	47		
7	45	7	48	7	54		
8	46	8	44	8	49		
9	48	9	46	9	55		
Experimento 4 (150 s)		Experimento 5 (180 s)		Experimento 6 (210 s)		Experimento 7 (240 s)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	55	1	42	1	48	1	46
2	54	2	40	2	45	2	43
3	59	3	41	3	40	3	50
4	55	4	43	4	43	4	44
5	55	5	41	5	47	5	45
6	59	6	42	6	36	6	42
7	52	7	41	7	45	7	40
8	59	8	41	8	46	8	40
9	56	9	40	9	36	9	40

Tabla 6.7.99: Media aritmética y desviación estándar de espesores medidos.

t_2 (s)	Espesor de Membrana (μm)
60	45 \pm 2
90	49 \pm 4
120	51 \pm 4
150	56 \pm 3
180	41 \pm 1
210	43 \pm 5
240	43 \pm 3

Tabla 6.7.100: Pesos de membrana.

Pesos (g)							
Datos	60 s	90 s	120 s	150 s	180 s	210 s	240 s
Experimentales	0,4456	0,4805	0,5023	0,4555	0,4529	0,4501	0,511

- f) 12,5% en peso de polisulfona en cloroformo, $t_2=4$ min, $V= 2$ ml, $v_2= [400,560]$ de 20 en 20 rpm, placas Petri de 60 mm de diámetro

Tabla 6.7.101: Datos experimentales de espesores medidos.

Experimento 1 (400 rpm)		Experimento 2 (420 rpm)		Experimento 3 (440 rpm)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	33	1	33	1	38
2	32	2	40	2	36
3	30	3	38	3	37
4	30	4	33	4	39
5	34	5	43	5	36
6	36	6	43	6	32
7	32	7	38	7	34
8	35	8	41	8	37
9	36	9	40	9	36
Experimento 4 (460 rpm)		Experimento 5 (480 rpm)		Experimento 6 (500 rpm)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	31	1	18	1	25
2	29	2	21	2	22
3	27	3	21	3	32
4	35	4	19	4	25
5	29	5	20	5	31
6	31	6	22	6	35
7	30	7	19	7	20
8	33	8	22	8	28
9	29	9	21	9	34
Experimento 7 (520 rpm)		Experimento 8 (540 rpm)		Experimento 9 (560 rpm)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	33	1	44	1	28
2	26	2	44	2	39
3	23	3	41	3	26
4	28	4	39	4	29
5	31	5	41	5	36
6	34	6	30	6	25
7	32	7	26	7	33
8	35	8	21	8	35
9	34	9	22	9	36

Tabla 6.7.102: Media aritmética y desviación estándar de espesores medidos.

v_2 (rpm)	Espesor de Membrana (μm)
400	33 ± 2
420	38 ± 4
440	36 ± 2
460	30 ± 2
480	20 ± 1
500	28 ± 5
520	30 ± 4
540	34 ± 10
560	32 ± 5

Tabla 6.7.103: Pesos de membrana

Pesos (g)									
Datos	400 rpm	420 rpm	440 rpm	460 rpm	480 rpm	500 rpm	520 rpm	540 rpm	560 rpm
Experimentales	0,4291	0,4766	0,4708	0,3476	0,3004	0,349	0,3243	0,3141	0,3494

- g) 17% en peso de polisulfona en cloroformo, $v_2=250$ rpm, $V= 2$ ml, $t_2= [1,4$ min] de 30 s en 30s, placas Petri de 60 mm de diámetro.

Tabla 6.7.104: Datos experimentales de espesores

Experimento 1 (60 s)		Experimento 2 (90 s)		Experimento 3 (120 s)			
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)		
1	NO VÁLIDO	1	NO VÁLIDO	1	160		
2		2		116			
3		3		115			
4		4		106			
5		5		108			
6		6		94			
7		7		99			
8		8		102			
9		9		99			
Experimento 4 (150 s)		Experimento 5 (180 s)		Experimento 6 (210 s)		Experimento 7 (240 s)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	135	1	182	1	140	1	91
2	118	2	154	2	163	2	89
3	136	3	131	3	107	3	92
4	172	4	148	4	137	4	90
5	83	5	81	5	89	5	82
6	137	6	103	6	175	6	97
7	163	7	135	7	179	7	90
8	129	8	151	8	104	8	87
9	130	9	192	9	140	9	91

NOTA: En los experimentos 1 y 2 aparecen unas distribuciones bastante homogéneas que dificultan la medida de espesores.

Tabla 6.7.105: Media aritmética y desviación estándar de espesores medidos.

t_2 (s)	Espesor de Membrana (μm)
120	111 ± 20
150	134 ± 25
180	142 ± 35
210	137 ± 32
240	89 ± 4

Tabla 6.7.106: Pesos de membrana.

Pesos (g)							
Datos	60 s	90 s	120 s	150 s	180 s	210 s	240 s
Experimentales	0,6481	0,6578	0,6716	0,6582	0,6938	0,7045	0,6935

- h) 17% en peso de polisulfona en cloroformo, $t_2=4$ min, $V= 2$ ml, $v_2= [400,560]$ de 20 en 20 rpm, placas Petri de 60 mm de diámetro.

Tabla 6.7.107: Datos experimentales de espesores.

Experimento 1 (400 rpm)		Experimento 2 (420 rpm)		Experimento 3 (440 rpm)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	80	1	84	1	76
2	84	2	69	2	75
3	79	3	67	3	78
4	82	4	76	4	74
5	79	5	60	5	72
6	76	6	70	6	75
7	79	7	70	7	65
8	76	8	67	8	64
9	72	9	70	9	64
Experimento 4 (460 rpm)		Experimento 5 (480 rpm)		Experimento 6 (500 rpm)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	62	1	67	1	62
2	63	2	56	2	60
3	57	3	60	3	64
4	58	4	56	4	64
5	51	5	54	5	63
6	55	6	59	6	63
7	64	7	67	7	61
8	51	8	62	8	61
9	53	9	57	9	63
Experimento 7 (520 rpm)		Experimento 8 (540 rpm)		Experimento 9 (560 rpm)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	61	1	62	1	52
2	57	2	55	2	53
3	61	3	61	3	54
4	59	4	54	4	52
5	55	5	57	5	50
6	60	6	60	6	55
7	58	7	60	7	53
8	61	8	66	8	57
9	64	9	67	9	58

Tabla 6.7.108: Media aritmética y desviación estándar de espesores.

v₂ (rpm)	Espesor de Membrana (μm)
400	78 ± 4
420	70 ± 6
440	71 ± 5
460	57 ± 5
480	59 ± 1
500	62 ± 2
520	59 ± 5
540	60 ± 3
560	53 ± 2

Tabla 6.7.109: Pesos de membrana medidos.

Pesos (g)									
Datos	400 rpm	420 rpm	440 rpm	460 rpm	480 rpm	500 rpm	520 rpm	540 rpm	560 rpm
Experimentales	0,68	0,678	0,67	0,5424	0,5649	0,5701	0,5585	0,5219	0,5426

6.8. Resultados del método *Casting*

Al comienzo del proyecto, se han sintetizado membranas por el método tradicional *Casting*. Se han hecho tres tipos de experimentos con diferentes condiciones en cada uno de ellos:

a) Experimento 1: La disolución empleada en este caso ha sido la de polisulfona en diclorometano al 10% en peso, con placas Petri de polietileno como sustrato y vertiendo toda la disolución contenida en un vial de vidrio sobre el sustrato. En la tabla 6.8.1 se muestran 3 medidas de espesor para cada membrana:

Tabla 6.8.1: Datos experimentales

Prueba (Membrana)	Espesor (medida 1) (μm)	Espesor (medida 2) (μm)	Espesor (medida 3) (μm)	Espesor (promedio) (μm)
1	417	386	402	402
2	682	670	679	677

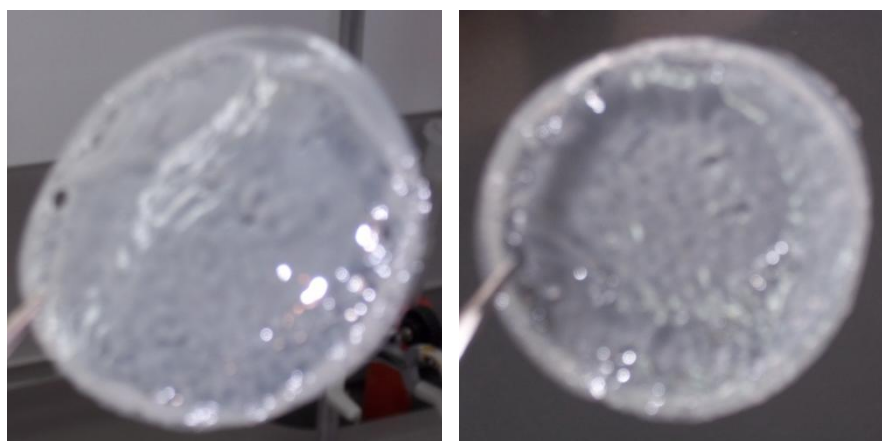


Figura 6.8.1: Membranas obtenidas en prueba 1 (izda.), 2 (centro) y 3 (dcha.) en placas Petri de poliestireno.

Como se puede observar en la Figura 6.8.1, se obtienen dos membranas con una superficie bastante heterogénea y con unos espesores muy elevados de orden de magnitud en torno a 400-600 μm . Al separar las membranas de la placa Petri, se han quedado restos del sustrato fuertemente adheridos a la superficie de las mismas debido a las posibles interacciones del sustrato (polietileno) con la polisulfona (Fuerzas de Van der Waals en general).

Aquí también se puede deducir con facilidad, que es mejor usar las placas Petri de vidrio como sustrato en vez de las de polietileno.

a) Experimento 2: La disolución empleada en este caso ha sido la de polisulfona en cloroformo al 10% en peso, sobre placas Petri de vidrio como sustrato y vertiendo 4 mL de disolución con una jeringa sobre el sustrato. A continuación se muestran en las tablas 2 y 4 los valores experimentales de espesor y peso, así como las medias aritméticas y desviaciones estándar correspondientes a los espesores de cada membrana (Ver Tabla 6.8.3):

Tabla 6.8.2: Valores experimentales de las medidas de espesor.

Medida	Espesor (m) (Experimento 1)	Espesor (m) (Experimento 2)	Espesor (m) (Experimento 3)	Espesor (m) (Experimento 4)	Espesor (m) (Experimento 5)
1	306	261	258	310	352
2	313	264	268	311	335
3	318	277	271	306	345
4	301	270	267	308	350
5	317	281	274	315	358
6	319	279	272	303	345
7	303	290	270	306	351
8	311	292	272	310	346
9	318	290	274	309	343

Tabla 6.8. 3: Media aritmética y desviación estándar de espesores.

Experimento	Espesor de Membrana (μm)
1	312 ± 7
2	278 ± 11
3	270 ± 5
4	309 ± 3
5	347 ± 6

Tabla 6.8.4: Valores de los pesos de membranas.

Experimento	Peso (g)
1	0,7568
2	0,7881
3	0,7865
4	0,8043
5	0,7902



Figura 6.8.2: Ejemplo de membranas obtenidas por el método Casting haciendo uso de placas Petri de vidrio y con 4 ml de volumen de disolución.

Como se puede observar en los distintos casos obtenidos (Ver Figura 6.8.2), se consiguen membranas con un espesor elevado de orden de magnitud entre 200 y 300 μm , con una distribución homogénea en toda la superficie del sustrato y sin problemas de interacción con el mismo, como ocurría en el caso de las placas Petri de polietileno.

c) Experimento 3: A continuación se representan en las tablas de la 5 a la 16 los datos y resultados de los experimentos que se han hecho para distintos volúmenes (1, 2, 3 y 4 ml) con distintas concentraciones (10, 12,5, 15 y 17%) para disoluciones de polisulfona en cloroformo:

a) Caso de 10%

EXPERIMENTO 1 (V=1 ml)		EXPERIMENTO 2 (V=2 ml)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	62	1	155
2	70	2	159
3	73	3	155
4	63	4	158
5	67	5	153
6	70	6	155
7	60	7	154
8	64	8	150
9	65	9	148
EXPERIMENTO 3 (V=3 ml)		EXPERIMENTO 4 (V=4 ml)	
Medida	Espesor (μm)	Medida	Espesor (μm)
1	214	1	273
2	215	2	273
3	217	3	271
4	212	4	275
5	210	5	275
6	221	6	270
7	231	7	272
8	211	8	275
9	213	9	272

Tabla 6.8.5: Valores experimentales de las medidas de espesor.

Experimento	Espesor de Membrana (μm)
1	66,00 \pm 4
2	154,11 \pm 3
3	216,00 \pm 7
4	272,89 \pm 2

Tabla 6.8.6: Valores de media aritmética y desviación estándar de espesores.

Experimento	Peso (g)
1	0,1912
2	0,3990
3	0,5920
4	0,7626

Tabla 6.8.7: Valores de los pesos de membranas.

b) Caso de 12,5%

EXPERIMENTO 1 (V=1 ml)		EXPERIMENTO 2 (V=2 ml)	
Medida	Espesor (m)	Medida	Espesor (m)
1	119	1	166
2	108	2	158
3	97	3	135
4	121	4	168
5	93	5	149
6	97	6	131
7	91	7	168
8	91	8	159
9	89	9	136
EXPERIMENTO 3 (V=3 ml)		EXPERIMENTO 4 (V=4 ml)	
Medida	Espesor (m)	Medida	Espesor (m)
1	253	1	337
2	258	2	339
3	258	3	344
4	251	4	332
5	256	5	341
6	256	6	344
7	243	7	330
8	255	8	342
9	254	9	342

Tabla 6.8.8: Valores experimentales de las medidas de espesor.

Experimento	Espesor de Membrana (μm)
1	101±12
2	152±15
3	254±5
4	339±5

Tabla 6.8.9: Valores de media aritmética y desviación estándar de espesores.

Experimento	Peso (g)
1	0,2406
2	0,4094
3	0,7043
4	0,9655

Tabla 6.8.10: Valores de los pesos de membranas.

c) Caso de 15%

EXPERIMENTO 1 (V=1 ml)		EXPERIMENTO 2 (V=2 ml)	
Medida	Espesor (m)	Medida	Espesor (m)
1	121	1	242
2	121	2	242
3	119	3	235
4	112	4	236
5	116	5	225
6	130	6	227
7	117	7	233
8	121	8	227
9	118	9	226
EXPERIMENTO 3 (V=3 ml)		EXPERIMENTO 4 (V=4 ml)	
Medida	Espesor (m)	Medida	Espesor (m)
1	336	1	330
2	348	2	330
3	350	3	334
4	350	4	330
5	348	5	324
6	349	6	339
7	342	7	347
8	343	8	331
9	351	9	332

Tabla 6.8.11: Valores experimentales de las medidas de espesor.

Experimento	Espesor de Membrana (µm)
1	119±5
2	233±7
3	346±5
4	333±7

Tabla 6.8.12: Valores de media aritmética y desviación estándar de espesores.

Experimento	Peso (g)
1	0,3072
2	0,5733
3	0,8786
4	1,2180

Tabla 6.8.13: Valores de los pesos de membranas.

d) Caso de 17%

EXPERIMENTO 1 (V=1 ml)		EXPERIMENTO 2 (V=2 ml)	
Medida	Espesor (m)	Medida	Espesor (m)
1	NO VÁLIDA	1	200
2		2	207
3		3	215
4		4	198
5		5	182
6		6	209
7		7	204
8		8	206
9		9	201
EXPERIMENTO 3 (V=3 ml)		EXPERIMENTO 4 (V=4 ml)	
Medida	Espesor (m)	Medida	Espesor (m)
1	414	1	700
2	429	2	502
3	434	3	521
4	423	4	660
5	431	5	245
6	436	6	527
7	415	7	702
8	430	8	681
9	429	9	540

Tabla 6.8.14: Valores experimentales de las medidas de espesor.

En el caso del experimento 1, la distribución es muy heterogénea y el recubrimiento es incompleto debido a la insuficiencia de muestra y elevada viscosidad, lo que dificulta la distribución de la disolución sobre el sustrato.

Tabla 6.8.15: Valores de media aritmética y desviación estándar de espesores.

Experimento	Espesor de Membrana (Valores de Media Aritmética) (μm)
1	-
2	202 ± 9
3	427 ± 8
4	564 ± 146

Tabla 6.8.16: Valores de los pesos de membranas.

Experimento	Peso (g)
1	0,3098
2	0,5262
3	0,8759
4	1,3947

6.9. Resultados para los casos de membranas mixtas en *spin coater*

6.9.1. Caso 1: Influencia del tiempo, t_2

a) Caso de 1,3 g de ETS-10 (8% en peso de soluto y 1,2% en disolución)

	EXPERIMENTO 1 (1')	EXPERIMENTO 2 (1' 30'')	EXPERIMENTO 3 (2')	EXPERIMENTO 4 (2' 30'')	EXPERIMENTO 5 (3')
Medida	Espesor (μm)	Espesor (μm)	Espesor (μm)	Espesor (μm)	Espesor (μm)
1	94	95	72	67	65
2	95	215	391	67	63
3	606	84	382	64	63
4	625	295	64	61	62
5	830	161	375	67	61
6	98	74	369	62	60
7	614	264	105	70	57
8	583	259	68	192	61
9	825	155	64	64	59
	EXPERIMENTO 6 (3' 30'')	EXPERIMENTO 7 (4')	EXPERIMENTO 8 (4' 30'')	EXPERIMENTO 9 (5')	EXPERIMENTO 10 (5' 30'')
Medida	Espesor (μm)	Espesor (μm)	Espesor (μm)	Espesor (μm)	Espesor (μm)
1	153	345	174	129	116
2	152	50	252	120	301
3	148	47	242	140	298
4	144	354	223	111	424
5	78	352	257	135	186
6	147	90	156	113	113
7	136	54	244	114	119
8	133	351	229	131	148
9	138	123	232	136	326

Tabla 6.9.1: Datos experimentales de espesores.

PESOS (g)									
1'	1' 30''	2'	2' 30''	3'	3' 30''	4'	4' 30''	5'	5' 30''
0,5734	0,5626	0,5677	0,5810	0,5800	0,5488	0,5474	0,5451	0,5296	0,5520

Tabla 6.9.2: Datos experimentales de pesos.

t2 (s)	Espesor de Membrana (μm)
60	486 \pm 306
90	178 \pm 84
120	210 \pm 161
150	79 \pm 42
180	61 \pm 2
210	137 \pm 23
240	196 \pm 148
270	223 \pm 35
300	125 \pm 11
330	226 \pm 114

Tabla 6.9.3: Valores de media aritmética y desviación estándar de espesores.

b) Caso de **0,5217 g** de ETS-10 (8% en peso de soluto y 1,2% en disolución)

	EXPERIMENTO 1 (1')	EXPERIMENTO 2 (1' 30'')	EXPERIMENTO 3 (2')	EXPERIMENTO 4 (2' 30'')	EXPERIMENTO 5 (3')
Medida	Espesor (mm)	Espesor (mm)	Espesor (mm)	Espesor (mm)	Espesor (mm)
1	75	61	57	86	84
2	85	60	59	115	77
3	83	61	55	89	71
4	55	79	63	109	77
5	56	55	58	105	70
6	70	56	60	80	68
7	78	58	64	106	75
8	53	64	61	101	78
9	54	56	65	71	66
	EXPERIMENTO 6 (3' 30'')	EXPERIMENTO 7 (4')	EXPERIMENTO 8 (4' 30'')	EXPERIMENTO 9 (5')	EXPERIMENTO 10 (5' 30'')
Medida	Espesor (mm)	Espesor (mm)	Espesor (mm)	Espesor (mm)	Espesor (mm)
1	76	142	110	163	155
2	75	135	94	111	182
3	73	61	145	158	156
4	81	135	73	134	160
5	88	137	69	151	155
6	87	61	144	151	150
7	81	78	79	123	162
8	83	133	73	149	167
9	86	86	75	152	172

Tabla 6.9.4: Datos experimentales de espesores.

PESOS (g)										
Datos	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330
Experimentales	0,5899	0,5172	0,5792	0,6704	0,6841	0,6663	0,5957	0,5855	0,5938	0,6395

Tabla 6.9.5: Datos experimentales de pesos.

t2 (s)	Espesor de Membrana (μm)
60	68±13
90	61±7
120	60±3
150	96±15
180	74±6
210	81±6
270	96±30
300	144±17
330	162±10

Tabla 6.9.6: Valores de media aritmética y desviación estándar de espesores.

6.9.2. Caso 2: Influencia de la velocidad, v_2

	EXPERIMENTO 1 (400 rpm)	EXPERIMENTO 2 (420 rpm)	EXPERIMENTO 3 (440 rpm)	EXPERIMENTO 4 (460 rpm)	EXPERIMENTO 5 (480 rpm)
Medida	Espesor (mm)	Espesor (mm)	Espesor (mm)	Espesor (mm)	Espesor (mm)
1	59	62	69	70	55
2	75	60	84	77	86
3	85	75	58	76	55
4	59	69	86	73	50
5	59	63	77	68	88
6	81	60	66	67	75
7	58	64	68	56	80
8	60	55	68	53	53
9	63	58	65	63	50
	EXPERIMENTO 6 (500 rpm)	EXPERIMENTO 7 (520 rpm)	EXPERIMENTO 8 (540 rpm)	EXPERIMENTO 9 (560 rpm)	EXPERIMENTO 10 (580 rpm)
Medida	Espesor (mm)	Espesor (mm)	Espesor (mm)	Espesor (mm)	Espesor (mm)
1	66	66	52	47	87
2	61	62	50	41	92
3	54	55	53	55	86
4	63	61	50	44	80
5	54	60	62	49	78
6	58	89	50	46	83
7	59	54	62	43	87
8	70	60	50	46	90
9	54	76	52	48	85

Tabla 6.9.7: Datos experimentales de espesores.

PESOS (g)										
Datos	400	420	440	460	480	500	520	540	560	580
Experimentales	0,5727	0,5653	0,5583	0,5774	0,5478	0,5518	0,5428	0,5011	0,5201	0,4594
Teóricos	0,2955	0,2906	0,2857	0,2806	0,2754	0,2701	0,2647	0,2592	0,2536	0,2479

Tabla 6.9.8: Datos experimentales de pesos.

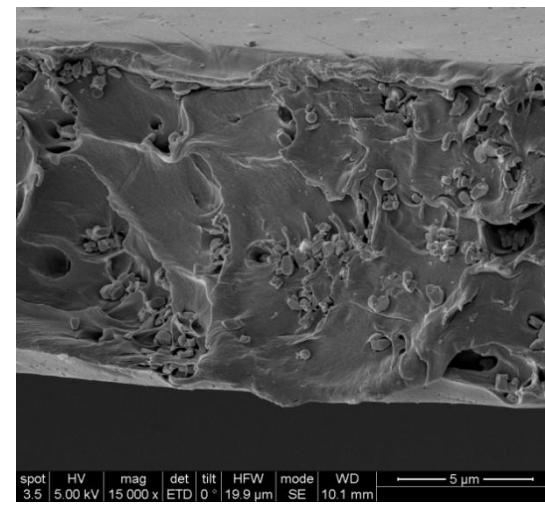
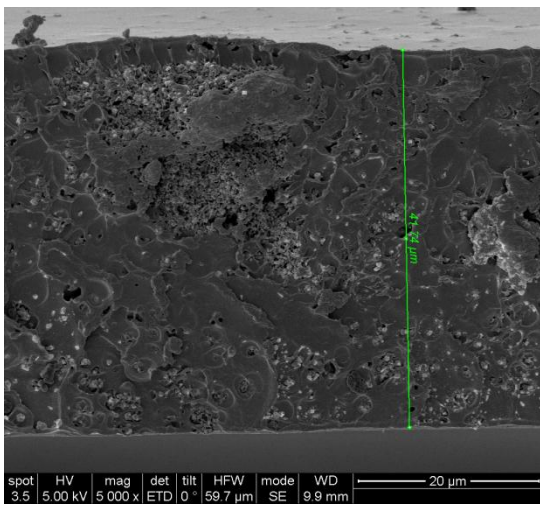
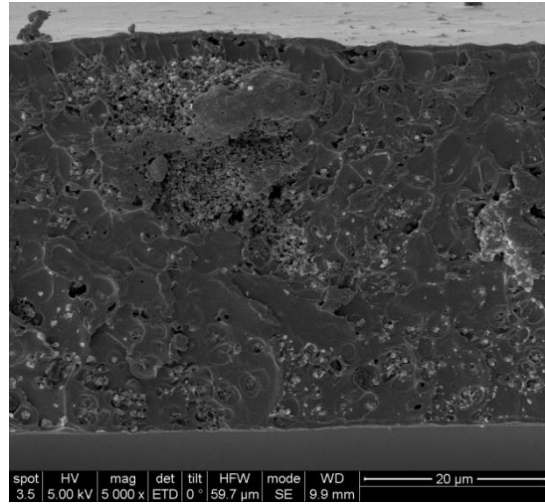
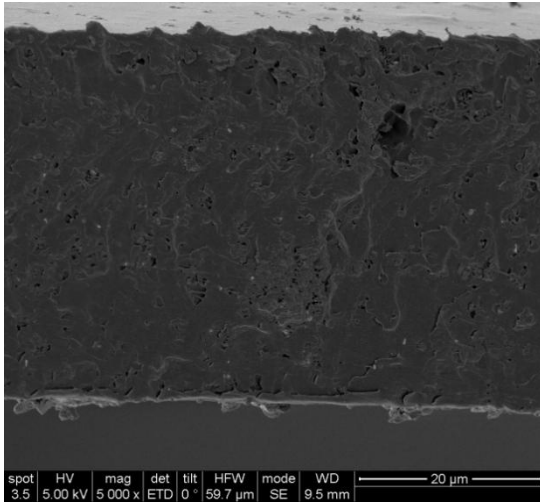
Tabla 6.9.9: Valores de media aritmética y desviación estándar de espesores.

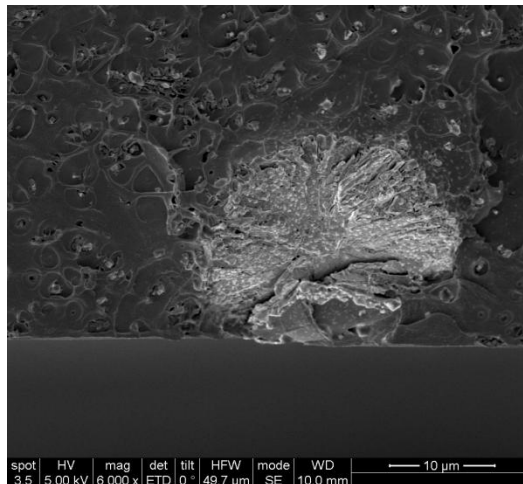
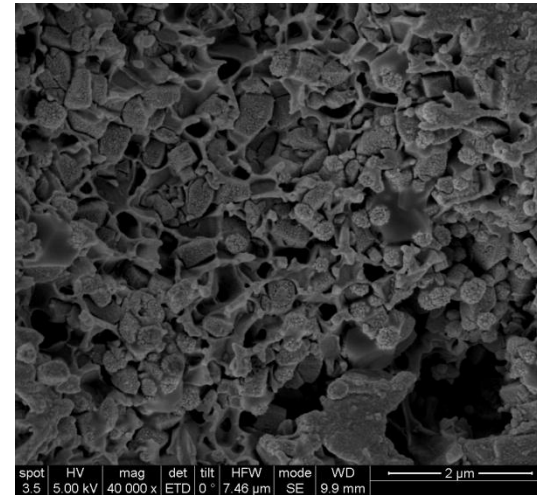
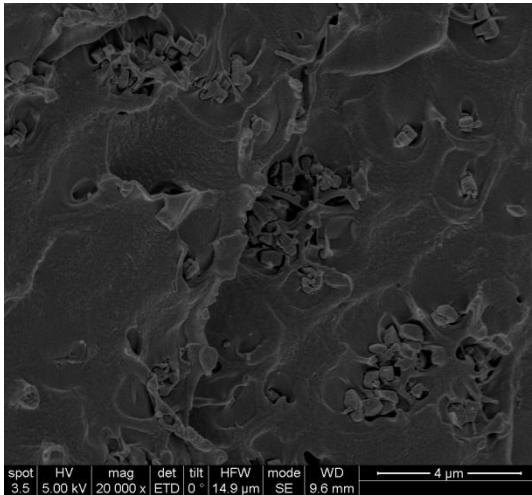
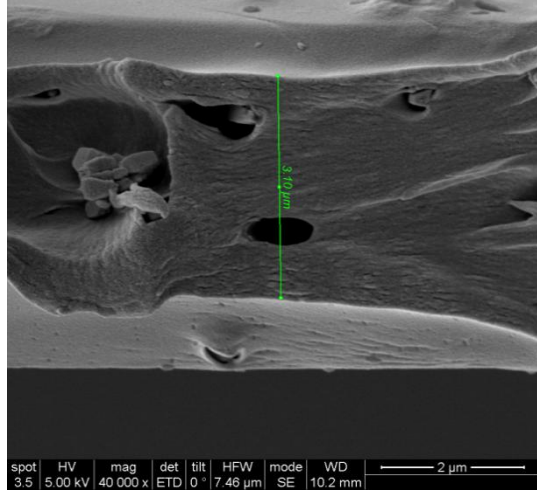
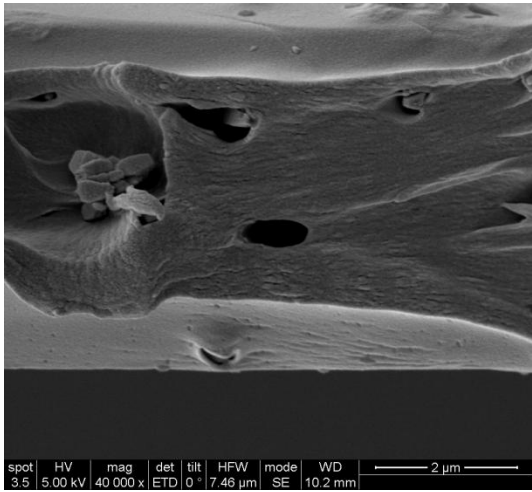
v2 (rpm)	Espesor de Membrana (μm)
400	67±11
420	63±6
440	71±9
460	67±8
480	66±16
500	60±6
520	65±11
540	53±5
560	47±4
580	85±5

6.10. Caracterización de membranas mixtas con SEM

En este apartado de los Anexos se incluyen el resto de imágenes capturadas con SEM y que pueden resultar también interesantes para ampliar la información relativa a los casos de membranas mixtas estudiados.

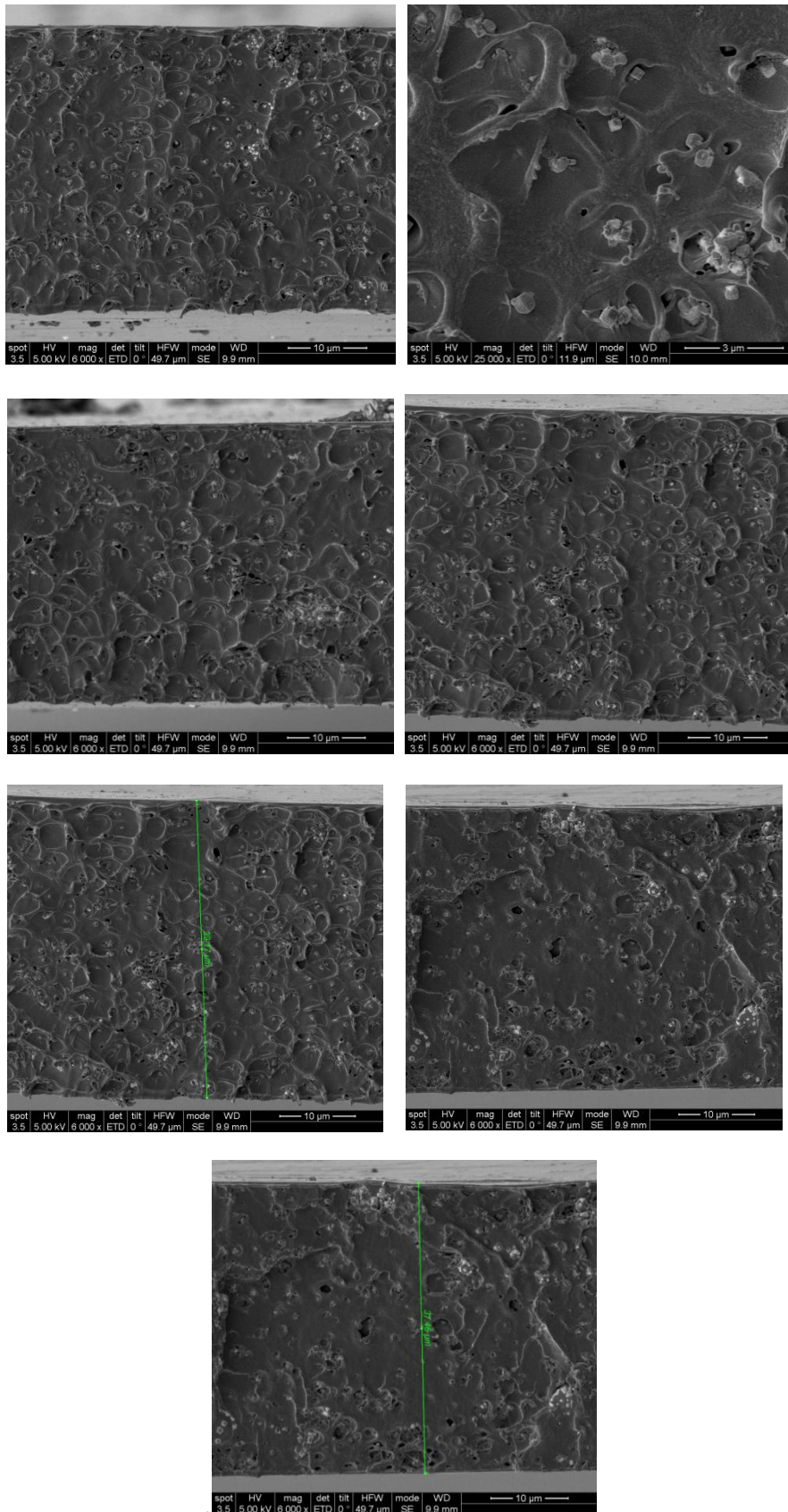
a) Caso 1: $v_2=250$ rpm, $V=2$ ml y $t_2=1\phi$





Figuras 1-9: Fotografías de microscopía electrónica de barrido del caso de membranas mixtas.

b) Caso 1: $v_2=250$ rpm, $V=2$ ml y $t_2=1\phi 30\phi$



Figuras 10-16: Fotografías de microscopía electrónica de barrido del caso de membranas mixtas.

