



Trabajo Fin de Grado

Desarrollo de Membranas Asimétricas de Película Delgada MOF-Polímero para Nanofiltración

Development of Thin Film Nanocomposite MOF-Polymer Membranes for Nanofiltration

Autor/es

Daniel Antorán Navarro

Ponente

Carlos Téllez Ariso

Director/es

Marta Navarro Rojas
Lorena Pasetta Martínez

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2016



DECLARACIÓN DE
AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D^a. DANIEL ANTORÁN NAVARRO,

con nº de DNI 17766090-Q en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)
GRADO _____, (Título del Trabajo)
Desarrollo de Membranas Asimétricas de Película Delgada MOF-Polímero para
Nanofiltración.

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 22 de septiembre de 2016

Fdo: DANIEL ANTORÁN NAVARRO

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, debo agradecer la oportunidad del doctor Carlos Tellez en permitirme participar en el presente proyecto de investigación del CREG.

También agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad, la financiación recibida a través del proyecto MAT2013-40556-R”.

A Marta y Lorena por su compañerismo, paciencia y dedicación.

Desarrollo de Membranas Asimétricas de Película Delgada MOF-Polímero para Nanofiltración

RESUMEN

Este trabajo fin de grado, forma parte de la investigación sobre capas de separación ultrafinas (espesores del orden de la micra o incluso menor) del grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) de la Universidad de Zaragoza persiguiéndose la optimización de estas membranas para la nanofiltración de disolventes orgánicos (OSN).

El principal objetivo de este trabajo fue la combinación de compuestos metal-orgánicos porosos (MOFs) pertenecientes a la subfamilia de los ZIFs (ZIF-8, ZIF-11, ZIF-67 y ZIF-93) con poliamida en membranas compuestas de película delgada (TFC). Se preparan membranas novedosas de doble capa MOF-TFC que consisten en sintetizar una capa de MOF sobre un soporte de poliimida mediante un proceso de síntesis interfacial y a continuación la polimerización interfacial de la poliamida. Por comparación se preparan membranas TFN-MOF en las que durante el proceso de polimerización de la poliamida sobre el soporte se incorporan las nanopartículas de MOFs. Además, también se modificaron algunos parámetros en la preparación del soporte poroso asimétrico de poliimida como la composición de la disolución de casting o la temperatura o la composición del baño de coagulación para comprobar como afectaban a las propiedades del mismo.

Los resultados obtenidos de las membranas MOF-TFC y TFN-MOF en los experimentos de OSN se han comparado entre ellos y con membranas TFC sin MOF. Mediante las técnicas de caracterización de microscopía electrónica de barrido (SEM), SEM con microanálisis (SEM-EDX), difracción de rayos X (XRD) y el análisis termogravimétrico (TGA), se ha logrado establecer la correcta incorporación de los ZIFs en las membranas MOF-TFC y TFN-MOF.

En el proceso de OSN, se utilizó como alimentación una disolución del colorante Amarillo crepúsculo (452 Da) en metanol, aplicando una presión de 20 bares para hacerla circular a través de la membrana y temperatura de 25 °C. Gracias a la incorporación de los MOFs, las membranas MOF-TFC y TFN-MOF han obtenido un mejor rendimiento en comparación con TFC. Los mejores resultados se han obtenido para los ZIFs ZIF-93 y ZIF-8 en la síntesis de TFN-MOF y ZIF-8 en MOF-TFC.

Tabla de contenido

1	INTRODUCCIÓN	2
1.1	Antecedentes del proyecto	2
1.2	Fundamento teórico	3
1.2.1	Clasificación de filtración por membranas	4
1.2.2	Nanofiltración de disolventes orgánicos (OSN)	5
1.2.3	Compuestos metal – orgánicos (<i>Metal – Organic Frameworks</i> , MOFs)	9
1.3	Objetivos	13
2	Parte experimental	15
2.1	Síntesis de MOFs	15
2.1.1	ZIF 67	15
2.1.2	ZIF-93	15
2.1.3	ZIF-11	16
2.1.4	ZIF-8	16
2.2	Preparación de membranas para OSN	16
2.2.1	Preparación de soportes de P84	16
2.2.2	Membranas compuestas de película delgada TFC	19
2.2.3	Membranas doble capa MOF-TFC	20
2.2.4	Membranas TFN-MOF	22
2.3	OSN en modo discontinuo	22
2.4	Técnicas de caracterización	25
3	Resultados y discusión	27
3.1	Caracterización de los MOFs	27
3.1.1	SEM	27
3.1.2	XRD	28
3.1.3	TGA	29
3.2	Caracterización de las membranas poliméricas TFC	30
3.2.1	Efecto del soporte en OSN	32
3.2.2	Efecto del postratamiento	34
3.3	Caracterización de las membranas con MOFs	35
3.3.1	XRD	35
3.3.2	SEM-EDX	36
3.3.3	Efecto de la adición de MOF en las membranas TFC	38
4	Conclusiones	40
5	Bibliografía	41
6	Anexos	45

6.1	Anexo 1: Listado de acrónimos utilizados en el trabajo.....	45
6.2	Anexo 2: Imágenes SEM: Lotes de soportes poliméricos	47
6.2.1	Adición de acetona en la disolución casting junto con DMSO.....	47
6.2.2	Variación de la temperatura y composición en la disolución casting.....	48
6.3	Anexo 3: Imágenes SEM: corte transversal de membranas	49

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes del proyecto

Este Trabajo Fin de Grado, forma parte de una línea de investigación sobre membranas del grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente (IQTMA) y al Instituto Universitario de Nanociencia de Aragón de la Universidad de Zaragoza. Las tecnologías de membrana se han mostrado como procesos competitivos, eficientes energéticamente y medioambientalmente limpios frente a procesos clásicos de separación.

Esta línea de investigación es muy amplia e incluye desde la preparación y caracterización de membranas poliméricas y/o inorgánicas a su aplicación a diversos procesos de separación ya sea en fase gas o fase líquida. En una de estas ramas de investigación en 2013 se colaboró con el Prof. A.G. Livingston del Imperial College en el desarrollo de novedosas membranas preparadas por polimerización interfacial de poliamida con nanopartículas (50-150 nm) de distintos MOFs (ZIF-8, MIL-53(Al), NH₂-MIL-53(Al) y MIL-101(Cr)) [1] y se aplicaron a la nanofiltración de disolventes orgánicos. Los MOFs (“metal-organic framework”) son estructuras porosas metal-orgánico con un potencial tremendo dadas sus excepcionales propiedades que se expondrán más adelante [2] y que sirvieron para mejorar las propiedades de separación de la poliamida. A partir de esa fecha y gracias al proyecto “Innovaciones en MOFs para aplicaciones energética y ambientalmente eficientes: nanofiltración y catálisis en biorrefinerías (MAT2013-40556-R)” se han desarrollado en el grupo CREG sistemas experimentales para la preparación de membranas por polimerización interfacial y plantas para la realización de test de nanofiltración. En este contexto, la investigación que se realiza en este TFG persigue optimizar el proceso de nanofiltración de disolventes orgánicos mediante la utilización de soportes poliméricos y compuestos metal-orgánicos (*Metal-Organic Frameworks*, MOFs) [1, 2]. En concreto, la diferencia en este TFG consiste en que en primer lugar sobre un soporte de copoliimida se realiza la síntesis del MOF por un proceso de síntesis interfacial y a continuación la polimerización interfacial de la poliamida, este tipo de membranas se van a denominar de “doble capa MOF-TFC”. En el trabajo pionero del grupo CREG [1] se incorporaban las nanopartículas de MOFs durante el proceso de polimerización de la poliamida sobre el soporte, denominándose estas membranas “TFN-MOF”. TFC se refiere a membranas compuestas de película delgada (Thin Film Composite, TFC) y

TFN a membranas nanocompuestas de película delgada (Thin Film Nanocomposite, TFN). Los MOFs que se han utilizado en este trabajo pertenecen a la subfamilia de los ZIFs: ZIF-67, ZIF-93, ZIF-11 y ZIF-8.

Por otra parte, a lo largo del trabajo se van a abordar otros problemas inherentes al proceso, como el uso de disolventes orgánicos perjudiciales para la salud y el medio ambiente [3]. En trabajos anteriores, como los publicados por Jimenez Solomon y cols. [4] o el realizado en este grupo por Sorribas y cols. [1], se empleaba la N,N-dimetilformamida (*Dimethylformamide*, DMF), de gran toxicidad, como disolvente de activación. Posteriormente, Jimenez y cols. [5] utilizaron DMSO, un disolvente de baja toxicidad [6, 7], y sintetizaron membranas compuestas de película delgada obteniendo buenos datos de nanofiltración. En este trabajo, se ha realizado un estudio exhaustivo del uso de DMSO con el fin de, en un futuro, tratar todas las membranas con él. Además, se pretende estudiar el efecto que tiene sobre el funcionamiento de los soportes la variación de ciertas condiciones como la composición de la disolución de casting o la composición y la temperatura del baño de coagulación [8, 9].

En esta gama de filtraciones, donde el rechazo se produce a nivel molecular, las interacciones entre soluto y disolvente, el disolvente y la membrana, así como entre el soluto y la membrana ejercen un papel clave. Sin embargo, surgen problemas para implementar este tipo de membranas a gran escala en la Industria química. Una de las principales razones, es la baja resistencia de las membranas a disolventes orgánicos. La finalidad de este trabajo, es incorporar con éxito los MOFs mediante las técnicas de síntesis descritas anteriormente para aumentar el rendimiento de las membranas y estudiar cuál tendría una mejor implantación en la Industria Química.

1.2 Fundamento teórico

Las membranas, son barreras semipermeables capaces de restringir o favorecer el movimiento de componentes fluidos a través de ellas gracias a una fuerza impulsora (diferencia de gradiente de concentración o de presión, o diferencia de potencial eléctrico), con el propósito de separar y obtener una corriente con alto contenido de uno o varios componentes (retenido), y otra con bajo contenido o ausencia de éstos (permeado) (*Figura 1*) [10].

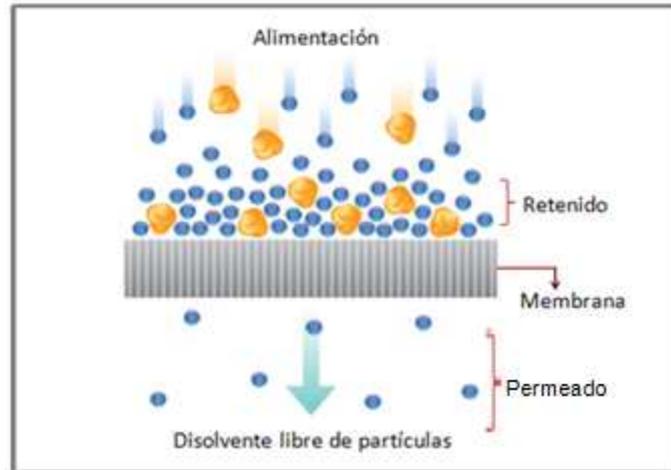


Figura 1: Esquema del módulo de membrana

1.2.1 Clasificación de filtración por membranas

Los procesos de filtración por membrana (microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa) son procesos de separación en los que la fuerza impulsora viene dada por un gradiente de presiones y el disolvente se encuentra en fase líquida, ya sea un líquido acuoso u orgánico.

Estos procesos pueden clasificarse de acuerdo a la presión de trabajo, al tamaño de los solutos que son retenidos por la membrana o el tamaño de poro (nm) del soporte, al valor de corte de la membrana o peso molecular mínimo del soluto que puede ser retenido (*molecular weight cutoff*, MWCO) o al mecanismo de transporte que gobierna el proceso de separación. En la *Figura 2* puede verse una clasificación de los procesos de filtración mediante membranas. En la nanofiltración, la presión de trabajo aplicada a las membranas tiene un rango de 5 a 20 bares, y el tamaño de soluto retenido es de hasta 2 nm.

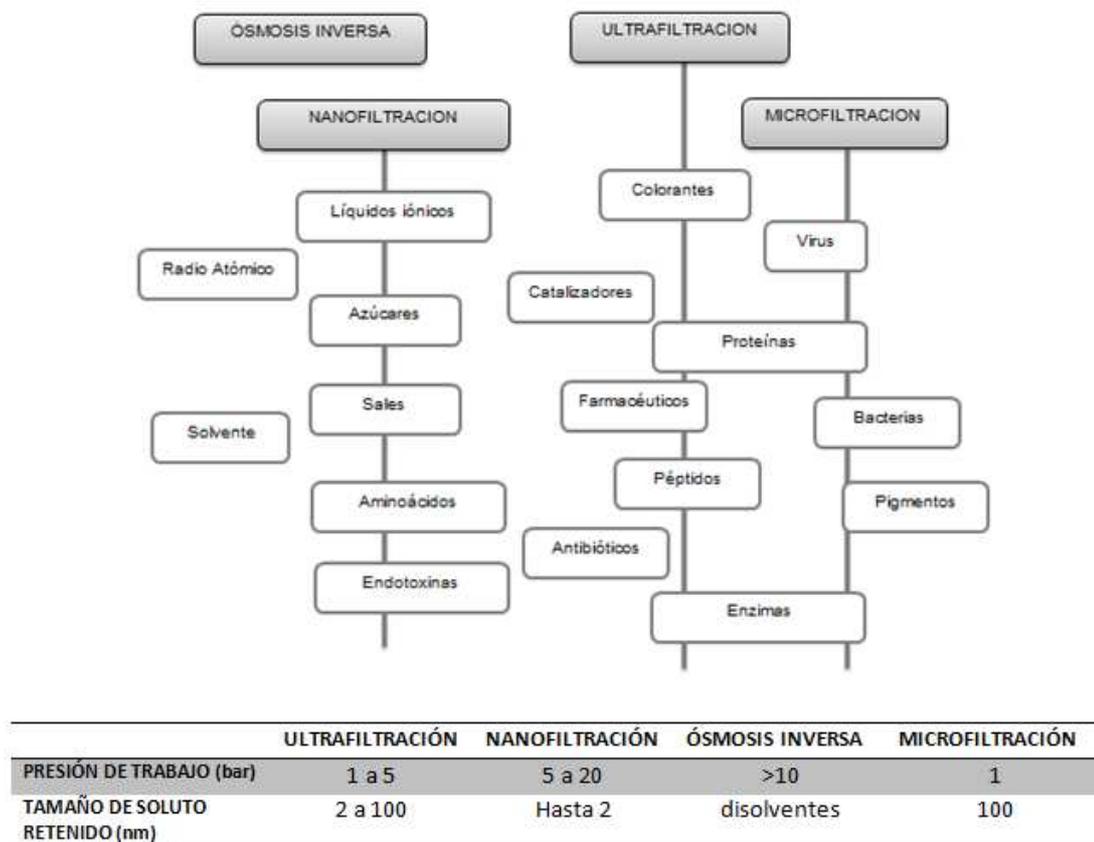


Figura 2. Clasificación de los procesos de filtración por membranas [11].

1.2.2 Nanofiltración de disolventes orgánicos (OSN)

El término “nanofiltración” se propuso por primera vez en 1984 [11, 12]. Los procesos de tratamientos de agua o de agua residual, como el que se describe en el trabajo de Nataraj y cols. [13] para la depuración de agua en la industria textil, fueron el primer enfoque de su aplicación y su uso más común a nivel comercial. En los últimos años el uso de esta tecnología se ha aplicado a la purificación de mezclas basadas en disolventes orgánicos, acuñándose el término “nanofiltración de disolventes orgánicos” (OSN) [11].

El rendimiento de una membrana queda generalmente caracterizado por dos parámetros: el flujo (o caudal) de permeado y el rechazo (o selectividad).

- Flujo de permeado: se define como el volumen de líquido (L) que fluye a través de la membrana por unidad de área (m²) y por unidad de tiempo (h) (Ecuación 1). El término permeación se utiliza, para normalizar la presión (bar) aplicada en los procesos de separación y poder realizar comparaciones entre membranas medidas a presiones diferentes (Ecuación 2).

$$Q \equiv \left(\frac{L}{m^2 h} \right) \quad (\text{Ecuación 1})$$

$$P \equiv \left(\frac{L}{m^2 h \text{ bar}} \right) \quad (\text{Ecuación 2})$$

- Rechazo: Este segundo término expresado en la *Ecuación 3*, se calcula como una función de la concentración de soluto que se encuentra presente en el permeado ($c_{i,l}$) y la concentración de soluto presente en el retenido ($c_{i,o}$) (o alimentación): siendo $c_{i,l}$ la concentración de soluto presente en el permeado y $c_{i,o}$ la concentración de soluto presente en el retenido.

$$Rej_i = 100 \left(1 - \frac{c_{i,l}}{c_{i,o}} \right) \quad (\text{Ecuación 3})$$

Además, como se ha citado anteriormente, el MWCO (1.2.1) es otro término que se utiliza para caracterizar el rendimiento de la membrana y se define como el peso molecular del soluto de menor tamaño para el que la membrana presenta un rechazo del 90%.

1.2.2.1 Tipos de membranas para OSN

Para la obtención de membranas con excelentes propiedades en nanofiltración de disolventes orgánicos, la selección de los materiales se hace en base a que posean las siguientes características: capacidad para formar películas, estabilidad térmica y química, disponibilidad comercial, precio y la afinidad química por los componentes de la alimentación. Los materiales empleados para la obtención de este tipo de membranas suelen ser de naturaleza orgánica (polimérica) e inorgánica (cerámica) [10].

En este trabajo, se prepararán membranas poliméricas, las cuales han sido las más desarrolladas tanto a nivel industrial como en investigación en los últimos años. Aunque presentan inconvenientes frente a las membranas cerámicas, como el hinchamiento o la compactación bajo presión, son más baratas, dúctiles, menos frágiles y más fáciles de escalar [11]. En este proyecto se van a desarrollar membranas poliméricas compuestas de poliimida (Lenzing, P84), que ofrece resistencia mecánica, química y biológica a la membrana. Además, se componen de una capa fina y selectiva de poliamida, que aporta una excelente estabilidad térmica y química [10].

Entre los tipos de membranas poliméricas están las membranas asimétricas (*Integrally skinned asymmetric*, ISA) y las membranas compuestas de película delgada (*Thin Film Composite*, TFC) [11].

– Membranas Asimétricas (ISA).

Las membranas ISA, están constituidas por una capa delgada selectiva en su parte superior que se soporta sobre otra capa más porosa del mismo material, ambas formadas al mismo tiempo. La parte superior influye en el rendimiento de la membrana (selectividad y permeabilidad).

Estas membranas se forman por inversión de fases, técnica que fue desarrollada por Loeb y Sourirajan en los años 60 [14]. Primero se realiza el moldeado-laminado (casting) del soporte de P84 e inmediatamente después se lleva a cabo la inversión de fases, sumergiendo el soporte polimérico en un medio acuoso donde el polímero es poco soluble. Con el cambio de fase, el agua difunde a través de la fase orgánica, lo que provoca que el polímero precipite en la superficie de la membrana y se cree una capa densa que dificulta el paso de agua a través de la membrana. De este modo, se acaba creando una distribución de poros asimétrica.

Como se ha mencionado, la capa delgada de la parte superior posibilita obtener las mayores selectividades y permeabilidades, pero debe tenerse en cuenta el compromiso en el valor de estas variables, ya que por ejemplo, con membranas más gruesas y densas se logran selectividades más altas y permeabilidades más bajas.

– Membranas compuestas de película delgada (TFC)

El otro tipo de membranas poliméricas, las membranas TFC (*Figura 3*), se componen de una capa ultrafina de separación, en este caso de poliamida, situada en la parte superior de la segunda, en nuestro caso de poliimida. La capa ultrafina se forma sobre la superficie del soporte poroso de poliimida, que es el encargado de proporcionar estabilidad mecánica y permitir la formación de una capa superior libre de defectos. A menudo, este soporte poroso se apoya sobre un sustrato, en nuestro caso un soporte de polipropileno para mejorar su resistencia mecánica y manipulación. Gracias a su estructura jerarquizada, es posible optimizar independientemente cada capa de la membrana para conseguir maximizar el rendimiento global [10].

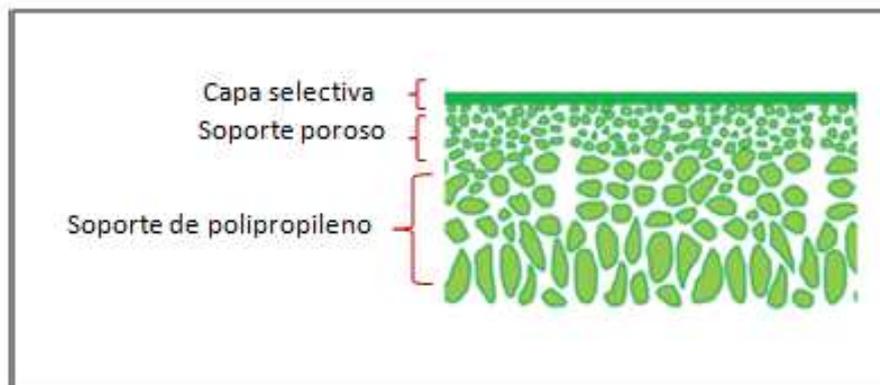


Figura 3. Representación esquemática de membrana compuesta de película delgada (TFC) [15].

Entre los métodos existentes para la formación de la película delgada de poliamida sobre el soporte poroso de poliimida se encuentran: el casting de una película ultrafina por separado y a continuación laminarla sobre el soporte poroso; la polimerización interfacial en la superficie de un soporte; el recubrimiento por inmersión vertiendo la solución de casting de un polímero en un soporte o depositar directamente una película de barrera de un plasma de monómeros en fase gaseosa. El método utilizado en este trabajo ha sido la polimerización interfacial [11].

La polimerización interfacial (IP), es una técnica que fue reportada por primera vez por Cadotte [16] y consiste en la formación de una película delgada mediante la polimerización “in situ” de dos monómeros reactivos: diamina y cloruro de acilo, en la interfaz de dos fases inmiscibles [11]. La diamina se disuelve en agua, y el soporte se impregna con esta solución, después se retira el exceso de agua y se pone el soporte en contacto con la fase orgánica que contiene cloruro de acilo. Así, mediante la IP se forma una capa de poliamida en la parte superior que ejerce la función de capa selectiva. Gracias a eso se pudieron empezar a emplear las membranas poliméricas para la filtración de líquidos orgánicos.

Por otro lado, Jeong y cols. [17] publicaron por primera vez un tipo de membranas conocidas como membranas nanocompuestas de película delgada (*Thin Film Nanocomposite*, TFN). Son membranas con la misma constitución que las membranas TFC, con la diferencia de la incorporación de nanopartículas en la capa de poliamida [18, 19]. Las nanopartículas se dispersan en la solución orgánica, siendo incorporadas a la capa de poliamida durante la IP.

1.2.2.2 Estructura de las membranas compuestas para OSN

La estructura de las membranas TFC se componen de tres partes diferenciadas: una capa selectiva de poliamida, un soporte asimétrico poroso de poliimida y un soporte de polipropileno.

- Capa superior de poliamida: es la capa selectiva de la membrana y se forma mediante la polimerización interfacial en la parte superior del soporte poroso de poliimida. Aporta estabilidad química y térmica y favorece, además, un mejor rendimiento de la membrana.
- Soporte poroso de poliimida P84: Esta capa porosa soportada sobre polipropileno, se forma mediante el casting de la disolución de polímero con ayuda del *doctor blade*, para delimitar exactamente el grosor de la misma.
- Soporte de polipropileno: su función es proporcionar resistencia mecánica a la membrana para soportar la presión durante las medidas de nanofiltración, así como en la manipulación durante los procesos de síntesis y postsíntesis.

1.2.3 Compuestos metal – orgánicos (*Metal – Organic Frameworks, MOFs*)

El término Metal-Organic Framework (MOF) fue introducido por primera vez en 1995 por Yaghi y cols. [2]. Los MOFs, son compuestos sólidos cristalinos porosos híbridos formados por la coordinación de iones o clústeres metálicos con ligandos orgánicos. Son materiales que se caracterizan por poseer:

- Gran versatilidad de los ligandos orgánicos, que pueden sintetizarse y funcionalizarse según las necesidades.
- La estructura flexible del MOF hace que se adapten más a cambios en su configuración a diferencia de las zeolitas tradicionales con una estructura más rígida [1].
- Elevada superficie específica incluso mayor que la de los carbones activos, en algunos casos superiores a 5000 m²/g.
- Un gran número de MOFs pueden sintetizarse en disolventes acuosos u orgánicos, a temperatura ambiente y presión atmosférica, a diferencia de las zeolitas que precisan de altas temperaturas y presiones.

En estos últimos años se empiezan a sustituir materiales porosos como zeolitas o el carbón activo por MOFs por sus mejores propiedades y las ventajas que presentan [20] en aplicaciones de almacenamiento de gas [21, 22], adsorción [22-25], catálisis [26, 27], separación de gases [28, 29], liberación controlada de fármacos [30] o encapsulación de aditivos [31].

Algunos de los MOFs sintetizados con éxito presentan una estructura similar a las zeolitas convencionales. Los primeros en sintetizar estos MOFs fueron Yagui y cols. [2] y son los pertenecientes a la subfamilia de los ZIFs (“*Zeolitic imidazolate frameworks*”). En este trabajo, se incorporarán MOFs pertenecientes a esta subfamilia en las membranas cuya principal característica es que poseen estructuras cristalinas bien definidas, similares a las zeolitas, generalmente con clústeres Zn o Co que se encuentran coordinados de forma tetraédrica a grupos imidazol (IM) o ligandos imidazol funcionalizados (2-Metilimidazol, mIM; benzimidazol bIM, etc.), formando enlaces de ángulo similar al de las zeolitas, con una apertura de unos 145° (Figura 4) [32]. Esta similitud topológica se traduce en la existencia de las mismas estructuras tetraédricamente coordinadas en los ZIFs y en las zeolitas.

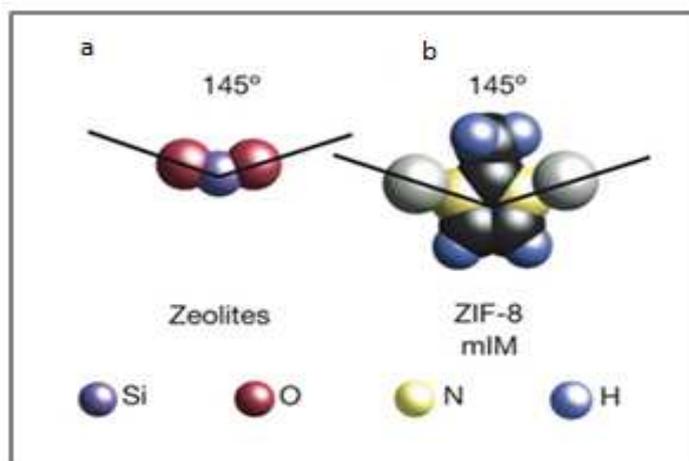


Figura 4. Ángulo del enlace entre el metal y el ligando en el caso de los ZIFs a), y entre el silicio y el oxígeno en el caso de las zeolitas b) [32].

En la *Tabla 1* se muestra una comparación entre las propiedades de las zeolitas y de los MOFs.

Tabla 1. Comparación entre zeolitas y ZIFs [33].

	Zeolitas	ZIFs
Naturaleza de la estructura	Inorgánico	Inorgánico-orgánico
Composición elementos metálicos	Si; Al	Zn; Fe; Co; Zr; etc
Unidades estructurales secundarias	[SiO ₄] y [AlO ₄]	M(Im) ₂
Topología	Alrededor de 200	Encontrado alrededor de 100; el número puede aumentar exponencialmente
Estabilidad	Dependiendo de la relación Si/Al, estabilidad térmica y química son generalmente altas	Estabilidad térmica hasta 500 °C y alta estabilidad química en medios orgánicos y acuosos
Compatibilidad	Pobre interacción con polímeros	Elevada interacción con polímeros orgánicos
Desarrollo	Más de 50 años	Alrededor de 10 años

Los ZIFs utilizados en este trabajo pueden verse en la *Figura 5*, y algunas de sus características quedan reflejadas en la *Tabla 2*.

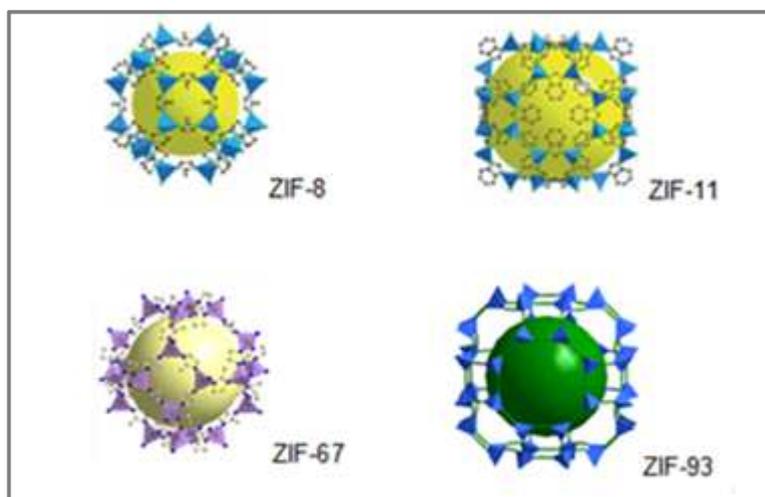


Figura 5. Representación de las estructuras de los ZIFs utilizados en este trabajo: ZIF-8 [33]; ZIF-11 [33]; ZIF-67 [34]; ZIF-93 [35].

Tabla 2. Características de los ZIFs [36-38].

MOF	Tamaño de poro	Sal
ZIF-8	11,6 Å	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O + H ₂ O
ZIF-11	14,6 Å	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O + H ₂ O
ZIF-67	11,6 Å	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O + H ₂ O
ZIF-93	3,6 Å	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O + H ₂ O

Como se ha visto en trabajos anteriores de esta misma línea de investigación [1], con la incorporación de estos materiales, se pretende mejorar el rendimiento de las membranas, aumentando el flujo de permeado sin afectar a la selectividad. En este sentido la porosidad de los MOFs hará disminuir la resistencia al transporte de materia logrando un mayor caudal.

1.3 Objetivos

Con este trabajo, se pretende (siguiendo la línea de investigación comentada anteriormente) mejorar el rendimiento de este tipo de membranas compuestas de película delgada (Thin Film Composite, TFC), estudiando la influencia que ciertos parámetros y condiciones de operación tienen sobre la síntesis de los MOFs y la preparación del soporte polimérico. Además, se estudiará la posibilidad de sustituir el uso de disolventes orgánicos que suponen un riesgo para la salud y el medioambiente por otros que minimicen la contaminación y sean a la vez técnica y económicamente viables.

- Uso de disolvente de carácter “Green”:

En este trabajo, se sustituirá la N,N-dimetilformamida (DMF) por Dimetil sulfóxido (DMSO), un disolvente de carácter “Green”, es decir, con propósito de prevenir contaminación relacionada con actividades químicas y menor toxicidad para el ser humano [3]. Este tipo de disolventes se han convertido en un área cada vez más importante de investigación, debido a las nuevas legislaciones y actitudes medioambientales [7].

- Preparación de membranas de doble capa MOF-TFC y membranas TFN-MOF:

Este trabajo, incluye un estudio de diferentes condiciones para la preparación de los soportes poliméricos y de diferentes técnicas de síntesis de MOFs directamente sobre el soporte. Se sintetizarán membranas de doble capa MOF-TFC por crecimiento de ZIFs mediante síntesis interfacial, y membranas TFN-MOF incorporando nanopartículas en la capa de poliamida.

Por otra parte, se elaborarán soportes poliméricos con elevada estabilidad química y mecánica y gran rechazo mediante las técnicas de inversión de fases y “entrecruzamiento”, mejorando sus propiedades con la incorporación de los MOFs. Se espera que con ellos se logre aumentar el flujo de permeado sin comprometer la selectividad, elevando así el rendimiento en la nanofiltración de líquidos orgánicos.

- Caracterización de materiales y técnicas a usar:

Se caracterizarán las muestras mediante distintas técnicas: microscopía electrónica de barrido (SEM), SEM con microanálisis (SEM-EDX), difracción de rayos X (XRD) y análisis termogravimétrico (TGA).

- OSN para comparar:

Se empleará el módulo de nanofiltración en modo discontinuo, aplicando 20 bares de presión y se analizarán posteriormente los resultados para comparar el rendimiento de las membranas.

2 Parte experimental

2.1 Síntesis de MOFs

Existen una gran variedad de metodologías de síntesis de MOFs [39, 40]. El principal objetivo en la síntesis de materiales microporosos es establecer las condiciones óptimas para definir su estructura cristalina, sin que se produzca la descomposición del ligando orgánico. Al mismo tiempo, la cinética de cristalización debe ser apropiada para permitir la nucleación y el crecimiento de la fase deseada. Una vez sintetizados, los MOFs deben activarse, es decir, se debe eliminar de los poros los restos del disolvente utilizado o de ligando y metal sin reaccionar.

A continuación se listan los reactivos utilizados en la síntesis de MOFs:

- Acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), benzimidazol (blm, 98% Sigma Aldrich), hidróxido de amonio (NH_4OH 25%, Panreac), tolueno ($\geq 99,5\%$, Sigma Aldrich), Nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Panreac), 2-metil-imidazol (Hmim 99%, Sigma Aldrich), Nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), y 4-5-metilcarboxil imidazol ($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ 99%, Sigma Aldrich).

2.1.1 ZIF 67

La síntesis de ZIF-67 se basa en el trabajo de Qian y cols. [41]. Primero, se disuelven 0,45 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 3 mL de agua por un lado y 5,5 g de 2-metilimidazol en 20 mL de agua por otro. Después ambas disoluciones se mezclan y la resultante se pone bajo agitación durante 6 horas a temperatura ambiente. A continuación, se procede a lavar el MOF mediante centrifugación con metanol 3 veces a 10.000 rpm durante 10 minutos cada vez. Por último, el sólido obtenido se introduce en una estufa a 80 °C durante 24 horas.

2.1.2 ZIF-93

Para la síntesis de ZIF-93 se siguió el trabajo de Cacho-Bailo y cols. [42]. Primero, se preparan dos disoluciones: la primera disolviendo 0,45 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 10,00 g de agua y la segunda disolviendo 0,66 g de 4-5-metilcarboxil imidazol junto con 0,41 g de NaCOOH en una mezcla de 10 mL de metanol y 10 mL de hexano. Se mezclan ambas disoluciones (el ligando sobre la del metal) y se mantienen a temperatura ambiente y sin agitación durante 30 minutos. A continuación, la disolución

resultante lava con metanol durante 10 minutos a 10.000 rpm. El sólido obtenido se deja secar al ambiente.

2.1.3 ZIF-11

La síntesis de ZIF-11 se basa en la publicada por Sánchez-Laínez y cols. [43]. En primer lugar se prepara una disolución de 0,22 g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ en 3,20 g de metanol y una segunda, donde se mezclan 0,24 g del ligando blm, 6,40 g de metanol, 9,20 g de tolueno y 2,40 g de NH_4OH . A continuación, ambas disoluciones se mezclan por separado mediante centrifugación durante 5 minutos a 18 °C y a 200 rpm. Posteriormente, la disolución con el ligando se vierte sobre la del metal y la mezcla resultante se centrifuga a 10.000 rpm durante 5 minutos, para favorecer la síntesis del MOF. Finalmente, se realizan tres lavados con centrifugación a 10.000 rpm durante 10 minutos con metanol.

2.1.4 ZIF-8

Para sintetizar el ZIF-8 se consultó el trabajo de Cravillon y cols. [44]. Primero se preparan 0,95 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 20 mL de metanol y 20 mL de agua destilada. Por otro lado, se prepara una segunda disolución de 3,09 g de Hmim disueltos en 60 mL de metanol. Después se añade la primera disolución sobre la segunda y se agita la mezcla a temperatura ambiente. Transcurridas 2 horas, se realizan 3 etapas de lavado con centrifugación con metanol a 10.000 rpm durante 10 minutos y se deja secar en la estufa a 80 °C.

2.2 Preparación de membranas para OSN

2.2.1 Preparación de soportes de P84

Como se ha indicado anteriormente (1.2.2.2), la función del soporte polimérico es proporcionar resistencia mecánica a la membrana tanto para soportar la presión en los experimentos de medida de nanofiltración, como en la manipulación. El polímero elegido para la elaboración de este soporte polimérico es el polipropileno, un material muy óptimo para aplicarlo como soporte por su alta durabilidad y resistencia a los productos químicos [45].

Para elaborar los soportes asimétricos, el primer paso es disolver la poliimida de una concentración conocida en un disolvente. Esta disolución se denomina *disolución de casting* y se moldeará/laminará posteriormente. Jimenez Solomon y cols. [4] y

Sorribas y cols. [1] emplearon N,N-dimetilformamida (*Dimethylformamide*, DMF) como disolvente del polímero, logrando soportes con elevada permeabilidad y rechazo.

En este proyecto, se ha sustituido la DMF por otro disolvente menos perjudicial para la salud humana [6, 7], el Dimetil sulfóxido (*Dimethyl sulfoxide*, DMSO). De nuevo, Jimenez Solomon y cols. [5] fueron los primeros en proponer este disolvente como alternativa para disolver el polímero.

Se prepara la disolución de casting partiendo de la poliimida comercial (Lenzing, P84). Se disuelven 24 g de P84 en 76 g de DMSO bajo agitación a temperatura ambiente. El siguiente paso es hacer el casting del polímero mediante el “*doctor blade*”. Para ello, se coloca una lámina de polipropileno (espesor de 160 μm) sobre una placa de vidrio fijada a la superficie del equipo (Elcometer 4340 Automatic Film Applicator). Encima del polipropileno, se realiza el casting del P84. Parte de la disolución de casting preparada se vierte a lo largo del ancho de la placa de vidrio de forma homogénea y se hace pasar la cuchilla fijada a 250 μm a una velocidad de 0,04 m/s y una temperatura de 20 °C (*Figura 6*). Inmediatamente después, el conjunto se sumerge en un baño denominado de coagulación, generalmente de agua destilada, durante 10 minutos donde se produce la inversión de fases.



Figura 6. Casting del soporte P84 utilizando el “doctor blade”: 1- soporte de polipropileno sobre la placa de vidrio, 2- cuchilla 250 μm que barre el largo de la placa de vidrio.

Transcurridos esos 10 minutos, la membrana se sumerge en otro baño de agua a temperatura ambiente durante 1 hora. A continuación, las membranas se someten a varios postratamientos. En primer lugar, se introducen dos veces en un baño de isopropanol (IPA, 99,5% Scharlab) durante una hora cada vez, para eliminar el DMSO presente en los poros del soporte. Posteriormente, las membranas se sumergen en un baño con una disolución de 120 g/L de hexanodiamina (HDA, 99,5%, Sigma Aldrich)

en IPA durante 16 horas a temperatura ambiente para llevar a cabo el entrecruzado (“cross-linking”) y hacerlas estables a disolventes orgánicos [1].

En el siguiente paso, las membranas se lavan con IPA cuatro veces durante 1 hora cada lavado, para eliminar el posible HDA residual. Por último, para evitar el colapso de los poros, las membranas se introducen en una disolución de polietilenglicol (PEG, synthesis grade 400) (VWR International) e IPA en una proporción en volumen PEG/IPA de 3/2 durante una noche. Finalmente, las membranas se secan con papel y se guardan con un grosor de la lámina de P84 aproximadamente de 160 μm .

Con el fin de modificar las propiedades intrínsecas de la membrana (tamaño de poro y su distribución), se estudia la variación de la composición del disolvente y del no-solvente utilizados en la disolución de casting y la temperatura del baño de coagulación. Las condiciones utilizadas se muestran en la *Tabla 3*:

Tabla 3. Tipos de lotes de soportes preparados. Variación de la temperatura y composición (% en peso) en la disolución de casting.

Disolución de casting	Baño de coagulación	
	Baño 1	Baño 2
S1: 24 % P84 / DMSO	X	H ₂ O t = 10 min T ^a =23°C
S3: 24 % P84/DMSO-Acetona (3/1)	X	H ₂ O t = 10 min T ^a =23°C
S4: 24 % P84/DMSO-Acetona (5/1)	X	H ₂ O t = 10 min T ^a =23°C
S5: 24 % P84/DMSO-Acetona (5/1)	X	H ₂ O t = 10 min T ^a =60°C
S6: 24 % P84/DMSO-Acetona (5/1)	X	H ₂ O t = 10 min T ^a =38°C
S7: 24 % P84/DMSO-Acetona (5/1)	DMSO (67%) H ₂ O (33%) t = 1s T ^a =23°C	H ₂ O t = 10 min T ^a =26°C
S8: 24 % P84/DMSO-Acetona (5/1)	DMSO (67%) H ₂ O (33%) t = 1s T ^a =23°C	H ₂ O t = 10 min T ^a =60°C
S9: 24 % P84/DMSO-Acetona (5/1)	DMSO (67%) H ₂ O (33%) t = 1s T ^a =23°C	H ₂ O t = 10 min T ^a =41°C
S10: 24 % P84/DMSO-Acetona (15/1)	X	H ₂ O t = 10 min T ^a =23°C

La acetona es uno de los disolventes orgánicos industriales con más amplia gama de aplicaciones y usos industriales, y es un buen disolvente para muchos plásticos y algunas fibras sintéticas [9]. La incorporación de la acetona se realiza para intentar reducir la viscosidad del DMSO (26,8 Pa·s) y así disminuir el tiempo que la poliimida comercial P84 tarda en disolverse por completo en DMSO. Sin embargo, la incorporación de acetona forma membranas más densas, y hace que aumente la

retención pero disminuya el flujo de permeado [3]. En este trabajo, se estudió la incorporación de acetona a distintas concentraciones para formar el soporte más óptimo.

2.2.2 Membranas compuestas de película delgada TFC

La elaboración de las membranas TFC comienza con la preparación de una capa de poliamida selectiva sobre el soporte poroso de poliimida P84, mediante la técnica de polimerización interfacial (IP) citada anteriormente (1.2.2.1).

La síntesis de la capa de poliamida se basa en la reacción entre el tricloruro de 1,3,5-bencenotricarbonilo (TMC, 98% Sigma Aldrich) y la m-fenilendiamina (MPD, 99% Sigma Aldrich):

- Disolución acuosa al 2% de MPD en 30 mL de agua destilada. Debido a la toxicidad de la MPD, que se encuentra en estado sólido, se precisa del uso de una máscara de filtro 3, guantes, bata y gafas de protección.
- Disolución orgánica al 0,1% de TMC en 30 mL de hexano.

A continuación, se recorta una sección circular de diámetro $\pm 8,8$ cm de la lámina de P84 que actuará como soporte polimérico en la membrana de nanofiltración. El diámetro del soporte coincide con el del soporte poroso de vidrio del portafiltros donde se realiza la IP. Después, se añade algo de agua destilada y se coloca con cuidado la membrana sobre éste último para que quede bien adherida a la superficie. Para acabar de montar el conjunto (*Figura 7*), se coloca el embudo en la parte superior sujeto con una pinza para que el sistema sea estable y se realice la IP de forma homogénea y sin fugas.

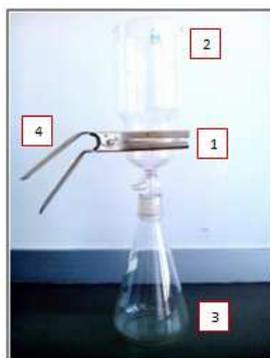


Figura 7. Equipo de filtración donde se realiza la IP: 1- Filtro poroso sobre el que se coloca la membrana, 2- Embudo, 3- Vidrio portafiltros, 4- Pinza.

Cuando el sistema está bien fijado, se añade la disolución de MPD por la pared del embudo para evitar posibles daños en la membrana. Al cabo de 2 minutos, se desecha el sobrante y se desmonta el conjunto retirando el embudo para limpiarlo y secarlo. También se limpia suavemente la membrana con papel para eliminar los posibles restos de MPD.

Se vuelve a montar el conjunto y se añade esta vez la disolución de TMC del mismo modo que se añadió la primera disolución, pero esta vez se deja reaccionando durante 1 minuto.

Por último, para parar la reacción, se añaden directamente unos 20 mL de hexano, se desechan y se vuelven a añadir otros 20 mL retirando el sobrante. Finalmente, se lava la membrana con agua destilada para eliminar los posibles restos de los anteriores reactivos.

Cuando se ha completado la IP, la membrana se sumerge en un baño de agua destilada. Tras unos minutos, la membrana se sumerge en un baño de DMF o de DMSO, según el caso, durante 10 minutos como postratamiento para eliminar los posibles restos de reactivos sin reaccionar y mejorar el flujo. Después, la DMF o el DMSO se desechan y la membrana se introduce en un baño de agua destilada y se guarda en una placa de Petri en la nevera.

2.2.3 Membranas doble capa MOF-TFC

La adición de zeolitas o MOFs a una membrana TFC permite obtener una mayor permeabilidad sin comprometer el rechazo en comparación con las correspondientes membranas poliméricas TFC [11]. Para intentar mejorar significativamente la microestructura y el rendimiento de separación de las membranas, en este proyecto se han sintetizado membranas de doble capa MOF-TFC por crecimiento de ZIFs por síntesis interfacial. Esta síntesis se basa en disolver el metal en un disolvente inmiscible con otro donde se disuelve el ligando. Ambos disolventes, se ponen en contacto en la superficie de la membrana formándose la interfase, donde se sintetiza la capa de MOF.

Los reactivos utilizados en la síntesis de membranas de doble capa MOF-TFC por crecimiento de ZIFs por síntesis interfacial son los empleados en el apartado 2.1.

2.2.3.1 Crecimiento de ZIF-67 por síntesis interfacial

Para obtener la síntesis de ZIF-67 por síntesis interfacial, primero se disuelven 7,50 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 50 mL de agua destilada. Una vez disuelto el reactivo, se coloca el soporte en el equipo de filtración (*Figura 7*) y se añade la disolución, dejándola durante una noche. Después, se prepara una segunda disolución con 9,16 g de Hmim, 16,88 g de metanol y 33,13 mL de hexano. A continuación, se desecha la primera disolución y se añade la segunda, que esta vez se deja reaccionando 15 minutos. Transcurrido ese tiempo, se retira la segunda disolución y se añade metanol para eliminar los posibles restos. Finalmente se procede a realizar la IP como se ha indicado en la sección 2.2.2.

2.2.3.2 Crecimiento de ZIF-93 por síntesis interfacial

La síntesis interfacial del ZIF-93 se llevó a cabo preparando una primera disolución de 2,23 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 50 mL de agua. Esta disolución se vierte sobre el soporte fijado en el equipo de filtración y se deja durante una noche. El siguiente paso es preparar otra disolución con 50 mL de metanol, 1,65 g de 4-5-metilcarboxil imidazol, 1,02 g de NaCOOH y 10 mL de hexano. Una vez preparada, se retira la primera disolución y se vierte ésta, dejándola actuar durante 15 minutos. Por último, transcurrido ese tiempo, se retira y se lava la membrana con metanol para eliminar los restos sobrantes y después se procede a realizar la IP como se ha indicado en la sección 2.2.2.

2.2.3.3 Crecimiento de ZIF-11 por síntesis interfacial

Para obtener la síntesis interfacial de ZIF-11, en primer lugar se prepara una disolución de 1,50 g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de agua. Se coloca el soporte en el equipo de filtración y se vierte esta disolución dejándola durante una noche. Después se prepara una segunda disolución, donde se mezclan 1,33 g del ligando benzimidazol, 35,25 g de metanol, 51,10 g de tolueno y 13,33 g de NH_4OH . A continuación, se desecha la primera disolución y se añade la segunda dejándola reaccionar. Transcurridos 10 minutos, se retira la segunda disolución y se añade metanol para eliminar los posibles restos y finalmente se procede a realizar la IP como se ha indicado en la sección 2.2.2.

2.2.3.4 Crecimiento de ZIF-8 por síntesis interfacial

Para la síntesis interfacial de ZIF-8 se consultó el trabajo de Biswal y cols. [46]. Primero, se prepara una disolución de 0,72 g de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en 50 mL de agua. Después, se prepara una segunda disolución de 0,81 g de Hmim en 50 mL de cloroformo. Una vez preparadas ambas disoluciones, se coloca el soporte en el equipo de filtración y se añade la primera de ellas. Al cabo de 15 minutos, se retira la disolución y se añade la segunda dejándola reaccionar 1 minuto. A continuación, tras este tiempo, se retira ésta y se introduce la membrana en una estufa a 65 °C durante 12 horas y finalmente se lava la membrana con metanol y se realiza la IP como se ha indicado en la sección 2.2.2.

2.2.4 Membranas TFN-MOF

En este trabajo, también se realizaron membranas TFN-MOF para compararlas con las membranas procedentes de las síntesis por crecimiento interfacial. Concretamente, se pretendía estudiar la influencia que tenían en la nanofiltración de disolventes orgánicos (OSN) estos dos métodos diferentes de incorporación de MOFs en la membrana. Para ello, se consultó el trabajo de Sorribas y cols. [1] y se prepararon TFNs de ZIF-67, ZIF-93, nZIF-11 y ZIF-8.

Las membranas TFN-MOF se obtienen incorporando los MOFs en la poliamida, a la vez que se realiza la reacción de polimerización de ésta. Los MOFs se dispersan en la disolución orgánica de TMC y hexano, con una concentración de 0,2% masa/volumen. Cuando se produce la IP, los MOFs quedan asentados sobre el soporte y embebidos en la película delgada. Posteriormente, se llevan a cabo los mismos postratamientos que para el resto de membranas.

2.3 OSN en modo discontinuo

Principalmente existen dos configuraciones en la disposición del sistema de medida para la filtración con membranas: modo de filtración en continuo (“cross-flow”) y el modo de filtración en discontinuo (“dead-end”) (*Figura 8*). En modo continuo, la alimentación fluye paralela a la superficie de la membrana mientras que en discontinuo, la alimentación se hace pasar a través de la membrana ejerciendo una presión perpendicular a ella. Las membranas realizadas en el laboratorio se analizaron en modo discontinuo; que es el método normalmente empleado a escala de laboratorio [10].

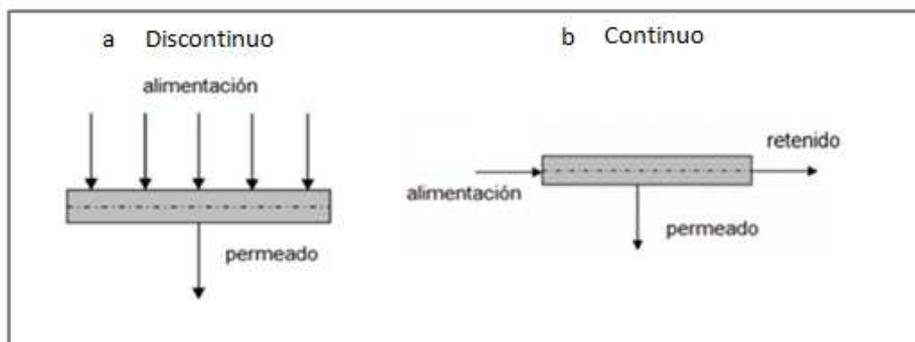


Figura 8. Representación esquemática del sistema de filtración en modo: (a) discontinuo, (b) continuo [10].

Antes de iniciar el proceso de OSN se prepara la disolución de alimentación de 20 mg/L del colorante Amarillo crepúsculo ($PM = 452,37 \text{ g/mol}$) en metanol.

Después, se coloca la membrana sintetizada en el módulo (Sterlitech HP4750). Para ello, se recorta una sección circular con diámetro igual a la sección del módulo (4 cm) y se introduce en la base del mismo, sellándola bien para que no se produzcan fugas durante el proceso. (Figura 9).

El siguiente paso, es introducir el agitador en el módulo y añadir la disolución de alimentación. Del mismo modo que la base, se cierra la parte superior del módulo, que conecta con una botella de gas nitrógeno que proporciona la presión necesaria para llevar a cabo el proceso de OSN.

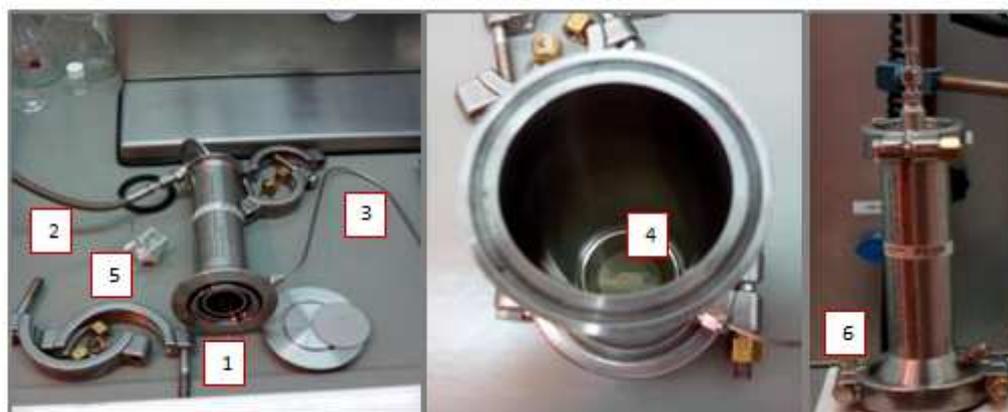


Figura 9. 1- Zona de colocación de la membrana, 2- Circulación de N_2 gas, 3- Salida del permeado, 4- Membrana fijada en la base, 5- Agitador, 6- Módulo sellado.

Una vez que todo está bien sellado, se procede a poner en marcha la instalación. Los estados de las válvulas cuando la instalación está en reposo o en marcha quedan reflejados en la Figura 10. Se abren las válvulas lentamente para hacer pasar el gas

nitrógeno e incrementar la presión hasta llegar a los 20 bares, presión a la que tienen lugar los experimentos de nanofiltración en este trabajo.

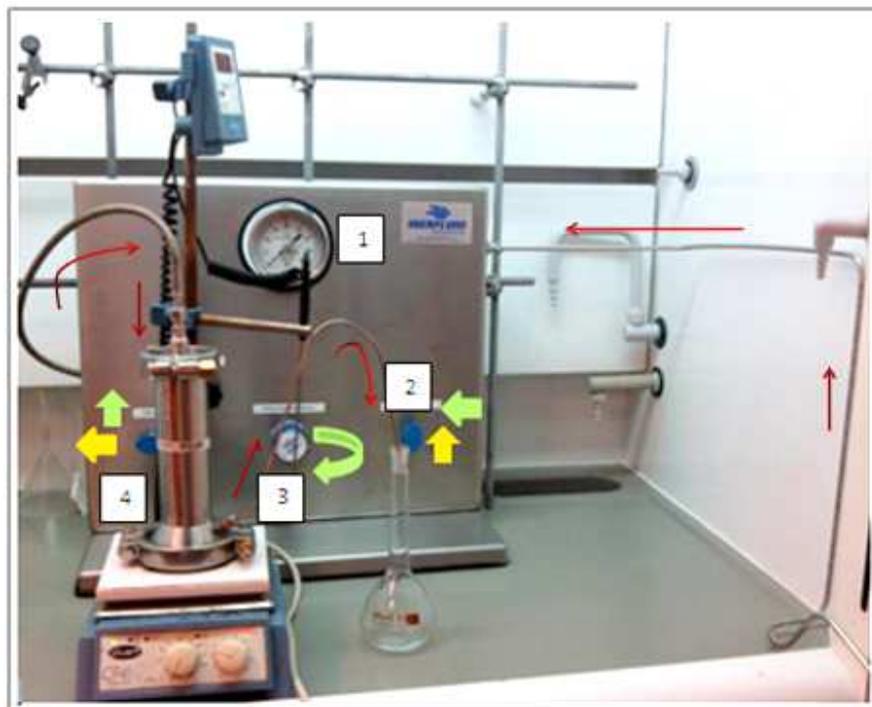


Figura 10. Sistema experimental de OSN: 1- Indicador de presión, 2- válvula de entrada de gas, 3- válvula reguladora de presión, 4- válvula de venteo. * Color Naranja-posición de válvulas con sistema en reposo, Color Verde-posición de válvulas con sistema en funcionamiento, Color Rojo-sentido del fluido.

En la salida del permeado, se coloca un matraz aforado de 250 mL y se toman medidas de forma periódica hasta alcanzar valores estables en el caudal obtenido. Estos valores de caudal estable serán los que se utilizarán para calcular el caudal de permeado mediante las Ecuaciones citadas en el (1.2.2). Por último, se recogen 3 mL de permeado en valores de caudal estable. El rechazo característico de la membrana se obtiene calculando la relación entre la concentración de soluto en el permeado final y en el retenido final (la disolución restante que queda en el interior del módulo).

Finalizado un primer proceso de OSN en discontinuo, la membrana se somete a un postratamiento empleando DMF o DMSO como líquido de alimentación, según el caso. La DMF o el DMSO se filtran durante 10 minutos a 20 bares de presión. Posteriormente, se realiza un segundo proceso de OSN idéntico al primero, recogiendo los valores de caudal y de rechazo.

Por último, una vez completado el proceso de nanofiltración, la concentración de soluto en el permeado y en el retenido se analiza mediante espectrofotometría de

absorción UV-Vis (Equipo Jasco V-670 spectrophotometer). El equipo se ha calibrado inicialmente para distintas concentraciones de Amarillo crepúsculo en agua destilada. Como el calibrado se hizo en agua destilada, primero se deja evaporar el metanol contenido en el permeado y el retenido y posteriormente se añaden 3 mL de agua destilada. La longitud de onda a la que se produce la máxima absorbancia del Sunset Yellow es 480 nm.

2.4 Técnicas de caracterización

Para estudiar la naturaleza de los MOFs y de las membranas preparadas en el trabajo, se han empleado diferentes técnicas de caracterización: difracción de rayos-X (*X-ray diffraction*, XRD), microscopía electrónica de barrido (*Scanning electron microscopy*, SEM), espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (*Energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) y análisis termogravimétrico (*Thermo-gravimetric analysis*, TGA).

- XRD

El equipo empleado en difracción de rayos-X fue el Siemens D-5000 (45 kV, 40 mA) con un ánodo de Cu α ($\lambda=0,1542$ nm). La técnica de XRD nos permite conocer la pureza y la cristalinidad de las muestras sintetizadas, comparando sus difractogramas con los simulados a partir de bibliografía.

- SEM-EDX

El microscopio electrónico de barrido empleado es el FEI-Inspect F20, perteneciente al Laboratorio de Microscopías Avanzadas de la Universidad de Zaragoza. Es capaz de alcanzar aumentos de hasta 300,000 y una resolución de hasta 20 nm. Las medidas se realizan a un voltaje de entre 10 y 20 kV. En cuanto a la preparación, las muestras se recubren previamente con una fina capa de oro o platino (10-15 nm aprox.) para hacerlas conductoras. Para visualizar las secciones transversales de las membranas, estas se fracturan en seco después de su inmersión en nitrógeno líquido. La microscopía electrónica de barrido se empleó para comprobar la homogeneidad de la superficie del soporte y caracterizar su estructura, además de para conocer el tamaño y la morfología de los MOFs y su distribución en la membrana.

También, con el objetivo de comprobar de forma rápida y sencilla la composición química elemental de una muestra, se ha recurrido al análisis por SEM-EDX. Este aparato se encuentra acoplado al microscopio electrónico de barrido.

- TGA

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en el equipo Mettler Toledo, que pertenece al grupo CREG. Se utilizó aire como gas de análisis con una rampa de 10 °C/min desde 25 °C hasta 700 °C. Esta técnica se empleó para conocer la temperatura de degradación de la estructura de los MOFs y para comprobar que estaban activados, es decir, que tenían los poros libres de ligando orgánico, metal o del disolvente orgánico.

3 Resultados y discusión

Este apartado se divide en tres sub-apartados. El primero, se centra en la caracterización de los MOFs empleados, pertenecientes a la subfamilia de los ZIFs (ZIF-8, ZIF-11, ZIF-67 y ZIF-93), mediante las técnicas de XRD, SEM y TGA. El segundo ilustra mediante imágenes de SEM los diferentes lotes de soportes poliméricos sintetizados y su rendimiento en la nanofiltración de disolventes orgánicos, estudiando la influencia que ejerce el soporte en las membranas TFC. Por último, el tercer subapartado se basa en caracterizar mediante XRD y SEM-EDX las membranas de doble capa MOF-TFC y TFN-MOF sintetizadas y en el estudio de la influencia que tiene el MOF incorporado en la membrana en su rendimiento en la nanofiltración de disolventes orgánicos.

3.1 Caracterización de los MOFs

3.1.1 SEM

A partir del SEM se ha observado la morfología y se ha obtenido el tamaño de partícula de los MOFs ZIF-11 (82 nm), ZIF-67 (330 nm) y ZIF-93 (66 nm), cuyos resultados coinciden con los datos reportados en bibliografía [41-43] (*Figura 11*). No se realizaron imágenes de SEM para ZIF-8, por lo que se consultó el trabajo publicado por Cravillon y cols. [44], que estimaron un tamaño de partícula de 40 nm.

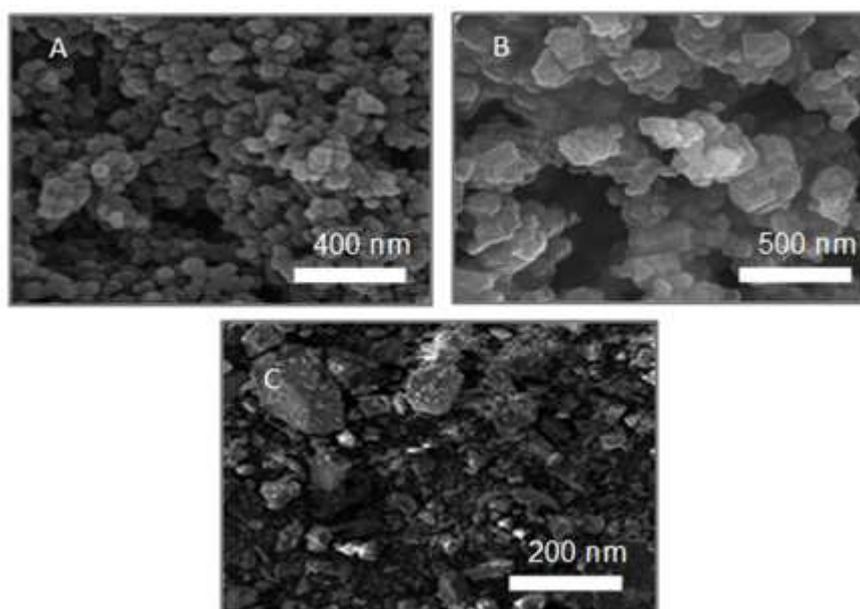


Figura 11. Imágenes SEM de MOFs para: A- ZIF-11, B- ZIF-67 y C-ZIF-93

3.1.2 XRD

Para cada ZIF estudiado, se comparó su difractograma obtenido por XRD con el simulado con el software “Diamond” a partir de un archivo CIF reportado en la bibliografía [41-44], para verificar si coincidía cada una de las estructuras con el MOF que se buscaba (Figura 12).

El ZIF-11 sintetizado muestra una baja cristalinidad para los tiempos de síntesis empleados, aunque este MOF conserva la estabilidad química y las propiedades de adsorción del ZIF 11 tal y como indican Sánchez-Laínez y cols. [43].

En los demás casos, se observa que los difractogramas obtenidos experimentalmente coinciden con los difractogramas simulados.

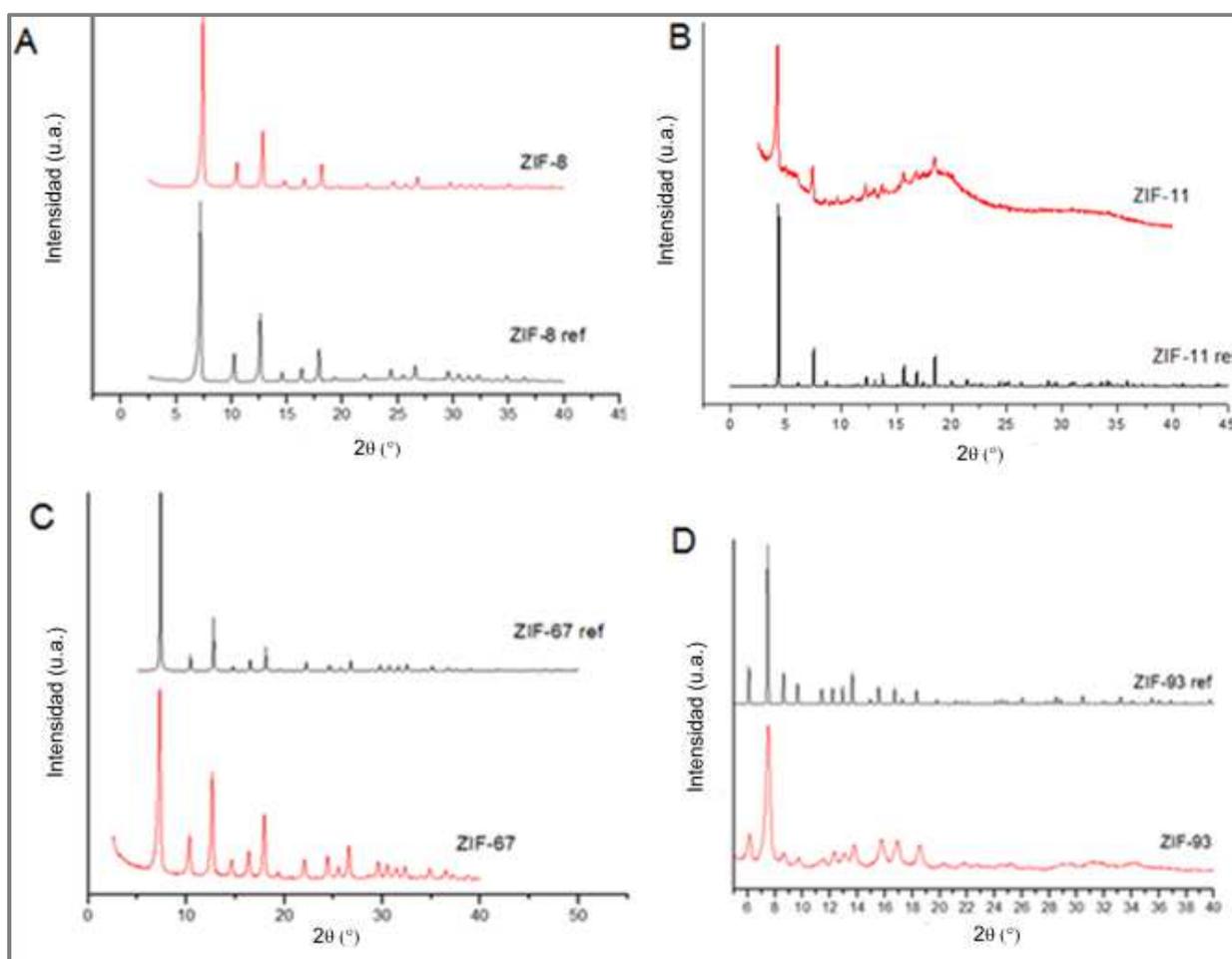


Figura 12. Difractogramas XRD de: A- ZIF-8, B- ZIF-11, C- ZIF-67, D- ZIF-93; ref: difractograma simulado, Color rojo: difractograma obtenido experimentalmente.

3.1.3 TGA

La curva TGA de ZIF-8 (*Figura 13-A*), muestra dos pérdidas de masa con puntos de inflexión a 455 °C y 575 °C. La principal de ellas se produce a partir de unos 400°C y se atribuye a la descomposición del ligando orgánico en atmósfera de aire [44]. El diagrama de ZIF-8 muestra una activación completa del material por lo que se puede afirmar que los poros están libres y no quedan restos de disolvente o ligando.

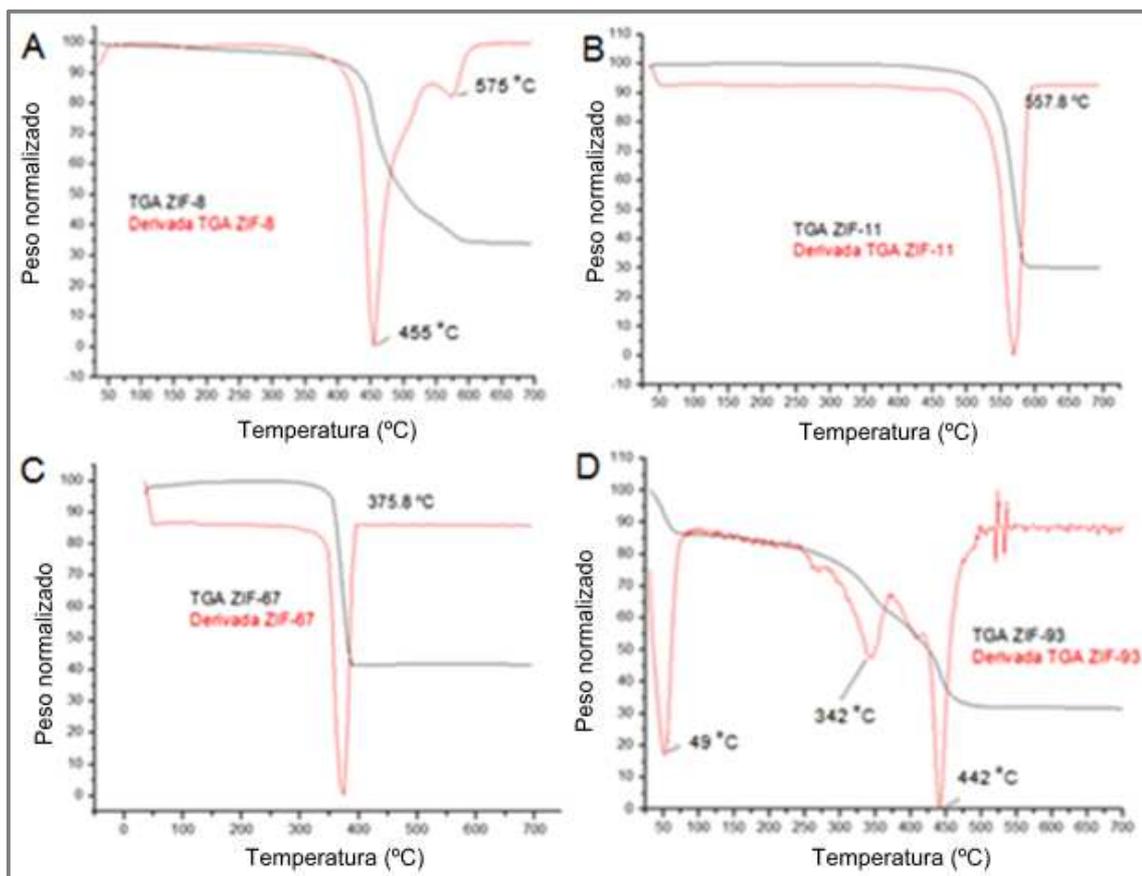


Figura 13. Diagramas de TGA de: A- ZIF-8, B-ZIF-11, C- ZIF-67, D- ZIF-93

Las pérdidas visibles en la *Figura 13* a temperaturas inferiores a 75 °C se debe a material adsorbido durante el almacenamiento y no se deben tener en cuenta.

En el ZIF-11 (*Figura 13-B*), la degradación del sólido debido a la reacción del ligando con la atmósfera no tiene lugar hasta 500 °C aproximadamente, señal de una buena activación y produciendo una pérdida de 62% de masa del sólido [43].

En la curva TGA de ZIF-67, (*Figura 13-C*) la principal pérdida de masa aproximadamente es 45%, se da por encima de 350 °C, en este caso, se produce a

unos 376 °C también debida a la descomposición del ligando con la atmósfera de aire [41].

La curva de TGA del ZIF-93 (*Figura 13-D*) muestra dos pérdidas de masa, con puntos de inflexión a 342 °C y 442 °C.

3.2 Caracterización de las membranas poliméricas TFC

En la *Figura 14* se muestra un Difractograma para los soportes de P84 preparados donde se pueden observar los picos correspondientes a la poliimida. En bibliografía sólo se han encontrado difractogramas en membranas densas de P84 [47].

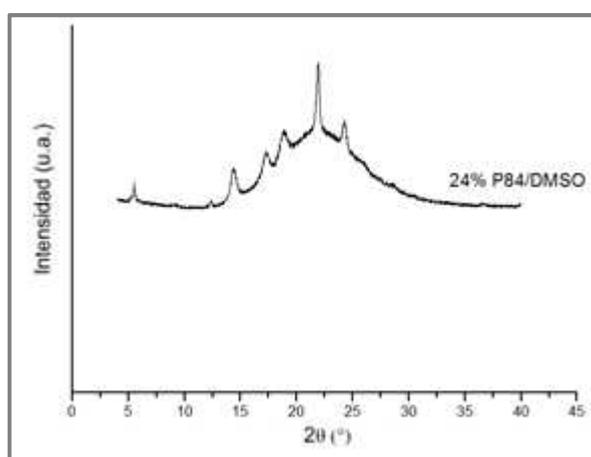


Figura 14. Difractograma XRD de soporte DMSO

Las imágenes de SEM muestran la porosidad de los diferentes lotes de soportes preparados. En la *Figura 15*, se muestran los soportes elaborados a partir de la incorporación de acetona en distintas proporciones en peso en la disolución de casting: DMSO/Acetona 1/0, 3/1, 5/1 y 15/1. Los objetivos eran, por una parte, reducir la viscosidad de la disolución de casting cuando sólo se emplea DMSO, así como observar su efecto en la porosidad de los soportes sintetizados.

De los soportes obtenidos, se eligió el lote de DMSO/Acetona (5/1), por poseer propiedades intermedias en cuanto a porosidad y fluidez de la disolución de casting. De modo que los siguientes soportes se sintetizaron con esta proporción de acetona y se variaron las condiciones de temperatura y composición de la disolución de casting para comprobar como afectaban a la porosidad (*Figura 16*).

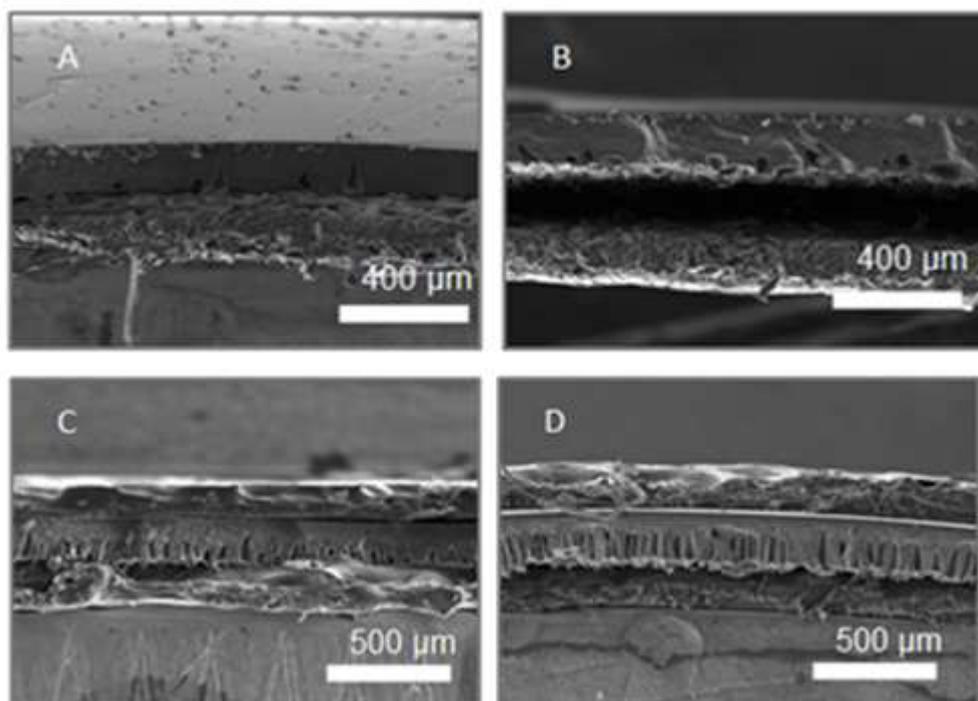


Figura 15. Imágenes SEM de soporte P84: A- DMSO, B- DMSO-Acetona (3/1), C- DMSO-Acetona (15/1) y D- DMSO-Acetona (5/1)

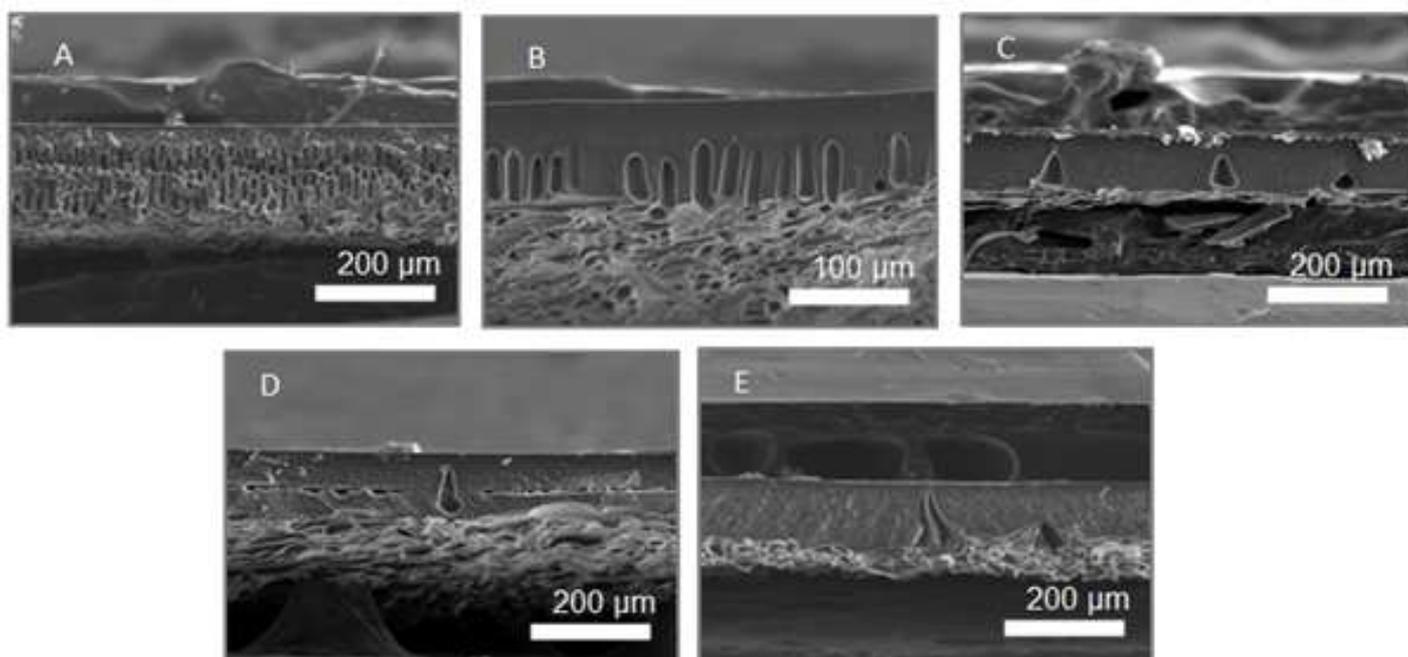


Figura 16. Imágenes SEM de soporte P84: A- DMSO-Acetona (5/1) Baño de H₂O 60 °C, B- DMSO-Acetona (5/1) Baño de H₂O 38 °C, C- DMSO-Acetona (5/1) Baño DMSO 67% + H₂O 33% 25°C 1s y H₂O 41°C 10 min, D- DMSO-Acetona (5/1) Baño DMSO 67% + H₂O 33% 25°C 1s y H₂O 60°C y E- DMSO-Acetona (5/1) Baño DMSO 67% + H₂O 33% 25°C 10 min.

En el Anexo 2, se muestran imágenes de SEM de algunos de estos soportes sintetizados, con mayores aumentos, para visualizar con mejor perspectiva la homogeneidad o no de los poros formados en la síntesis de cada lote de soportes.

3.2.1 Efecto del soporte en OSN

La caracterización mediante SEM de los soportes poliméricos ya muestran, como se ha podido comprobar en el apartado anterior, evidentes diferencias entre las diferentes síntesis realizadas. En las Tablas 4 y 5 y las Figuras 17 y 18, quedan reflejados los datos obtenidos de caudal estable en el permeado y la retención de los diferentes lotes preparados:

Tabla 4. Valores de retención en porcentaje de los soportes: Lotes de soporte S1, S3, S4 y S10. AP: antes del postratamiento; DP: después del postratamiento.

Membrana	Soporte	AP (%)	DP (%)
M 1	24% P84/DMSO (S1)	92,4	97,3
M 2	24% P84/DMSO (S1)	94,9	96,4
M 3	24% P84/DMSO(3) Ac(1) con IP (S3)	97,6	98,8
M 4	24% P84/DMSO(5) Ac(1) con IP (S4)	96,6	97,2
M 5	24% P84/DMSO(15) Ac(1) con IP (S10)	99,9	100,0

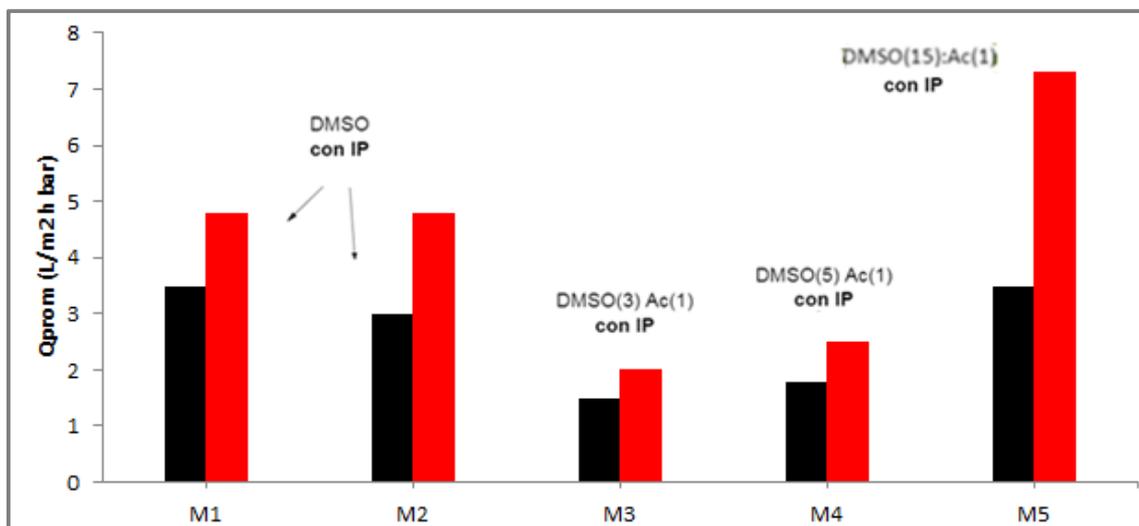


Figura 17. Valores de flujo de permeado obtenidos en las membranas de la Tabla 4.

Con la adición de acetona en la disolución de casting se consiguieron mejores resultados de retención aunque sacrificando el flujo obtenido en el permeado. Además, en la Figura 17 también puede observarse la reproducibilidad de las membranas M1 y M2.

Las membranas de DMSO y DMSO/Acetona (15:1) ya dan buenos resultados en cuanto al flujo de permeado, mientras que las de DMSO/Acetona (5:1) y DMSO/Acetona (3:1) muestran valores de flujo mejorables. La morfología de los “fingers” para las membranas de DMSO/Acetona (3:1) es muy similar a las de DMSO, sin embargo se produce una gran caída de flujo que puede deberse a la densificación de la membrana. En el caso de la membrana DMSO/Acetona (5:1), los “fingers” son mucho más numerosos, como en el caso de la de DMSO/Acetona (3:1), el flujo sigue siendo bajo, de modo que podría decirse que la acetona favorece que la parte porosa sea más densa. Por este motivo, se eligió proseguir con el resto de modificaciones en la configuración de DMSO/Acetona (5:1) y comprobar si se conseguía mejorar el flujo.

Tabla 5. Valores de retención en porcentaje de los soportes: Lotes de soporte S5, S6, S7, S8 y S9.

AP: antes del postratamiento; DP: después del postratamiento.

Membrana	Soporte	AP (%)	DP (%)
M 6	(5:1) H ₂ O 60°C con IP (S5)	100,0	100,0
M 7	(5:1) DMSO(67%) +H ₂ O(33%) con IP (S7)	94,7	99,0
M 8	(5:1) DMSO(67%) +H ₂ O(33%), 1s H ₂ O 60°C 10 min con IP (S8)	94,2	95,7
M 9	(5:1) DMSO(67%) +H ₂ O(33%), 1s H ₂ O 41°C 10 min con IP (S9)	98,5	97,0
M 10	(15:1) H ₂ O 38°C con IP (S6)	97,8	97,1

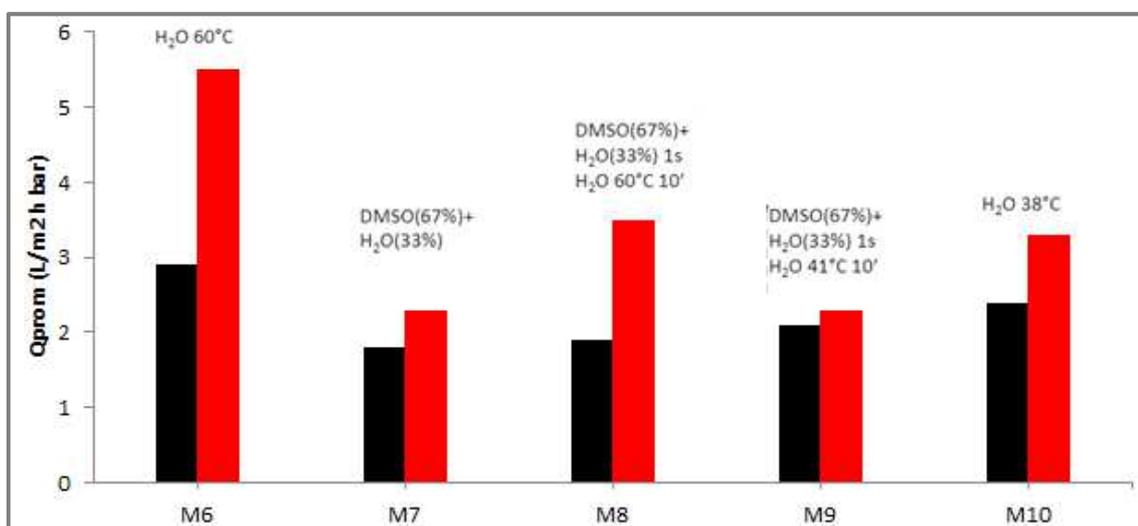


Figura 18. Valores de flujo de permeado obtenido en los soportes: Lotes S5 y S7, S8, S9

En los siguientes lotes de soportes sintetizados se lograron obtener resultados destacados de retención y valores de flujo en el permeado notablemente más altos. Las diferencias en los resultados se deben principalmente al modo de operación empleado:

- Influencia de la composición de la disolución de casting: En la caracterización de los soportes poliméricos (3.2) se observó que la influencia que tiene en la porosidad la adición de acetona, no sigue una tendencia lineal, ya que en los soportes con relación DMSO/Acetona 5/1 se obtenía mayor porosidad que con una proporción 3/1 y 15/1.
- Influencia del baño de coagulación: Los lotes en los que se cambió la composición del baño no mejoraron mucho los resultados en cuanto al flujo de permeado, algo que sí se consiguió en aquellos en los que sólo se varió la temperatura del baño.

3.2.2 Efecto del postratamiento

Los resultados obtenidos en las membranas sometidas a postratamiento con DMF o DMSO se muestran en la *Figura 19* y en la *Tabla 6*. Los valores de retención y flujo de permeado son similares con ambos disolventes; con DMF se obtiene el valor de mayor retención y con DMSO el valor de mayor flujo de permeado. En ambos casos, se obtienen los resultados esperados al aplicar el postratamiento a las membranas: tanto el flujo como la retención aumentan sus valores tras el filtrado, indicativo de que existe una mejora en el funcionamiento de la membrana en nanofiltración.

Tabla 6. Comparación postratamiento DMF vs DMSO. AP: antes del postratamiento; DP: después del postratamiento.

Retención DMF vs DMSO	AP (%)	DP (%)
DMF	94,5	99,1
DMF	88,1	94,9
DMSO	92,4	97,3
DMSO	95,8	96,9

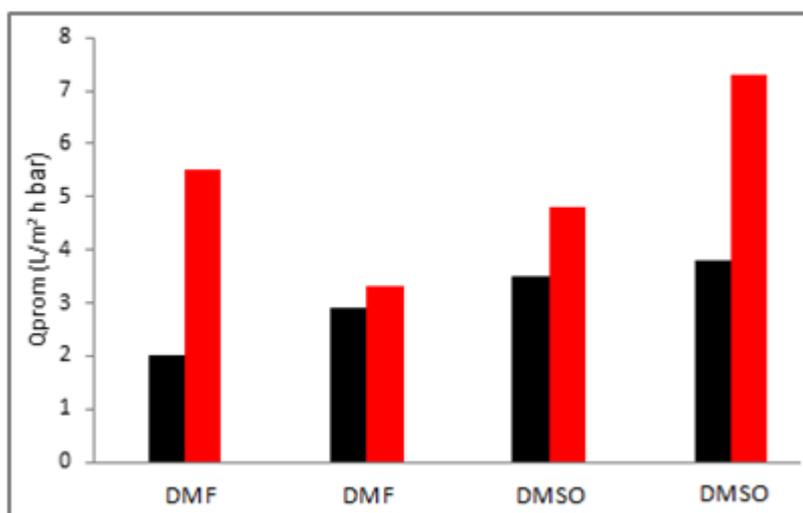


Figura 19. Comparación postratamiento DMF vs DMSO. Datos de flujo en el permeado

De modo que con estos datos obtenidos se demuestra que el uso de DMSO como disolvente de casting es una alternativa a la DMF que aporta ventajas relacionadas con la química verde.

3.3 Caracterización de las membranas con MOFs

3.3.1 XRD

Al igual que en el apartado anterior (3.1), también se caracterizaron las membranas de doble capa MOF-TFC mediante XRD (*Figuras 20 y 21*), para comprobar que los MOFs habían sido incorporados correctamente a las membranas.

En la Figura 20 se pueden ver los difractogramas de las membranas MOF-TFC de ZIF-8 y ZIF-93 una vez realizada la IP. Primero se hace XRD de la capa sintetizada de MOF, y se ven los picos del MOF con cambio de intensidades relativas entre los picos, que puede deberse a una orientación preferencial de los cristales.

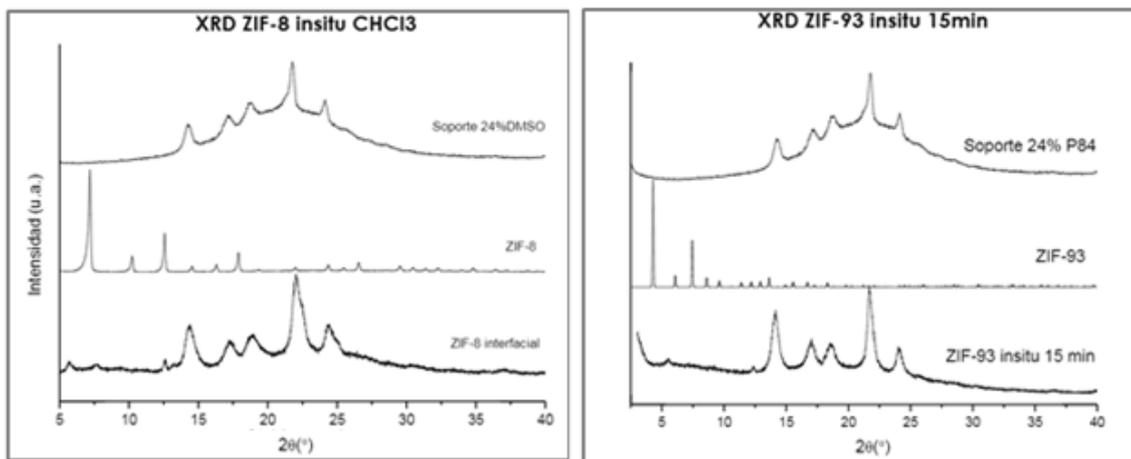


Figura 20. Difractogramas de la síntesis interfacial de ZIF-8 y de ZIF-93.

En el caso de la síntesis interfacial de ZIF-67, como puede verse en la *Figura 21*, para todos los tiempos en los que se dejó actuar el ligando los difractogramas obtenidos son similares al difractograma de referencia del ZIF-67, sólo el caso en que reaccionó durante 15 minutos se logró realizar el proceso de OSN.

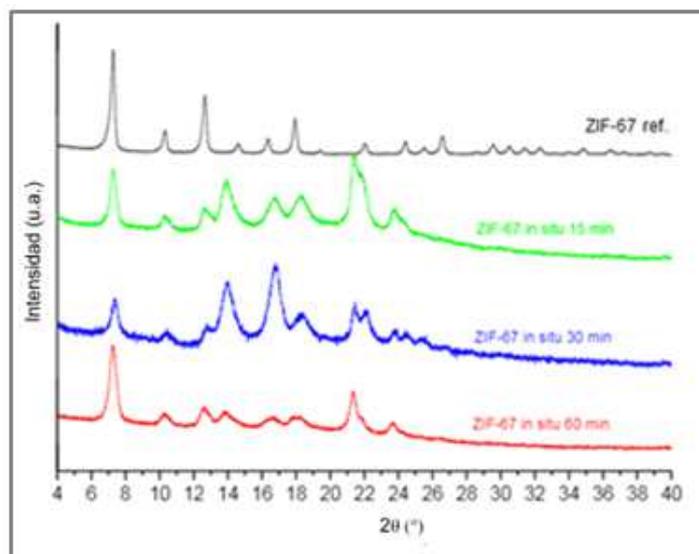


Figura 21. Difractograma XRD ZIF-67 síntesis interfacial

3.3.2 SEM-EDX

Gracias a las Imágenes captadas por SEM se pudo observar la superficie de las membranas y la dispersión de los MOFs en la capa de poliamida (*Figura 22*) y mediante EDX (*Tabla 7*), se conoció la composición química elemental en porcentaje atómico o en peso de cada una.

Tabla 7. Datos de composición en % peso y % atómico de las membranas obtenidos con EDX.

Membrana	Composición	C	N	O	Zn
ZIF-8 síntesis interfacial	% peso	62,07	6,85	16,46	14,64
Membrana	Composición	C	N	O	Co
ZIF-67 síntesis interfacial	% peso	54,12	6,93	22,23	16,71
Membrana	Composición	C	N	O	Zn
ZIF-93 síntesis interfacial	% peso	61,36	13,28	13,42	11,95
Membrana	Composición	C	O	Zn	
ZIF-11 síntesis interfacial	% atómico	82,54	12,84	4,62	
Membrana	Composición	C	N	O	Zn
ZIF-93 TFN	% peso	50,26	13,20	6,05	30,49

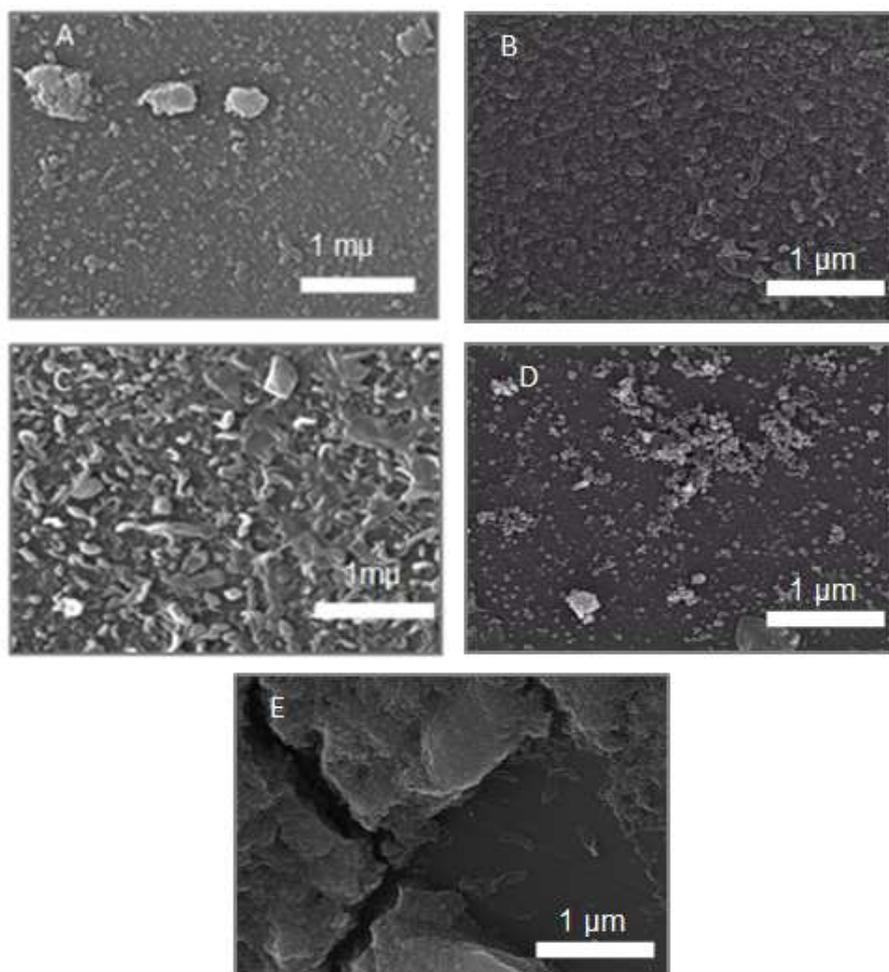


Figura 22. Imágenes SEM de membranas: A- ZIF-8 síntesis interfacial CHCl_3 , B- ZIF-67 síntesis interfacial, C- ZIF-93 síntesis interfacial, D- ZIF-11 síntesis interfacial, E- ZIF-93 TFN

En el Anexo 3, se muestran imágenes de SEM de corte transversal de algunas de estas membranas sintetizadas.

3.3.3 Efecto de la adición de MOF en las membranas TFC

En la Figura 23 y en la Tabla 8 se han reflejado los resultados obtenidos en los experimentos de OSN para los diferentes tipos de membranas sintetizadas:

Todas las membranas muestran la misma tendencia, aumentando su flujo promedio al ser sometidas a postratamientos, salvo la obtenida mediante síntesis interfacial de ZIF-67. Para este caso en concreto, las primeras medidas en el proceso de OSN eran muy prometedoras, pero la membrana no fue capaz de resistir todo el proceso hasta alcanzar un flujo estable y se produjeron daños en la misma. Por ello, en esta membrana se observa un flujo anormalmente elevado y un escaso rechazo.

La adición de los MOFs en las membranas TFC para formar membranas de doble capa MOF-TFC o TFN-MOF perseguía el objetivo de mejorar el rendimiento de las TFC aumentando el flujo. El aumento del flujo de permeado al incorporar los MOFs se debe a la porosidad aportada por éstos y a una posible aglomeración de los mismos, que provoca un mayor volumen libre en la capa de poliamida creando caminos selectivos para el disolvente, además de que el carácter hidrófobo reduce las interacciones con el metanol.

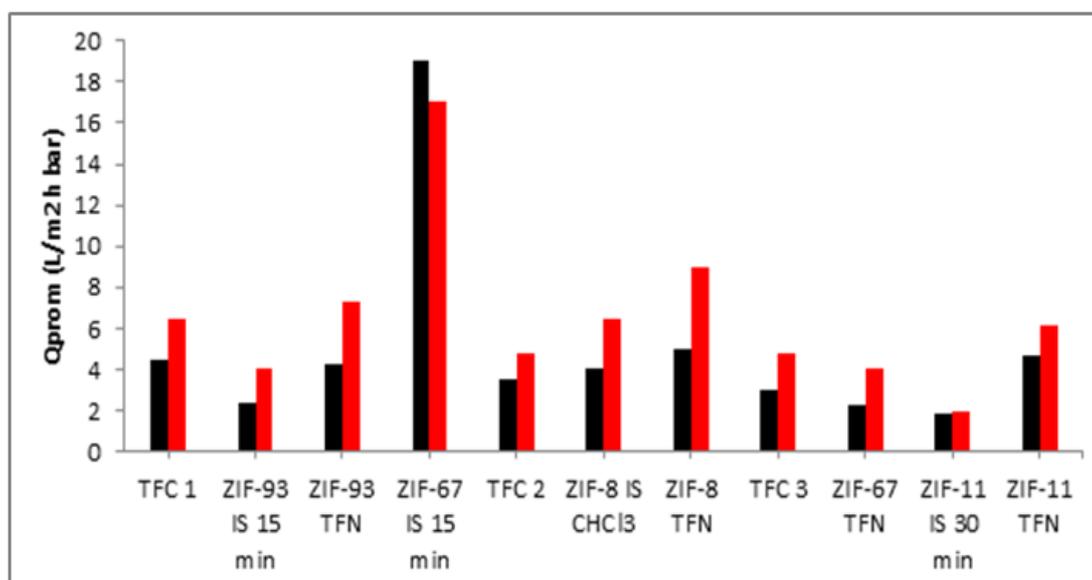


Figura 23. Valores de flujo obtenidos en los experimentos de OSN en membranas TFC, membranas de doble capa MOF-TFC y membranas TFN-MOF.

Se puede observar que la adición de ZIF-93 y ZIF-8 en las membranas TFC han obtenido los resultados esperados al compararlos con las membranas TFC con IP, excepto en el caso de la síntesis interfacial de ZIF-93, que no ha logrado aumentar el flujo, aunque sí el valor de retención. El MOF que obtiene mejores resultados es el ZIF-8, pues con ambos métodos de incorporación cumple con el objetivo buscado.

Si se comparan las membranas MOF-TFC y TFN-MOF de ZIF-8 y ZIF-93 obtenidas, se puede observar que en ambos casos se obtiene una mejor retención y un mayor flujo en las membranas TFN-MOF.

Las membranas en las que se incorporaron los MOFs ZIF-67 y ZIF-11 no han dado buenos resultados al compararlas con las membranas TFC.

- Con el ZIF-67, la membrana sintetizada por síntesis interfacial sufrió importantes daños durante el proceso de OSN como se ha explicado anteriormente, y la membrana TFN-MOF tampoco logra aumentar el rendimiento.
- Con el ZIF-11, la membrana sintetizada por síntesis interfacial logra mejorar la retención pero obtiene un flujo muy bajo, mientras que la membrana TFN-MOF proporciona una retención muy baja.

Tabla 8. Valores de retención de las membranas TFC, TFN-MOF y MOF-TFC. AP: antes del postratamiento; DP: después del postratamiento.

Retención Membrana	AP (%)	DP (%)
TFC (1) con IP	88,1	91,3
TFC (2) con IP	92,4	97,3
TFC (3) con IP	94,8	96,4
ZIF-93 TFN	97,7	99,2
ZIF-93 IS 15 min	92,4	92,8
ZIF-67 IS 15 min	88,6	82,9
ZIF-8 IS CHCl ₃	93,1	96,6
ZIF-8 TFN DMSO	97,0	98,8
ZIF 67 TFN 1	86,6	93,7
ZIF-11 IS 30 min	93,3	97,6
ZIF-11 TFN	72,1	86,7

4 Conclusiones

Una vez estudiados los resultados obtenidos en base a los objetivos principales de este proyecto, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La sustitución del DMSO por DMF como disolvente de activación es una buena alternativa al ser menos perjudicial para la salud humana por su baja toxicidad [6] y obtener unos resultados similares a los publicados anteriormente y en este presente trabajo con el uso de DMF [1].
- El soporte poroso de poliimida, así como todas las diferentes modificaciones de operación en la realización de las síntesis llevadas a cabo (composición de la disolución de casting y la composición y temperatura del baño de coagulación) provocan un cierto efecto en el correcto funcionamiento de las membranas pero en el intervalo estudiado no parece ser clave.
- Se ha verificado que mediante los postratamientos realizados, las membranas mejoran su retención y el flujo de permeado obtenido en los procesos de OSN.

CONCLUSIÓN SOBRE LA CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS

- La incorporación de MOFs en membranas TFC sintetizar membranas MOF-TFC y TFN-MOF se ha logrado con éxito con los ZIFs ZIF-8 y ZIF-93 en procesos de OSN. Para ambos MOFs, las membranas TFN-MOF son las que más han logrado aumentar el rendimiento respecto a las TFC. Por otro lado, el ZIF-93 no ha logrado aumentar el flujo de permeado para la síntesis de MOF-TFC, de modo que el ZIF-8 ha resultado ser el MOF más efectivo para ambas síntesis.
- Los caminos a seguir en posibles trabajos futuros o trabajo fin de máster serán la incorporación de otros MOFs en síntesis de membranas TFN-MOF e intentar obtener mejores resultados de permeación y rechazo en las membranas sintetizadas por crecimiento interfacial con doble capa MOF-TFC.

5 Bibliografía

- [1] S. Sorribas, P. Gorgojo, C. Téllez, J. Coronas, and A. G. Livingston, "High Flux Thin Film Nanocomposite Membranes Based on Metal–Organic Frameworks for Organic Solvent Nanofiltration," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, pp. 15201-15208, 2013.
- [2] O. M. Yaghi, G. Li, and H. Li, "Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework," *Nature*, vol. 378, pp. 703-706, 1995.
- [3] I. Soroko, Y. Bhole, and A. G. Livingston, "Environmentally friendly route for the preparation of solvent resistant polyimide nanofiltration membranes," *Green Chemistry*, vol. 13, pp. 162-168, 2011.
- [4] M. F. Jimenez-Solomon, P. Gorgojo, M. Munoz-Ibanez, and A. G. Livingston, "Beneath the surface: Influence of supports on thin film composite membranes by interfacial polymerization for organic solvent nanofiltration," *Journal of Membrane Science*, vol. 448, pp. 102-113, 2013.
- [5] M. F. Jimenez Solomon, Y. Bhole, and A. G. Livingston, "High flux membranes for organic solvent nanofiltration (OSN)—Interfacial polymerization with solvent activation," *Journal of Membrane Science*, vol. 423–424, pp. 371-382, 2012.
- [6] C. F. Brayton, "Dimethyl sulfoxide (DMSO): a review," *The Cornell veterinarian*, vol. 76, pp. 61-90, 1986.
- [7] F. P. Byrne, S. Jin, G. Paggiola, T. H. M. Petchey, J. H. Clark, T. J. Farmer, A. J. Hunt, C. Robert McElroy, and J. Sherwood, "Tools and techniques for solvent selection: green solvent selection guides," *Sustainable Chemical Processes*, vol. 4, pp. 1-24, 2016.
- [8] M. Amirilargani, E. Saljoughi, T. Mohammadi, and M. R. Moghbeli, "Effects of coagulation bath temperature and polyvinylpyrrolidone content on flat sheet asymmetric polyethersulfone membranes," *Polymer Engineering & Science*, vol. 50, pp. 885-893, 2010.
- [9] J. Azamat, J. J. Sardroodi, K. Mansouri, and L. Poursoltani, "Molecular dynamics simulation of transport of water/DMSO and water/acetone mixtures through boron nitride nanotube," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 425, pp. 230-236, 2016.
- [10] P. Vandezande, L. E. M. Gevers, and I. F. J. Vankelecom, "Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level," *Chemical Society Reviews*, vol. 37, pp. 365-405, 2008.
- [11] P. Marchetti, M. F. Jimenez Solomon, G. Szekely, and A. G. Livingston, "Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review," *Chemical Reviews*, vol. 114, pp. 10735-10806, 2014.

- [12] A. I. Schäfer, A. G. Fane, and T. D. Waite, *Nanofiltration: Principles and Applications*: Elsevier Advanced Technology, 2005.
- [13] S. K. Nataraj, K. M. Hosamani, and T. M. Aminabhavi, "Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures," *Desalination*, vol. 249, pp. 12-17, 2009.
- [14] S. Loeb and S. Sourirajan, "Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane," in *Saline Water Conversion—II*. vol. 38, ed: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1963, pp. 117-132.
- [15] G. Szekely, M. F. Jimenez-Solomon, P. Marchetti, J. F. Kim, and A. G. Livingston, "Sustainability assessment of organic solvent nanofiltration: from fabrication to application," *Green Chemistry*, vol. 16, pp. 4440-4473, 2014.
- [16] J. E. Cadotte, "Evolution of Composite Reverse Osmosis Membranes," in *Materials Science of Synthetic Membranes*. vol. 269, ed: American Chemical Society, 1985, pp. 273-294.
- [17] B.-H. Jeong, E. M. V. Hoek, Y. Yan, A. Subramani, X. Huang, G. Hurwitz, A. K. Ghosh, and A. Jawor, "Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: A new concept for reverse osmosis membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 294, pp. 1-7, 2007.
- [18] W. J. Lau, S. Gray, T. Matsuura, D. Emadzadeh, J. Paul Chen, and A. F. Ismail, "A review on polyamide thin film nanocomposite (TFN) membranes: History, applications, challenges and approaches," *Water Research*, vol. 80, pp. 306-324, 2015.
- [19] D. Hu, Z.-L. Xu, and Y.-M. Wei, "A high performance silica–fluoropolyamide nanofiltration membrane prepared by interfacial polymerization," *Separation and Purification Technology*, vol. 110, pp. 31-38, 2013.
- [20] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, and G. Férey, "Metal–Organic Frameworks as Efficient Materials for Drug Delivery," *Angewandte Chemie*, vol. 118, pp. 6120-6124, 2006.
- [21] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, and G. Férey, "Metal–Organic Frameworks as Efficient Materials for Drug Delivery," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, pp. 5974-5978, 2006.
- [22] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, "Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage," *Science*, vol. 295, pp. 469-472, 2002.
- [23] A. J. Fletcher, K. M. Thomas, and M. J. Rosseinsky, "Flexibility in metal-organic framework materials: Impact on sorption properties," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 2491-2510, 2005.

- [24] J.-R. Li, R. J. Kuppler, and H.-C. Zhou, "Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks," *Chemical Society Reviews*, vol. 38, pp. 1477-1504, 2009.
- [25] J. Liu, P. K. Thallapally, B. P. McGrail, D. R. Brown, and J. Liu, "Progress in adsorption-based CO₂ capture by metal-organic frameworks," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, pp. 2308-2322, 2012.
- [26] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, and J. T. Hupp, "Metal-organic framework materials as catalysts," *Chemical Society Reviews*, vol. 38, pp. 1450-1459, 2009.
- [27] D. Farrusseng, S. Aguado, and C. Pinel, "Metal–Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, pp. 7502-7513, 2009.
- [28] E. V. Perez, K. J. Balkus Jr, J. P. Ferraris, and I. H. Musselman, "Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations," *Journal of Membrane Science*, vol. 328, pp. 165-173, 2009.
- [29] S. Basu, A. Cano-Odena, and I. F. J. Vankelecom, "MOF-containing mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary gas mixture separations," *Separation and Purification Technology*, vol. 81, pp. 31-40, 2011.
- [30] P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, M. Vallet-Regí, M. Sebba, F. Taulelle, and G. Férey, "Flexible Porous Metal-Organic Frameworks for a Controlled Drug Delivery," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, pp. 6774-6780, 2008.
- [31] J. Juan-Alcaniz, J. Gascon, and F. Kapteijn, "Metal-organic frameworks as scaffolds for the encapsulation of active species: state of the art and future perspectives," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 10102-10118, 2012.
- [32] B. Wang, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, "Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs," *Nature*, vol. 453, pp. 207-211, 2008.
- [33] B. Chen, Z. Yang, Y. Zhu, and Y. Xia, "Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, pp. 16811-16831, 2014.
- [34] S. Aguado, J. Quirós, J. Canivet, D. Farrusseng, K. Boltes, and R. Rosal, "Antimicrobial activity of cobalt imidazolate metal–organic frameworks," *Chemosphere*, vol. 113, pp. 188-192, 2014.
- [35] X. Liu, Y. Li, Y. Ban, Y. Peng, H. Jin, W. Yang, and K. Li, "Synthesis of zeolitic imidazolate framework nanocrystals," *Materials Letters*, vol. 136, pp. 341-344, 2014.
- [36] F. Cacho-Bailo, G. Caro, M. Etxeberria-Benavides, O. Karvan, C. Tellez, and J. Coronas, "High selectivity ZIF-93 hollow fiber membranes for gas separation," *Chemical Communications*, vol. 51, pp. 11283-11285, 2015.

- [37] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, "Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 103, pp. 10186-10191, July 5, 2006.
- [38] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, "High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture," *Science*, vol. 319, pp. 939-943, 2008.
- [39] G. Ferey, "Hybrid porous solids: past, present, future," *Chemical Society Reviews*, vol. 37, pp. 191-214, 2008.
- [40] N. Stock and S. Biswas, "Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites," *Chemical Reviews*, vol. 112, pp. 933-969, 2012.
- [41] J. Qian, F. Sun, and L. Qin, "Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals," *Materials Letters*, vol. 82, pp. 220-223, 2012.
- [42] F. Cacho-Bailo, G. Caro, M. Etxeberria-Benavides, O. Karvan, C. Tellez, and J. Coronas, "MOF-polymer enhanced compatibility: post-annealed zeolite imidazolate framework membranes inside polyimide hollow fibers," *RSC Advances*, vol. 6, pp. 5881-5889, 2016.
- [43] J. Sanchez-Lainez, B. Zornoza, A. Mayoral, A. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amoros, C. Tellez, and J. Coronas, "Beyond the H₂/CO₂ upper bound: one-step crystallization and separation of nano-sized ZIF-11 by centrifugation and its application in mixed matrix membranes," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 6549-6556, 2015.
- [44] J. Cravillon, S. Münzer, S.-J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, and M. Wiebcke, "Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework," *Chemistry of Materials*, vol. 21, pp. 1410-1412, 2009.
- [45] W. J. Lau, A. F. Ismail, N. Misdan, and M. A. Kassim, "A recent progress in thin film composite membrane: A review," *Desalination*, vol. 287, pp. 190-199, 2012.
- [46] B. P. Biswal, A. Bhaskar, R. Banerjee, and U. K. Kharul, "Selective interfacial synthesis of metal-organic frameworks on a polybenzimidazole hollow fiber membrane for gas separation," *Nanoscale*, vol. 7, pp. 7291-7298, 2015.
- [47] X. Qiao and T.-S. Chung, "Fundamental Characteristics of Sorption, Swelling, and Permeation of P84 Co-polyimide Membranes for Pervaporation Dehydration of Alcohols," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, pp. 8938-8943, 2005.

6 Anexos

6.1 Anexo 1: Listado de acrónimos utilizados en el trabajo

Acrónimo en inglés	Significado en español y en inglés.
CREG	Grupo de Catálisis Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (<i>Catalysis, Molecular Separations & Reactor Engineering Group</i>).
DMF	N, N-dimetilformamida (<i>Dimethylformamide</i>).
DMSO	Dimetil sulfóxido (<i>Dimethyl sulfoxide</i>).
HDA	Hexanodiamina (<i>Hexanodiamine</i>).
IM	Imidazol (<i>Imidazole</i>).
IP	Polimerización interfacial (<i>Interfacial polymerization</i>).
IPA	Isopropanol (<i>Isopropyl alcohol</i>).
ISA	Membranas asimétricas (<i>Integrally skinned asymmetric</i>).
MOF	Compuesto metal-orgánicos (<i>Metal-organic framework</i>).
MPD	M-fenilendiamina (<i>1,3-Phenylenediamine</i>).
MWCO	Peso molecular mínimo del soluto que puede ser retenido (<i>Molecular weight cutoff</i>).
OSN	Nanofiltración de disolventes orgánicos (<i>Organic solvent nanofiltration</i>).
PEG	Polietilenglicol (<i>Polyethylene glycol</i>).

SEM	Microscopía electrónica de barrido (<i>Scanning electron microscopy</i>).
SEM-EDX	Microscopía electrónica de rastreo (<i>Scanning electron microscopy-Energy dispersive X-ray spectroscopy</i>).
TFC	Membranas compuestas de película delgada (<i>Thin film composite</i>).
TFN	Membranas nanocompuestas de película delgada (<i>Thin film nanocomposite</i>).
TGA	Análisis termogravimétrico (<i>Thermo-gravimetric analysis</i>).
TMC	Cloruro de trimesoilo (<i>Trimesoyl chloride</i>).
XRD	Difracción de rayos-X (<i>X-ray diffraction</i>).
ZIF	Sistema estructural de imidazol zeolítico (<i>Zeolitic imidazolate frameworks</i>).

6.2 Anexo 2: Imágenes SEM: Lotes de soportes poliméricos

6.2.1 Adición de acetona en la disolución casting junto con DMSO.

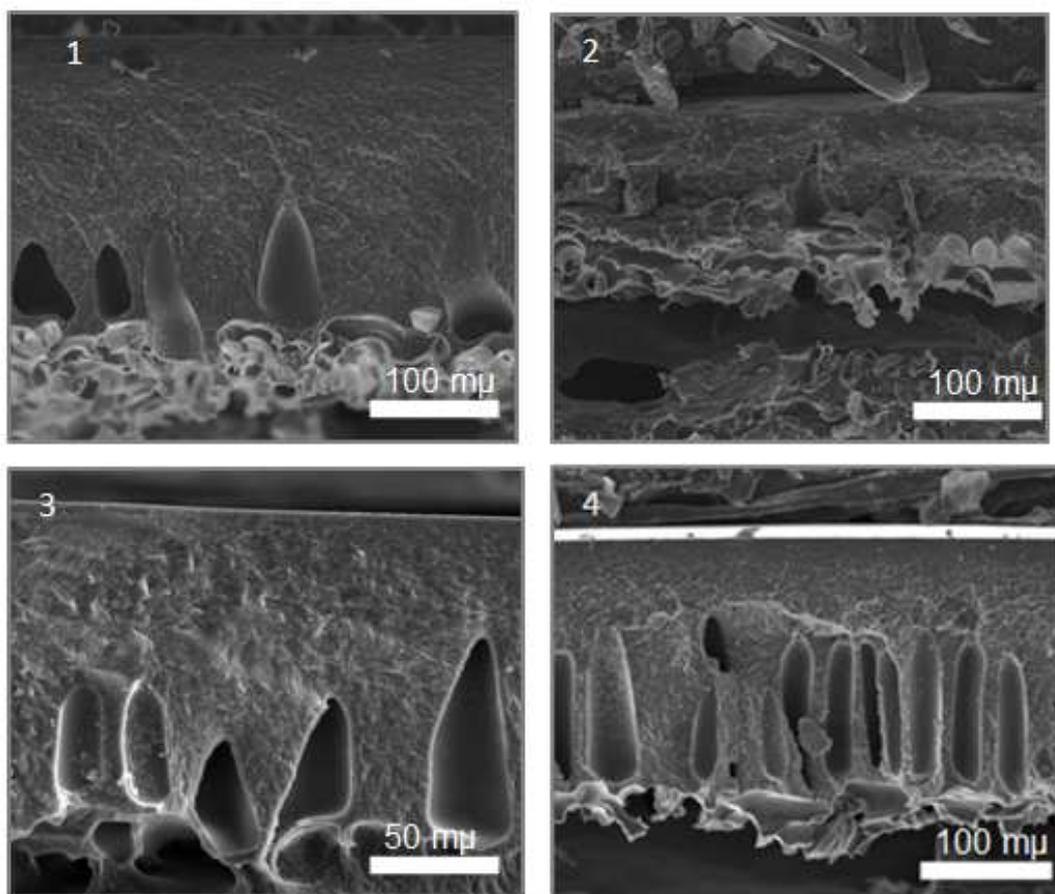


Figura 1. Imágenes SEM de soporte P84: 1- DMSO, 2- DMSO-Acetona (3/1), 3- DMSO-Acetona (15/1)
y 4- DMSO-Acetona (5/1)

6.2.2 Variación de la temperatura y composición en la disolución casting.

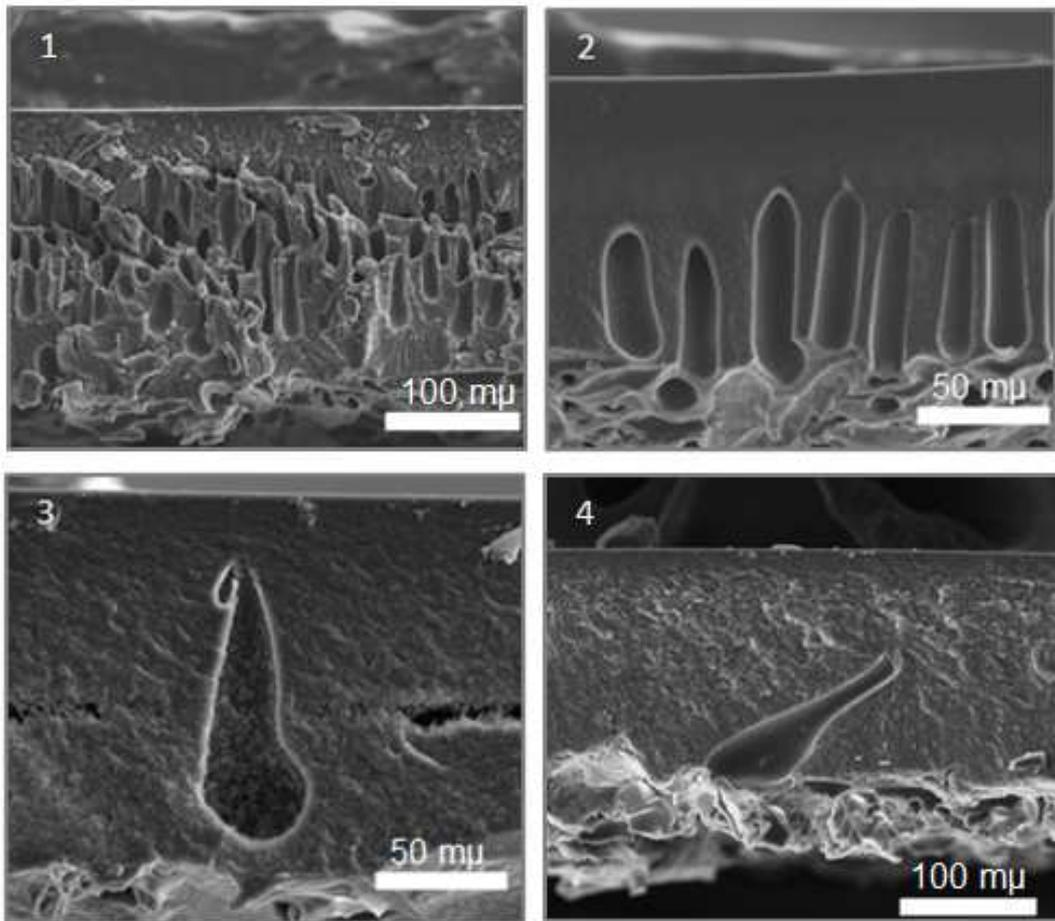


Figura 2. Imágenes SEM de soporte P84: A- DMSO-Acetona (5/1) Baño de H₂O 60 °C, B- DMSO-Acetona (5/1) Baño de H₂O 38 °C, C- DMSO-Acetona (5/1) Baño DMSO 67% + H₂O 33% 25°C 1s y H₂O 60°C y D- DMSO-Acetona (5/1) Baño DMSO 67% + H₂O 33% 25°C 10 min.

6.3 Anexo 3: Imágenes SEM: corte transversal de membranas

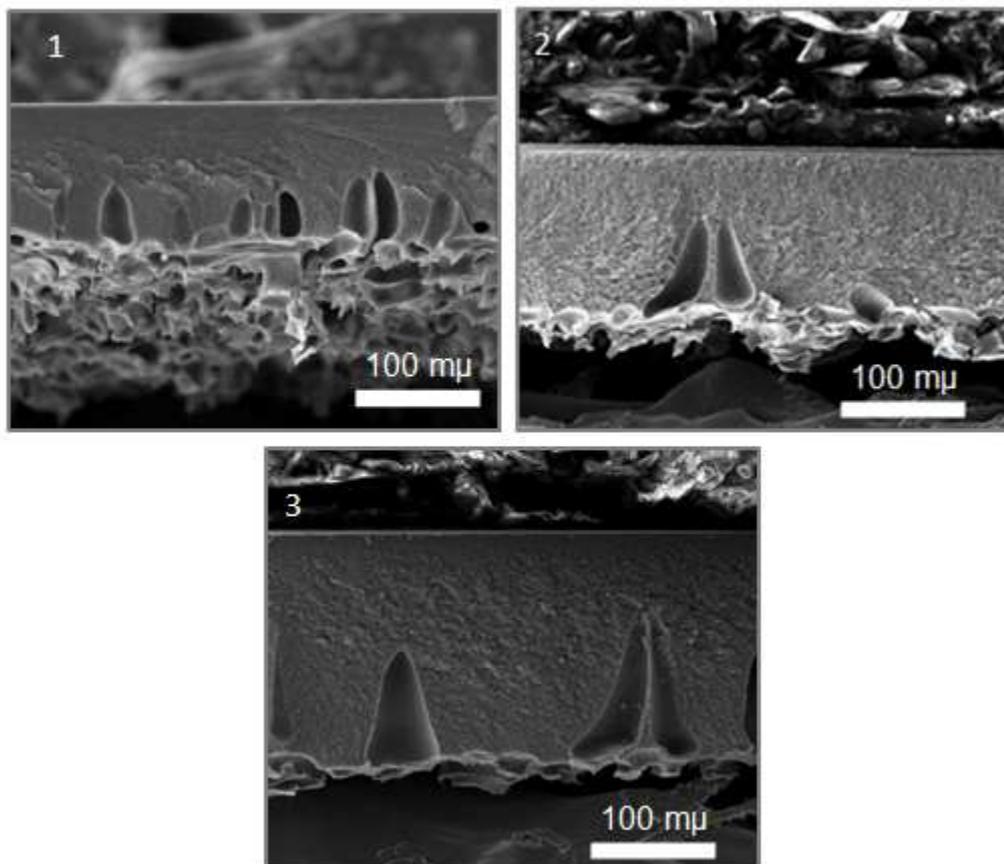


Figura 3. Imágenes SEM de membranas: 1- ZIF-8 síntesis interfacial CHCl_3 , 2- ZIF-67 síntesis interfacial, 3- ZIF-93 síntesis interfacial