



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Membranas finas soportadas de polímero PEBAX
para la eliminación de dióxido de carbono de
corrientes de gas natural y biogás

Thin supported PEBAX polymer membranes for
CO₂ removal in natural gas and biogas streams

Autor

Inés Gracia Guillén

Director

Dra. Beatriz Zornoza Encabo

Codirector

Javier Sánchez Laínez

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
Zaragoza, Septiembre 2017



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./Dña. Inés Gracia Guillén

con nº de DNI 73092716 G 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)
Ingeniería Química (Título del Trabajo)

Membranas finas soportadas de polímero PEBAX para la eliminación de
dióxido de carbono de corrientes de gas natural y biogás

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

Zaragoza, 22 de Septiembre de 2017

Fdo: Inés Gracia Guillén

RESUMEN

La investigación realizada como Trabajo Fin de Grado en Ingeniería Química en la Universidad de Zaragoza, se resume en la memoria de “Membranas finas soportadas de polímero PEBAX para la eliminación de dióxido de carbono de corrientes de gas natural y biogás”. Las tareas de investigación se han desarrollado en los laboratorios del Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), dentro del grupo Catálisis, Separaciones moleculares e Ingeniería del Reactor (CREG) que posee el Departamento de Ingeniería Química y Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

El objetivo principal de este trabajo es la fabricación de membranas finas de polímero sobre soporte asimétrico poliimida-P84 e incorporación de MOFs (*metal organic frameworks*) en la matriz polimérica. Estas membranas se han preparado para la separación de la mezcla de gases CO₂/CH₄, por lo que deben ser selectivas y permeables.

Los dos problemas de las membranas poliméricas son: que son demasiado frágiles y que la porosidad de la membrana a veces no es adecuada respecto al diámetro cinético del gas (0,38 y 0,33 nm para CH₄ y CO₂, respectivamente). Esto se soluciona empleando polímero termoplástico poliéter-poliamida como polímero, comercialmente disponible bajo el nombre de Pebax.

Los MOFs empleados para estas membranas son ZIF-8, ZIF-93, MIL-101 (Cr) y UiO-66, estos se emplean con la finalidad de conseguir un buen compromiso entre selectividad y permeación. La incorporación de los MOFs en las membranas finas de polímero sobre soporte asimétrico, da lugar a las llamadas membranas de matriz mixta (del inglés *mixed matrix membranes*, MMMs).

Las membranas se han caracterizado posteriormente mediante las técnicas analíticas más adecuadas (SEM, XRD, TGA, FTIR, DSC y RAMAN) y mediante ensayos de separación de una mezcla gaseosa equimolar de CO₂ y CH₄ a distintas presiones de alimentación.

El tratamiento térmico de las membranas no era adecuado, ya que la temperatura de fusión del Pebax es muy baja (42 °C).

El aumento de la presión ha tenido un efecto favorable sobre la separación de gases, mejorando el rendimiento de las membranas, tanto la selectividad como la permeación.

Finalmente se han comparado los resultados obtenidos de las membranas preparadas y se han conseguido unos resultados de permeoselectividad positivos, especialmente con la membrana de P84 al 23% en peso, Pebax al 10% en peso mediante el procedimiento del Doctor Blade sin ningún tratamiento posterior, llegando a alcanzarse una permeación de CO₂ de 8,0 GPU y una selectividad CO₂/CH₄ de 119,1 para una presión de 4 bar y una temperatura de 35 °C.

Índice

1	Introducción	1
1.1	Antecedentes del proyecto	1
1.2	Estado del arte	3
1.3	Descripción del proyecto.....	5
1.4	Objetivos	7
2	Sistema experimental.....	9
2.1	Síntesis	9
2.1.1	Síntesis ZIF-8.....	9
2.1.2	Síntesis UiO-66.....	9
2.1.3	Síntesis MIL-101 (Cr).....	10
2.1.4	Preparación de soportes de P84	11
2.1.5	Preparación de membranas finas de Pebax soportadas sobre P84	12
2.1.6	Preparación de membranas mixtas	13
2.2	Caracterización de los MOFs y las membranas	14
2.2.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	14
2.2.2	Difracción de rayos-X (XRD)	14
2.2.3	Análisis termogravimétrico (TGA)	15
2.2.4	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	15
2.2.5	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	15
2.2.6	Espectroscopía RAMAN	15
2.3	Medidas de separación de gases.....	15
3.	Resultados experimentales y discusión.....	17
3.1	Caracterización de las membranas preparadas	17
3.1.1	Microscopía electrónica (SEM).	17
3.1.2	Difracción de rayos-X (XRD)	20
3.1.3	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	22

3.1.4	Análisis termogravimétrico (TGA)	24
3.1.5	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	26
3.1.6	Espectroscopía RAMAN	27
3.2	Resultados de separación de gases de permeación de las membranas	27
3.2.1	Resultados de medida de permeación de soporte asimétrico P84 y Pebax denso ..	27
3.2.2	Resultados de medida de permeación de membranas finas soportadas de Pebax sobre P84 como soporte asimétrico	28
3.2.3	Resultados de medida de permeación de MMMs	31
3.3	Resumen general de los resultados	33
4	Conclusiones y trabajos futuros	35
5	Bibliografía	37
6	Anexos.....	39
6.1	Propiedades P84	39
6.2	Propiedades Pebax-1657	40
6.3	Información sobre los MOFs empleados.....	40
6.2.1	ZIF-8.....	41
6.2.2	MIL-101 (Cr).....	41
6.2.3	ZIF-93.....	42
6.2.4	UiO-66.....	42
6.4	Tabla de reactivos utilizados	43
6.4.1	Sólidos	43
6.4.2	Líquidos.....	43
6.4.3	Gases	43
6.5	Técnicas instrumentales.....	44
6.5.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	44
6.5.2	Difracción de rayos-X (XRD)	45
6.5.3	Análisis termogravimétrico (TGA)	46
6.5.4	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	47

6.5.5 Calorimetría de barrido (DSC).....	48
6.5.6 Espectrometría RAMAN.....	49
6.6 Bibliografía Anexos	50
7 Índice de figuras	52
8 Índice de tablas	54

1 Introducción

1.1 Antecedentes del proyecto

El dióxido de carbono (CO_2) es un gas de efecto invernadero, y es el producto principal de la combustión de combustibles fósiles. Es también, la principal impureza del gas natural y del biogás.¹

El gas natural constituye una importante fuente de energía fósil liberada por su combustión. Es una mezcla de hidrocarburos gaseosos ligeros que se extrae, bien sea de yacimientos independientes, o junto a yacimientos petrolíferos o de carbón. Aunque su composición varía en función del yacimiento, su principal gas es el metano al 79-97%, contiene además otros gases como etano, propano, butano, nitrógeno, dióxido de carbono, impurezas y trazas de hidrocarburos más pesados.²

De similar composición, el biogás es un gas combustible que se genera en medios naturales o en dispositivos específicos, por las reacciones de biodegradación de la materia orgánica, mediante la acción de microorganismos y otros factores, en ausencia de oxígeno. La composición del biogás depende principalmente de dos factores: los materiales empleados en la digestión y la tecnología utilizada para el proceso. Teniendo esto en cuenta, el biogás puede contener entre 55-70% de metano, 30-45% de dióxido de carbono y < 5% de trazas de otros gases.^{2,3}

Cabe destacar que el CO_2 es la principal impureza del gas natural y del biogás, ya que es el compuesto más contaminante, siendo el CH_4 el gas de mayor valor añadido. La presencia de CO_2 en el gas natural o en el biogás reduce su poder calorífico y hace que las corrientes de gas sean ácidas y corrosivas. Eliminar este gas es necesario para evitar la corrosión de tuberías y prevenir la contaminación atmosférica.¹

Se calcula que el 25% de las energías renovables en 2020 provendrán del biogás. La descomposición de los residuos a través de la digestión anaeróbica de las bacterias produce biogás que contiene metano de manera natural. Los métodos actuales para la purificación de metano a partir de CO_2 son por lavado con agua, lavado con polietilenglicol, tamices moleculares de carbono y la separación por membranas.²

En las últimas décadas, se ha investigado y desarrollado un gran número de métodos para la captura de CO_2 a partir de diversas mezclas de gases, tales como la adsorción, destilación criogénica, absorción química y física, membranas, etc. Desde 1980, la separación de gases basada en membranas ha crecido hasta convertirse en una tecnología competitiva en este campo. Uno de los beneficios más importantes de la separación de gases mediante

membranas es su bajo consumo energético, debido a la ausencia de cambio de fases. Además, la falta de partes móviles y su bajo impacto ambiental las hacen atractivas.^{4, 6}

La separación de CO₂ basada en membranas ha experimentado un crecimiento sustancial durante los últimos años. Se han desarrollado y verificado numerosos materiales de membranas tanto para el mundo académico como para la industria.⁴ Las diferentes categorías de membranas son consecuencia de numerosos factores ligados a los tipos de materiales utilizados, a su modo de preparación, a su estructura y al modo de transporte de materia en ellas. A continuación se muestra un esquema de la clasificación de las membranas (Figura 1).¹

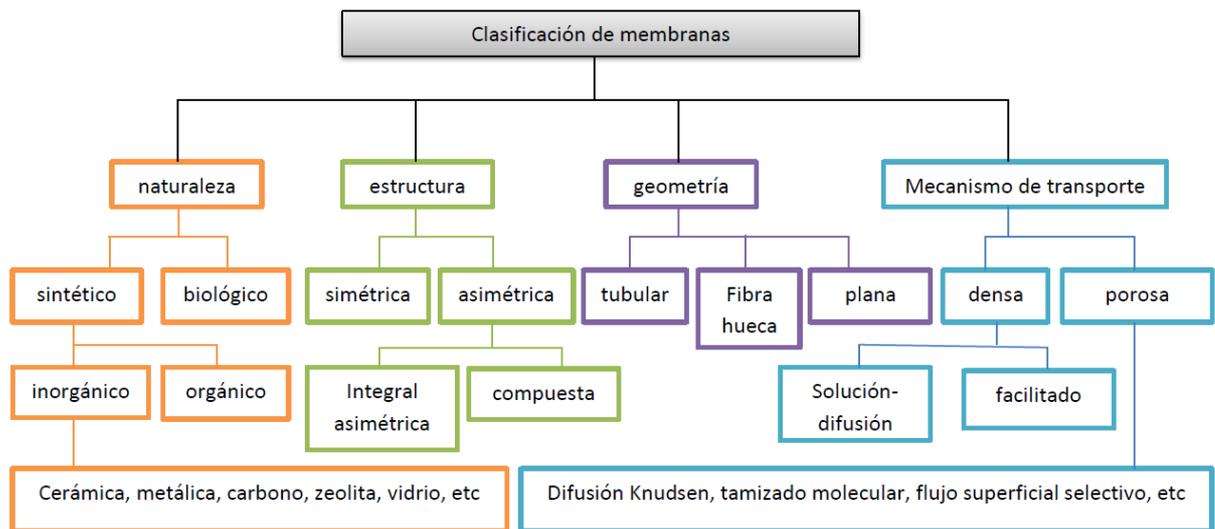


Figura 1. Clasificación de las membranas según su naturaleza, estructura, geometría y mecanismo de transporte.¹

Dados los enormes progresos en las membranas para la separación de CO₂, se pueden encontrar membranas diferentes desde el punto de vista de los materiales empleados: membranas poliméricas, membranas de matriz mixta, membranas con materiales nanoestructurados porosos (tales como zeolitas o MOFs, del inglés metal-organic frameworks) o membranas de mezcla de polímeros, entre otras. También, desde el punto de vista de la aplicación: como la mejora de biogás, endulzamiento de gas natural, captura de CO₂, purificación de hidrógeno, olefinas/parafinas, y en aplicaciones de la industria petroquímica.^{1, 5}

1.2 Estado del arte

La purificación de la corriente CO_2/CH_4 es necesaria para la eliminación del CO_2 en gas natural y biogás. Esta purificación puede llevarse a cabo mediante los diferentes métodos de separación mencionados anteriormente, siendo la separación mediante membranas una de las alternativas más prometedoras.⁴ Sin embargo, supone un gran reto, ya que las moléculas a separar poseen un diámetro cinético similar (0,38 y 0,33 nm para CH_4 y CO_2 , respectivamente⁷).

En términos generales, una membrana es cualquier región que actúa como una barrera entre dos fluidos, restringiendo o favoreciendo el movimiento de uno o más componentes, de uno o ambos fluidos a través de ella.⁵

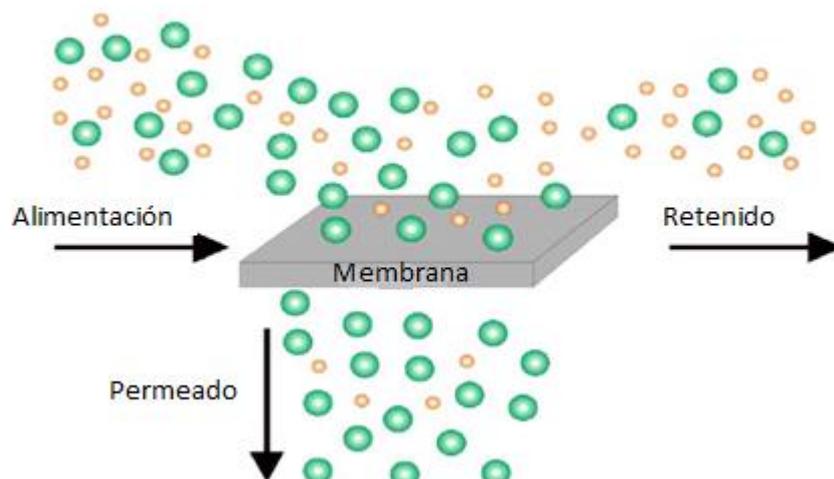


Figura 2. Esquema general de un proceso de separación por membrana.⁴

Si en la Figura 2, se fuera a separar una mezcla de gases CO_2/CH_4 , las partículas verdes serían las moléculas de CH_4 y las partículas amarillas serían las de CO_2 . Ya que la corriente de permeado es rica en CH_4 y la corriente de retenido es rica en CO_2 .

El mecanismo de transporte de un gas a través de una membrana densa consiste en la disolución del gas en el polímero, seguido por su difusión interna (mecanismo de disolución-difusión).⁸

La fuerza motriz de un proceso de separación por membrana es un gradiente que puede ser de naturaleza diversa, tal como temperatura, presión, concentración o potencial eléctrico a través de la membrana. Al final, se crea un potencial químico, y la igualación de este gradiente resultará en una permeación diferencial de la especie.

Los dos parámetros clave que definen la separación de dos gases (i, j) son: la permeabilidad del componente i (P_i) y la selectividad del componente i respecto de otro j (α_{ij}). La permeabilidad se calcula normalizando el caudal del gas (Q_i) con el espesor de la membrana (l), el área efectiva de la membrana (A) y el gradiente de presión parcial a través de ella (ΔP_i), como se muestra en la ecuación 1.¹

$$P_i = \frac{Q_i \cdot l}{\Delta P_i \cdot A} \text{ (Ecuación 1)}$$

La unidad más comúnmente usada para la permeabilidad es el Barrer, que no es una unidad del SI. Esta unidad debe su nombre al neozelandés Richard Barrer, quien fue el pionero en el estudio de la difusión a través de sólidos y fue el primero en introducir la permeabilidad como producto de la difusividad y la solubilidad. El Barrer se define según la Ecuación 2 como:¹

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

La permeabilidad (P_i y P_j), a su vez, puede calcularse como el producto de un coeficiente de difusión efectivo (D_i) y un cociente de absorción efectivo (S_i) como indica la Ecuación 3:¹

$$P_i = D_i \cdot S_i \text{ (Ecuación 3)}$$

Cabe destacar también el término de permeación, que es un parámetro importante cuando se compara la idoneidad de separación de las membranas para la mezcla de gases en el caso de que el espesor de la membrana sea desconocido o difícil de estimar.

Equivale a la permeabilidad de la membrana dividido entre su espesor, como se ve en la Ecuación 4:

$$\frac{P_i}{l} = \frac{Q_i}{\Delta P_i \cdot A} \text{ (Ecuación 4)}$$

La unidad más empleada para este término es GPU (del acrónimo en inglés, Gas Permeation Unit) equivalente a $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$, también es equivalente a $3,3464 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{mol} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$ en el SI.^{9,10}

Por último, la selectividad ideal (α^*_{ij}) se define como la relación de permeabilidad de dos gases puros, como se muestra en la ecuación 5:

$$\alpha^*_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \text{ (Ecuación 5)}$$

donde P_i y P_j son la permeabilidad de las especies de gas i y j en la membrana, respectivamente. Cuando en lugar de gases puros se utiliza en esta fórmula la permeabilidad de cada gas en la separación de una mezcla gaseosa se denomina selectividad real.

Comúnmente se utiliza el factor de separación en lugar de la selectividad ideal cuando se miden las membranas con gases, donde el factor de separación real no siempre es igual a la selectividad ideal, debido a la interacción y la competencia entre los gases y los efectos de polarización por concentración en algunas membranas altamente permeables. El factor de separación se calcula a partir de la relación entre la composición del gas de alimentación y la del permeado, que puede expresarse como:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \text{ (Ecuación 6)}$$

donde y_i y y_j son las fracciones molares de las especies de gas (i y j) en el lado del permeado, mientras que x_i y x_j son las fracciones molares de las especies i y j del lado de la alimentación (y el retenido). La permeabilidad (P_i) y el factor de separación (α_{ij}) son más sensibles a las condiciones de funcionamiento. El factor de separación (α_{ij}) puede aproximarse a la selectividad ideal (α^*_{ij}) cuando el gradiente de presión parcial entre alimentación y permeado es grande, como se muestra en la Ecuación 7:¹

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{1}{x_i/x_j} \frac{P_i p_{f,i} - p_{p,i}}{P_j p_{f,j} - p_{p,j}} \sim \frac{P_i}{P_j} = \alpha^*_{ij} \text{ (Ecuación 7)}$$

1.3 Descripción del proyecto

Los polímeros están entre los materiales más utilizados para la fabricación de membranas para separación de gases, ya que son baratos, fáciles de procesar, tienen bajo costo de mantenimiento y son comercialmente fáciles de obtener, a pesar de que el material necesita ser alterado para satisfacer las necesidades específicas de la industria. Los dos problemas más comunes en la preparación de las membranas poliméricas son: por una parte que son

demasiado frágiles y no tienen resistencia para soportar altas presiones durante el proceso de separación, y por otra parte, que la porosidad de la membrana a veces no es adecuada respecto al diámetro cinético del gas para que se produzca la separación.⁶

Un polímero que puede dar solución a estos problemas es el polímero termoplástico poliéter-poliamida, un elastómero termoplástico comercialmente disponible bajo el nombre de Pebax, prometedor para la separación de CO₂. El Pebax está compuesto por un segmento de poliéter (PE) blando y un segmento de poliamida alifática (PA). El segmento de poliamida dura es casi una fase impermeable que proporciona la propiedad mecánica, mientras que el segmento de poliéter flexible es la fase por donde los gases permean. Este material puede ser preparado ya sea por mezclado del propio Pebax con otro polímero, lo denominado del inglés blending o por recubrimiento sobre el otro sustrato polimérico.³

En el caso de las membranas poliméricas existe también un compromiso entre la permeabilidad y la selectividad, el llamado límite superior de Robeson.¹¹ Membranas muy permeables suelen ser poco selectivas y viceversa. En algunas ocasiones son necesarias modificaciones en los polímeros para lograr sobrepasar este límite y acercarse a la región comercialmente atractiva. Una de las soluciones consiste en dispersar materiales nanoestructurados porosos en una fase polimérica continua obteniéndose membranas mixtas (del inglés mixed matrix membranes- MMMs). Actualmente, entre los materiales de este tipo más empleados destacan los mencionados anteriormente MOFs. Los MOFs, también conocidos como polímeros de coordinación, son unos sólidos cristalinos híbridos constituidos por clusters (grupos) de iones metálicos y linkers (ligandos) orgánicos que conforman una red porosa.

Además, poseen una alta porosidad y superficie específica y son capaces de mejorar el rendimiento de la separación de gases de la membrana, ya que le aportan mecanismos extra de separación basados en adsorción preferencial o tamizado molecular. Estos presentan gran variedad de tamaños, formas y funciones químicas en los poros.^{12, 13}

Atendiendo a la Figura 1, entre las diferentes configuraciones de membranas. En el presente proyecto se han preparado membranas de naturaleza inorgánica-orgánica, con estructura asimétrica, de geometría plana y cuyo mecanismo de transporte es de disolución-difusión. Para que las membranas asimétricas tengan la resistencia mecánica adecuada ha sido necesaria su preparación sobre un soporte no poroso. En concreto, se han fabricado delgadas membranas soportadas de Pebax sobre soporte plano de poliimida P84-asimétrico. Además se incorporaran diferentes MOFs en la matriz de Pebax, tal y como se indica de manera esquemática en la figura 3, y las membranas se utilizaran para la separación de mezclas de CH₄/CO₂. El polímero elegido ha sido el Pebax, por su gran eficiencia en la separación CH₄/CO₂

y su gran resistencia mecánica, altamente utilizado por los investigadores para esta finalidad.^{2,}

14

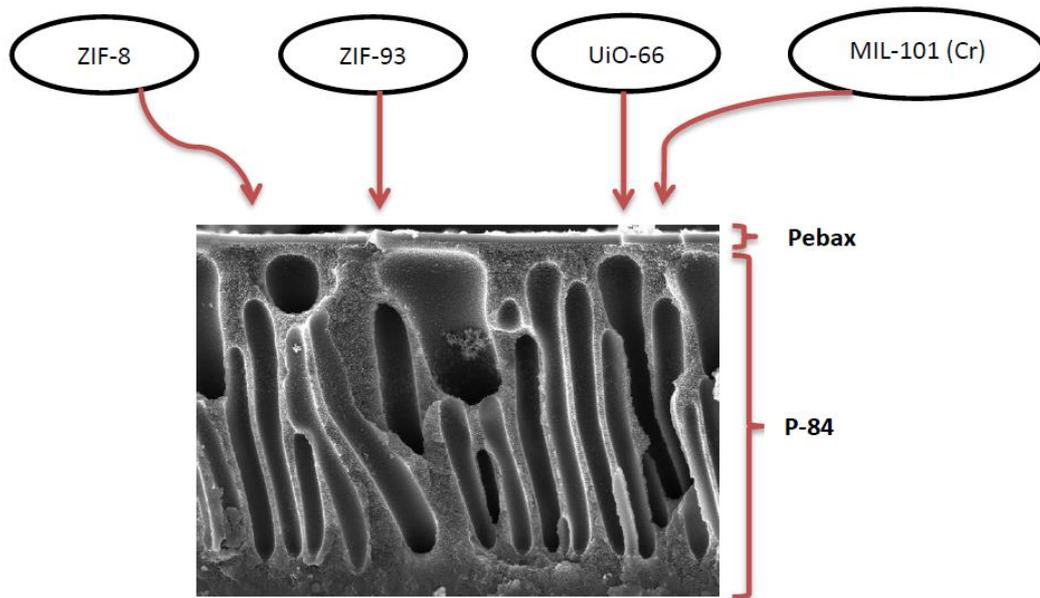


Figura 3. Representación esquemática de la composición de membranas soportadas de Pebax sobre P84 asimétrico e incorporación de diferentes MOFs.

Existen diferentes códigos de Pebax en función de la relación poliéter/poliamida en su estructura. El polímero utilizado en este proyecto corresponde al Pebax-1657, compuesto por un 60 % de poliéter y 40% poliamida.

Por otro lado, los MOFs sintetizados en este trabajo han sido el ZIF-8, MIL-101 (Cr), ZIF- 93 y UiO-66, cuya integración en la matriz de Pebax debería mejorar el rendimiento de las membranas.

1.4 Objetivos

La presente memoria se ciñe a las actividades experimentales realizadas dentro del grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG), perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza, en el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA). De forma general, entre ellas, se lleva a cabo la síntesis y caracterización de MOFs, seguida por la síntesis y caracterización de membranas finas de polímero sobre soporte asimétrico, con la posterior incorporación de MOFs en la matriz polimérica, formando así membranas mixtas (MMMs). Finalmente se estudiará la separación de CO₂ frente CH₄ mediante el uso de dichas membranas, así como el efecto de la presión en dicha separación. Los objetivos específicos de este proyecto son los siguientes:

- Síntesis de MOFs: MIL-101 (Cr), ZIF-8 y UiO-66.

- Síntesis de membranas finas de Pebax soportadas sobre P84 asimétrico e incorporación de MOFs en la matriz de Pebax, formando MMMs.
- Caracterización de las membranas mediante diversas técnicas analíticas: microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos-X (XRD), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y espectroscopía RAMAN.
- Medidas de separación de gases con todas las membrana (tanto las poliméricas de P84 y PEBAx, como las membranas mixtas) a distintas condiciones de operación (concentración de alimentación, presión y temperatura) para la separación CO₂/CH₄.
- Determinación de las condiciones de operación que proporcionen el rendimiento óptimo de la membrana en términos de permeación y selectividad.

2 Sistema experimental

Este apartado de la memoria comprende las síntesis de los diferentes MOFs empleados, y la preparación de las membranas, tanto las finas de Pebax sobre soporte de P84, como las que incorporan MOFs en la matriz de Pebax.

2.1 Síntesis

2.1.1 Síntesis ZIF-8

Por una parte se disolvieron 4,8 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de zinc hexahidratado) en 100 mL de MeOH (metanol) y 100 mL de H_2O (agua). Por otro lado se disolvieron 10 g de 2-metilimidazol (mIm) en 100 mL de MeOH. Ambas disoluciones se mezclaron en un vaso de precipitados a temperatura ambiente y se dejaron agitando. Posteriormente se recogió el sólido por centrifugación y se lavó tres veces con MeOH. El procedimiento se muestra en la figura 4.⁸

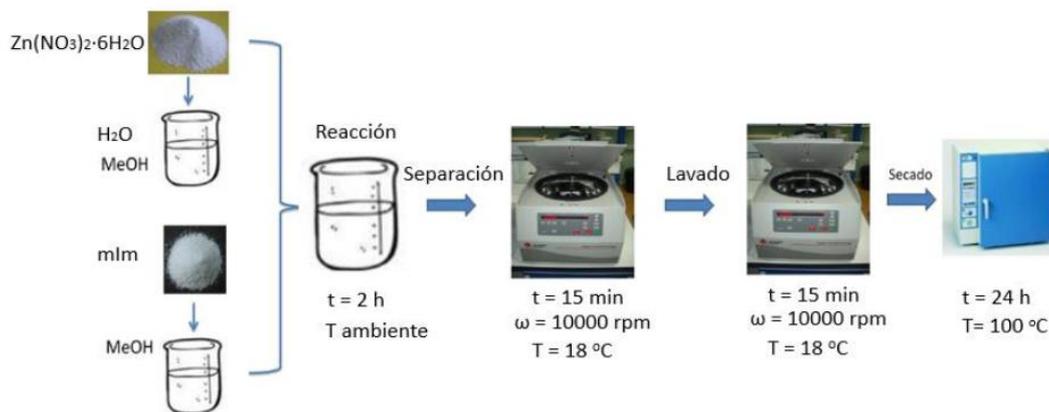


Figura 4. Esquema del proceso de síntesis de ZIF-8.

2.1.2 Síntesis UiO-66

Se disolvieron 0,4 g de ZrCl_4 en 100 mL de N, N'- dimetilformamida (DMF) a temperatura ambiente con ayuda de sonicación. Se añadió 0,28 g de ácido tereftálico y una pequeña cantidad de agua de 0,13 μm a la disolución, que se vertió en un autoclave. El autoclave se colocó en una estufa a $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Después de 24 horas, la disolución se enfrió hasta temperatura ambiente y los sólidos producto de la reacción se separó mediante centrifugación. Las partículas de MOF se lavaron con 40 mL de DMF tres veces, seguido de tres lavados con 40 mL

de MeOH. Tras eliminar el disolvente, las nanopartículas de MOF se activaron térmicamente en la mufla a 300 °C durante 3h.²⁰



Figura 5. Esquema del proceso de síntesis de UiO-66.

2.1.3 Síntesis MIL-101 (Cr)

Se disolvieron 0,7 g de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ en 26 mL de agua destilada y después se añadieron 0,45 g de ácido tereftálico. La mezcla se agitó durante 30 min y se colocó en el microondas Multiwave 3000 Anton Paar ($T=180^\circ C$ durante 30 min con una rampa inicial de $36^\circ C/min$), después de la reacción en el microondas, el producto se recogió por centrifugación y se lavó con agua dos veces, tras lo que se colocó en un autoclave con DMF durante una noche a $120^\circ C$ para eliminar cualquier residuo de ácido tereftálico. Después de eso, el sólido se lavó usando la centrifuga con MeOH y luego se puso a reflujo a $70^\circ C$, también con MeOH, durante una noche para eliminar cualquier residuo de DMF. Después de la activación por reflujo, el producto se centrifugó y se lavó dos veces con MeOH y se secó durante una noche en una estufa a $80^\circ C$.¹⁵

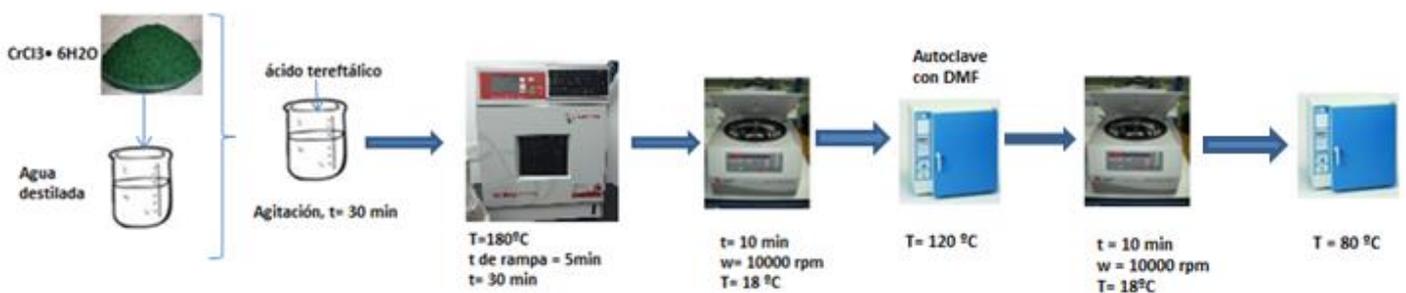


Figura 6. Esquema del proceso de síntesis de MIL-101 (Cr).

2.1.4 Preparación de soportes de P84

Para la fabricación del soporte plano de las membranas de Pebax se empleó un método simple para crear membranas poliméricas asimétricas, que es la inversión de fases. Consiste básicamente en el volcado (en inglés, casting) de una disolución polimérica sobre un soporte que proporcionará una geometría plana seguida de la inmersión de la membrana creada en un baño de coagulación con un disolvente donde no es soluble el polímero.

Al sumergir la membrana el agua comienza a penetrar en la matriz polimérica y desplaza al disolvente original, creando una fase rica en polímero y una fase pobre en polímero, la primera de las cuales constituye realmente la membrana densa. A medida que se desplaza el disolvente original, la velocidad de penetración disminuye, por lo que se crean poros de menor tamaño. La estructura final es una combinación de los efectos de la transferencia de masa y la separación de fases. Esto conduce a una membrana donde la distribución del tamaño del poro varía a través de la sección transversal de la membrana, según se observó en la Figura 3. La superficie de la membrana comprende una zona densa, selectiva a la separación de gases, y la inferior una zona altamente porosa, que no es selectiva y aporta resistencia mecánica. Se ha determinado que la morfología del soporte se refleja en el rendimiento de la membrana.

En lo que respecta a este proyecto, se disolvió P84 en N,N-Dimetilacetamida (DMAc) con diferentes concentraciones: 15%, 23% y al 28% en peso. La disolución se agitó durante 24 h hasta la disolución completa del sólido. La disolución formada se volcó sobre una placa de vidrio usando una cuchilla para la formación de la lámina (denominada Doctor Blade, según puede verse en la Figura 7) con espesor (250 μm) y velocidad controlados. La película resultante se colocó en un baño de agua a 25°C durante 10 minutos con el fin de obtener el soporte por inversión de fase. Pasado este tiempo, se sumergió la membrana en un baño de agua destilada toda la noche (18 h) y luego, en un segundo baño con isopropanol durante una hora más. Tras ello, se secó la membrana cuidadosamente con papel y posteriormente se introdujo en la estufa a 100 °C, también durante toda la noche.



Figura 7. Equipo de Doctor Blade para la realización del casting de las membranas.

2.1.5 Preparación de membranas finas de Pebax soportadas sobre P84

Para la preparación de la disolución de casting de Pebax se empleó una disolución EtOH/H₂O 70/30 v/v. La disolución de Pebax se realizó a diferentes concentraciones: 2, 7 y 10% en peso. La mezcla Pebax/disolvente se puso a reflujo a 90 °C utilizando un baño de aceite para que la temperatura fuera homogénea, manteniendo el volumen de la reacción constante. La temperatura se mantuvo durante dos horas aproximadamente, hasta que el Pebax estaba totalmente disuelto.

El casting de Pebax sobre el soporte de P84 se realizó de tres maneras diferentes:

1. Por dip-coating, introduciendo el soporte de P84 en la solución de Pebax durante 5 minutos, sacando la membrana y dejándola secar a temperatura ambiente durante una noche.
2. Kiss-coating a través de un montaje propio preparado con material de laboratorio. La disolución de Pebax se depositó en una placa Petri, que se elevó hasta que la disolución tocaba el lado del soporte selectivo, para después volverla a bajar, como puede observarse en la figura 8. Esto evitaba que el Pebax se introdujese en los poros por gravedad. De esta forma, solo se adhería a la superficie del soporte por tensión superficial.

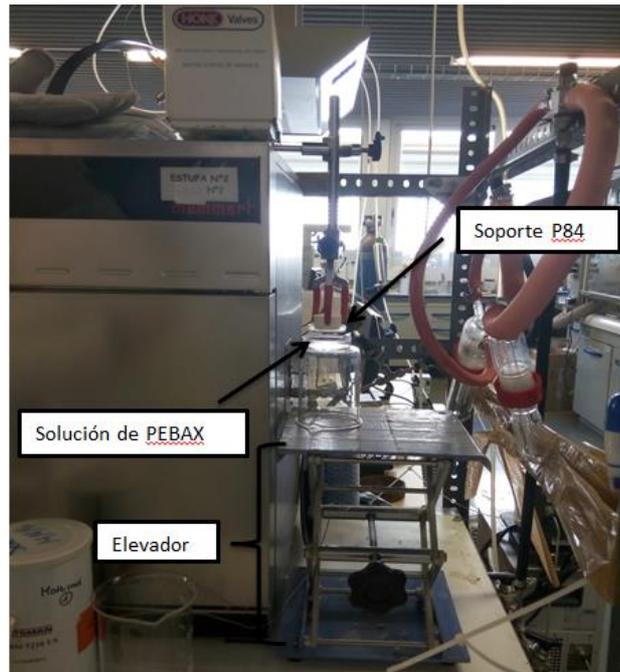


Figura 8. Montaje laboratorio.

Este montaje tiene un inconveniente, la reproducibilidad de las membranas es más complicada, ya que el tiempo en el que están en contacto el soporte y el Pebax no se puede controlar con precisión y tampoco la cantidad de Pebax que se adhiere.

3. Por Doctor Blade, mencionado anteriormente para la síntesis del P84 (Figura 7). El soporte de P84 se pegaba a la placa de vidrio y se vertía la solución de Pebax, pasando la cuchilla a dos espesores diferentes (250 y 150 μm) y velocidad controlada.

También se preparó una membrana densa autosoportada de Pebax. Para la realización de la misma se vertió la disolución de Pebax en una placa Petri y se dejó secar a temperatura ambiente durante aproximadamente 24 horas.

2.1.6 Preparación de membranas mixtas

Las MMMs fabricadas consta de P84 como soporte, Pebax como matriz polimérica selectiva y ZIF-8, MIL-101 (Cr) y UiO-66 (MOFs) como relleno poroso. También se utilizó ZIF-93, un material proporcionado por la Universidad de Sant Andrews (Escocia) gracias a una colaboración con el grupo de investigación. Para su preparación se comenzó calculando las cantidades necesarias de MOF y polímero en función de la carga deseada para cada membrana: 10 y 20 % en peso. El primer paso fue dispersar la cantidad necesaria de MOF en la disolución de EtOH/H₂O, el disolvente empleado para la disolución de Pebax. Una vez disperso el MOF se añadió la masa calculada de polímero Pebax y se puso a reflujo para que se disolviera este polímero. Después se fabricaron las membranas mixtas a través de los tres

procesos descritos anteriormente (dip-coating, kiss-coating y Doctor Blade). La Figura 9 muestra de forma esquemática el proceso de fabricación de estas membranas.

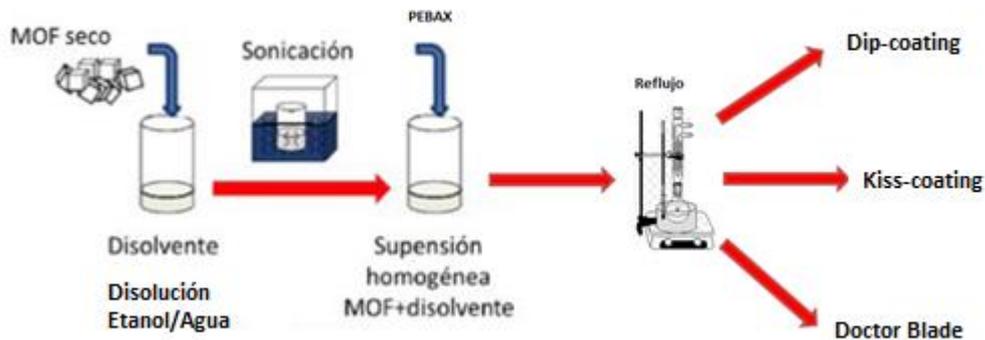


Figura 9. Esquema de fabricación de membranas mixtas asimétricas de Pebax.

2.2 Caracterización de los MOFs y las membranas

Con el objetivo de estudiar la naturaleza de las membranas utilizadas y preparadas en este proyecto, se emplearon las siguientes técnicas de caracterización:

- Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Difracción de rayos-X (XRD)
- Análisis termogravimétrico (TGA)
- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)
- Espectroscopía Raman

2.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica permitió conocer la morfología tanto de los soportes asimétricos de P84, como de las membranas finas soportadas de Pebax sobre soporte de P84, como la distribución de los MOFs a lo largo de la sección transversal de las membranas preparadas. Las imágenes de SEM se obtuvieron usando un modelo de microscopio de electrones Inspect F50, operando a 20kV. Las secciones transversales de las membranas se prepararon por fractura fría mediante la inmersión en N₂ líquido. El recubrimiento utilizado fue platino (Pt).

2.2.2 Difracción de rayos-X (XRD)

La difracción de rayos-X se emplea para la caracterización de la cristalinidad de las muestras. Los espectros de difracción de rayos-X en polvo de los MOFs y las membranas se obtuvieron usando un difractómetro de rayos-X Max Rigaku con un ánodo de cobre y un monocromador

de grafito para seleccionar la radiación CuK α ($\lambda = 1.540 \text{ \AA}$), en un rango de $2\theta=2.5^\circ$ a 40° con una velocidad de adquisición de $0.03^\circ/\text{s}$.

2.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétrico (TGA) se llevaron a cabo utilizando el instrumento Mettler Toledo TGA/STDA 851e. Las muestras (10mg) se colocaron en crisoles de alúmina de $70 \mu\text{L}$ que se calentaron en atmósfera de aire de 25 a 900°C con una rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.2.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier se llevó a cabo con un espectrómetro FTIR Bruker Vertex 70 equipado con un detector DTGS y un accesorio ATR con punta de diamante Golden Gate. Los espectros se realizaron con un promedio de 40 escaneos en el rango de número de onda $4000\text{-}600\text{cm}^{-1}$ y con una resolución de 4 cm^{-1} .

2.2.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Con objeto de determinar la temperatura de fusión de las distintas membranas preparadas se llevaron a cabo ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Para esto se empleó un instrumento Mettler Toledo DSC822e.

Aproximadamente se transfirieron 5 mg de muestras de membrana a unos recipientes de aluminio con tapa y cierre hermético. Las muestras se miden desde temperatura ambiente hasta 500°C con una rampa de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.2.6 Espectroscopía RAMAN

Con el objetivo de obtener la información molecular de las membranas realizadas se realizó la espectroscopía RAMAN. Para esto se empleó un Microscopio Confocal Raman WiTec Alpha300 con un haz laser a 785 nm .

2.3 Medidas de separación de gases

Se realizaron análisis de gases tanto para los soportes asimétricos de P84 como para las membranas finas soportadas de polímero PEBAX sobre P84 y las membranas mixtas. Para los análisis se cortaron áreas circulares de membranas con una superficie específica de 3.14 cm^2 .

Las membranas se introducían en un módulo que consistía en dos piezas de acero inoxidable y un soporte macroporoso 316LSS con un tamaño de poros nominal de $20 \mu\text{m}$, sujetas con dos o-rings de silicona. El módulo de permeación se colocó en una estufa UNE 200 Memmert para controlar la temperatura del experimento.

Las medidas de separación de gases se llevaron a cabo alimentando una mezcla equimolar CO_2/CH_4 ($25/25 \text{ mL}/\text{min}$) a diferentes presiones (3 y 4 bares) en el lado de la alimentación

mediante dos controladores máscos Alicat Scientific MC-100CCM-D, mientras que en el lado del permeado se barría con un flujo de He (1 mL/min) a 1 bar de presión mediante un controlador Alicat Scientific MC-5CCM-D. Las concentraciones de CH₄ y CO₂ en el gas de salida se analizaron utilizando un microcromatógrafo de gases Agilent 3000A equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). La permeación se calculó en unidades de GPU una vez alcanzado el estado estacionario en el gas y la selectividad de la separación se calculó como el cociente entre las permeabilidades de ambos gases.



Figura 10. Esquema de la planta de permeación empleada.

3. Resultados experimentales y discusión.

3.1 Caracterización de las membranas preparadas

La caracterización presentada en este apartado se ha realizado con el fin de determinar la interacción entre el soporte (P84 asimétrico), la membrana selectiva (polímero Pebax) y el relleno (MOF) siguiendo los procedimientos descritos en el apartado 2.2.

3.1.1 Microscopía electrónica (SEM).

Se prepararon soportes de P84 a tres concentraciones diferentes (15%, 23% y 28% en peso). La morfología de la sección transversal de los soportes de P84 asimétrico constan de dos zonas bien diferenciadas: una zona inferior con poros grandes y largos (denominados “fingers”) y otra superior donde la porosidad es mucho menor (capa densa selectiva), como puede observarse en la figura 11.

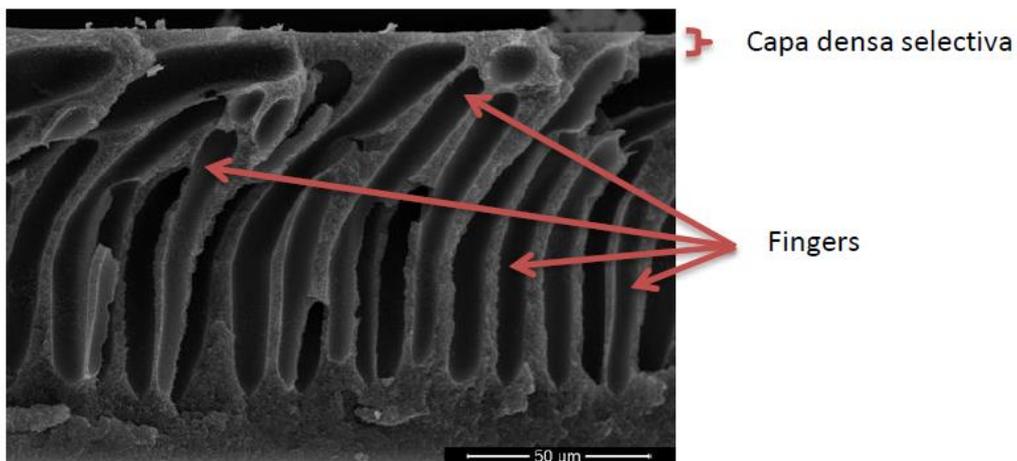


Figura 11. Morfología del soporte asimétrico de P84 del 23% en peso.

Analizando los tres soportes realizados se concluyó que el porcentaje óptimo era del 23% en peso, ya que el soporte del 15% en peso tenía los fingers demasiado largos, con una capa densa excesivamente fina lo cual permeaba demasiado y no era selectiva. Además, la membrana era excesivamente frágil. Por el contrario, el soporte de P84 al 28% en peso tenía los fingers demasiado cortos, con una capa densa excesivamente gruesa y no tenía apenas permeación. Esto se puede observar en las imágenes de SEM de la sección transversal de los soportes preparados mediante el procedimiento descrito en el apartado 2.2.1. En la figura 12, también se muestra una imagen SEM de una membrana densa autosoportada de Pebax,

siendo, una lámina totalmente densa, sin poros, y bastante homogénea a lo largo de toda su sección.

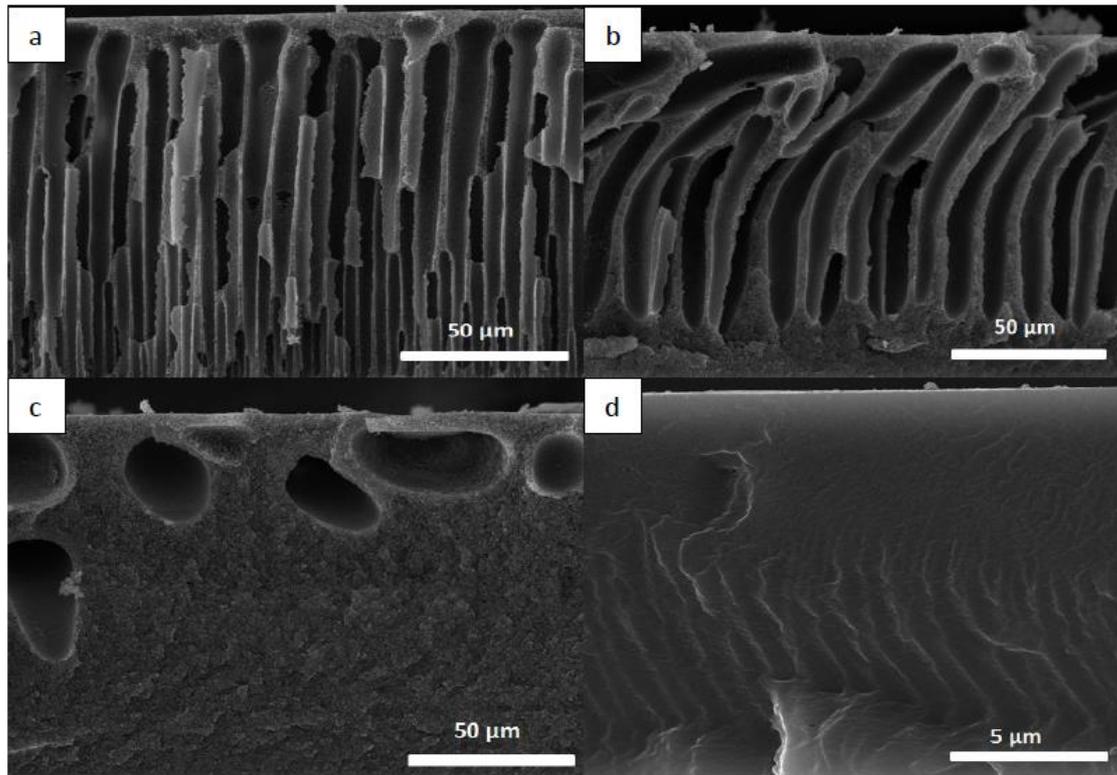


Figura 12. Imágenes SEM de la sección transversal de los soportes de P84 (a) 15% en peso, (b) 23% en peso, (c) 28% en peso y (d) membrana de Pebax denso.

También se tomaron imágenes SEM de las membranas finas de Pebax soportadas sobre P84 asimétrico. Las láminas de Pebax se soportaron sobre la superficie densa del P84. Como se puede apreciar en la figura 13, la interacción es muy buena, debido a la perfecta adhesión entre el soporte y el Pebax. Además el polímero Pebax no penetra en los poros del soporte asimétrico, ya que puede verse una interfase nítida sobre la superficie densa del P84. Esto ocurre para los tres procedimientos realizados (dip-coating, Doctor Blade y kiss-coating), descritos en el apartado 2.1.5.

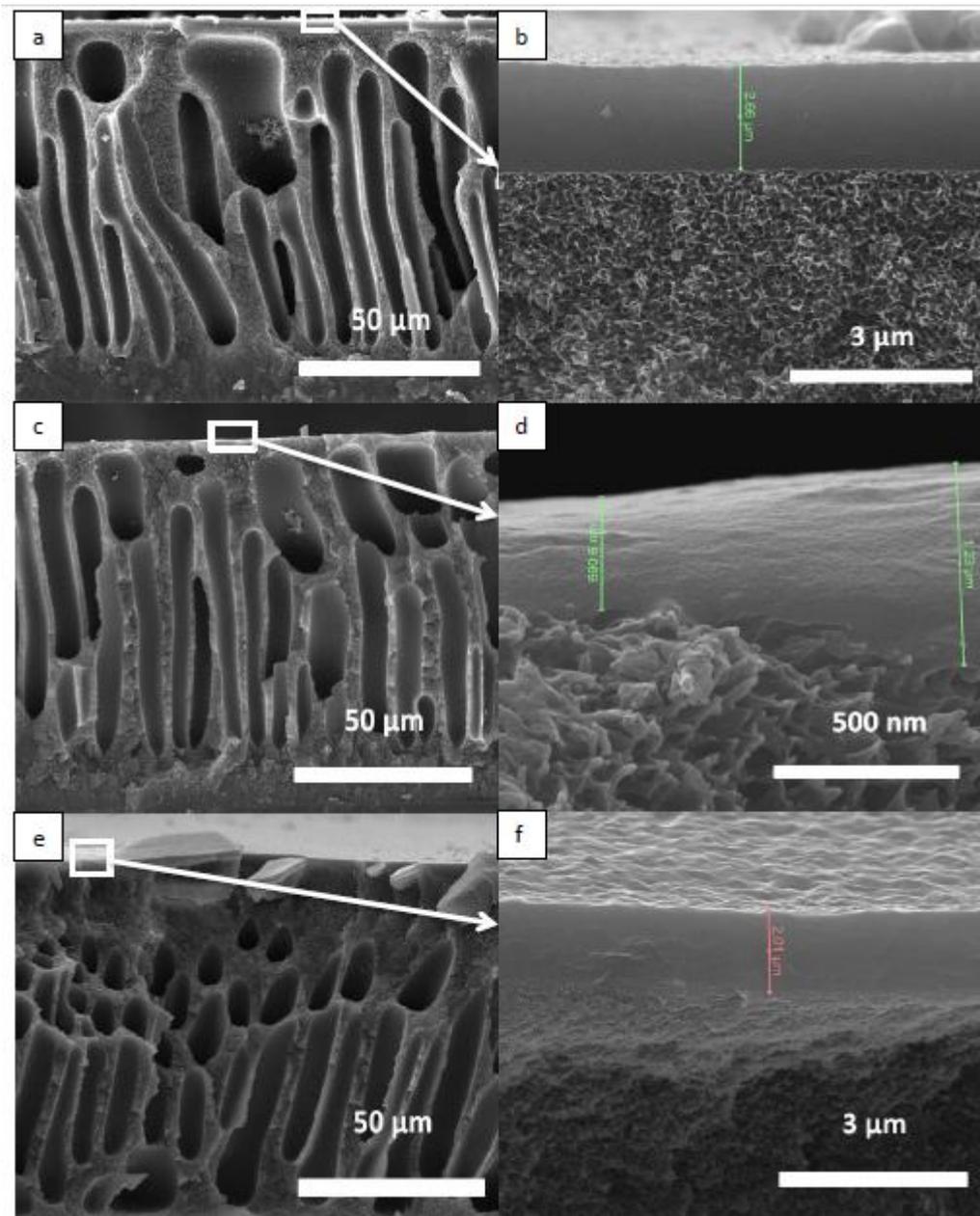


Figura 13. Imágenes SEM de la sección transversal de membranas finas soportadas de polímero Pebax y soporte de P84 al 23% en peso y zoom en la interfase de cada una por los tres procedimientos realizados (a y b) dip-coating, (c y d) Doctor Blade y (e y f) kiss-coating.

En la Figura 13, se puede observar que el Pebax está uniformemente depositado sobre toda la superficie del soporte. La única excepción es la Figura 12(3), donde se observa que el recubrimiento es irregular. Esto es debido que al cortar la membrana con N₂ líquido por el método descrito en el apartado 2.2.1, el Pebax se desprendió.

En las imágenes SEM de las membranas mixtas de Pebax depositadas sobre P84, se puede observar que la interacción Pebax-MOF no es la mejor posible debido a una falta de adhesión matriz-relleno. Como se puede apreciar en la figura 14, la dispersión del relleno en la matriz polimérica no es homogénea y la orientación de las partículas de MOF es aleatoria, ya que no

están en ninguna dirección concreta. De lo que se deduce que no hay una integración pobre del relleno en la fase polimérica. Las imágenes muestran también el espesor de la capa de Pebax depositada.

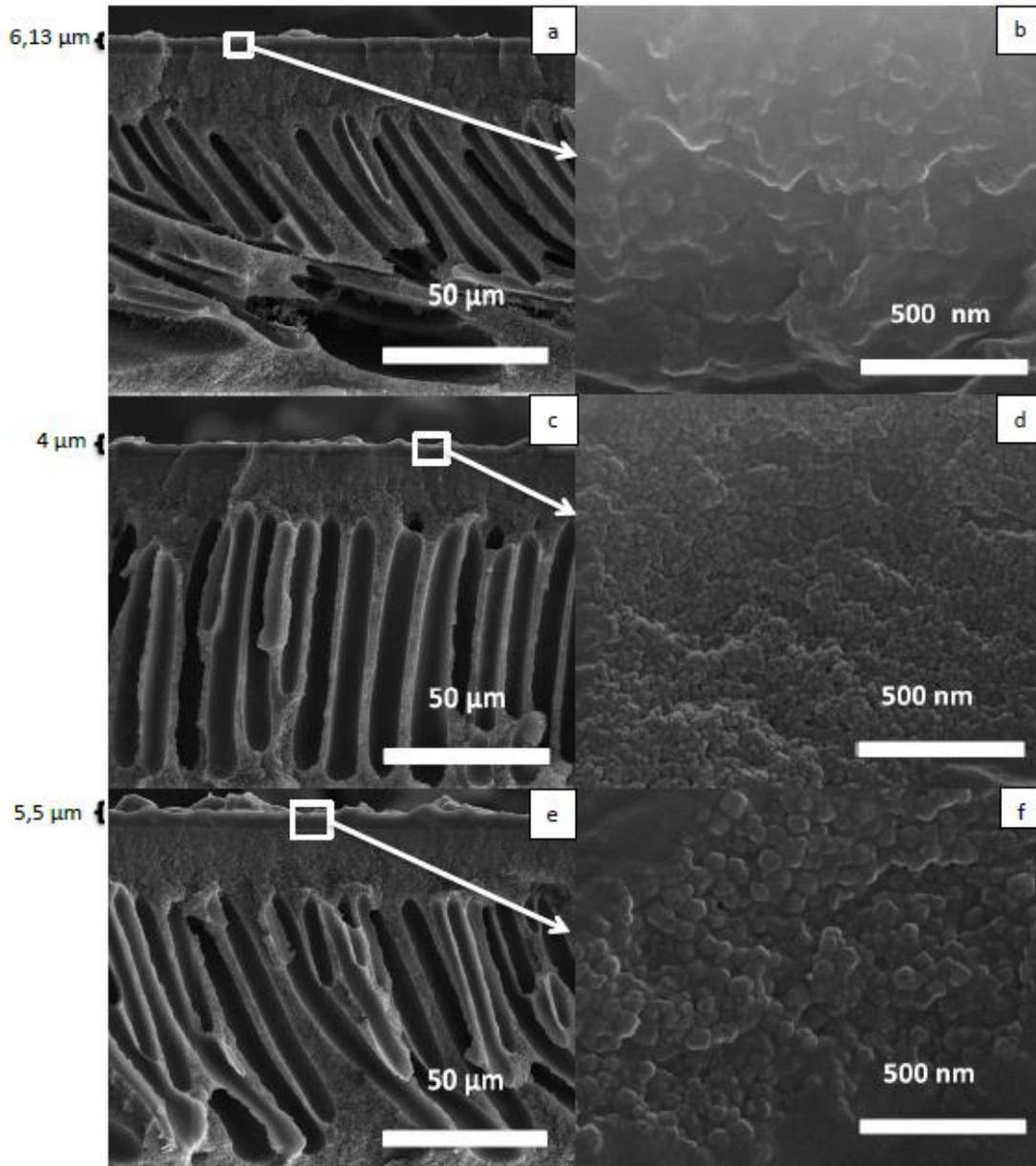


Figura 14. A la izquierda imágenes SEM de la sección transversal de MMMs con P84 como soporte, Pebax como matriz y distintos MOFs como relleno, a la derecha zoom de las partículas de MOFs (a y b) ZIF8, (c y d) MIL-101 (Cr) y (e y f) ZIF-93.

3.1.2 Difracción de rayos-X (XRD)

Para estudiar la estructura y la cristalinidad tanto de los MOFs como materiales de relleno en las membranas como de los diferentes polímeros (materiales del soporte y del polímero

Pebax) se realizaron ensayos de difracción de rayos-X según el procedimiento descrito en el apartado 2.2.2. Los correspondientes difractogramas se recogen en las figuras 15 y 16.

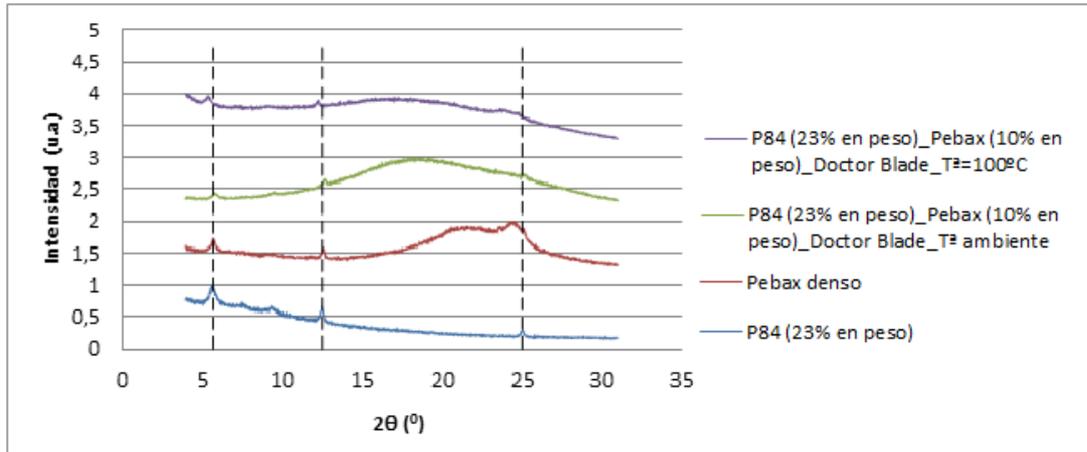


Figura 15. XRD P84 (23% en peso), Pebax denso y membranas soportadas de Pebax sobre P84, por el procedimiento de Doctor Blade, tanto por secado a temperatura ambiente, como tratada a una temperatura de 100 °C.

En la figura 15 se puede observar claramente en las membranas de Pebax sobre soporte de P84 la presencia de estos dos materiales poliméricos en las dos membranas tratadas a diferentes temperaturas: temperatura ambiente y a 100 °C. Cabe destacar que los picos característicos de estos materiales están a 5,7°, 12,5° y 25°, asegurando que los materiales empleados son efectivamente P84 y Pebax y han permanecido inalterados durante todo el proceso de preparación de las membranas. También se puede ver que tanto el Pebax como el P84 tienen los mismos picos característicos.

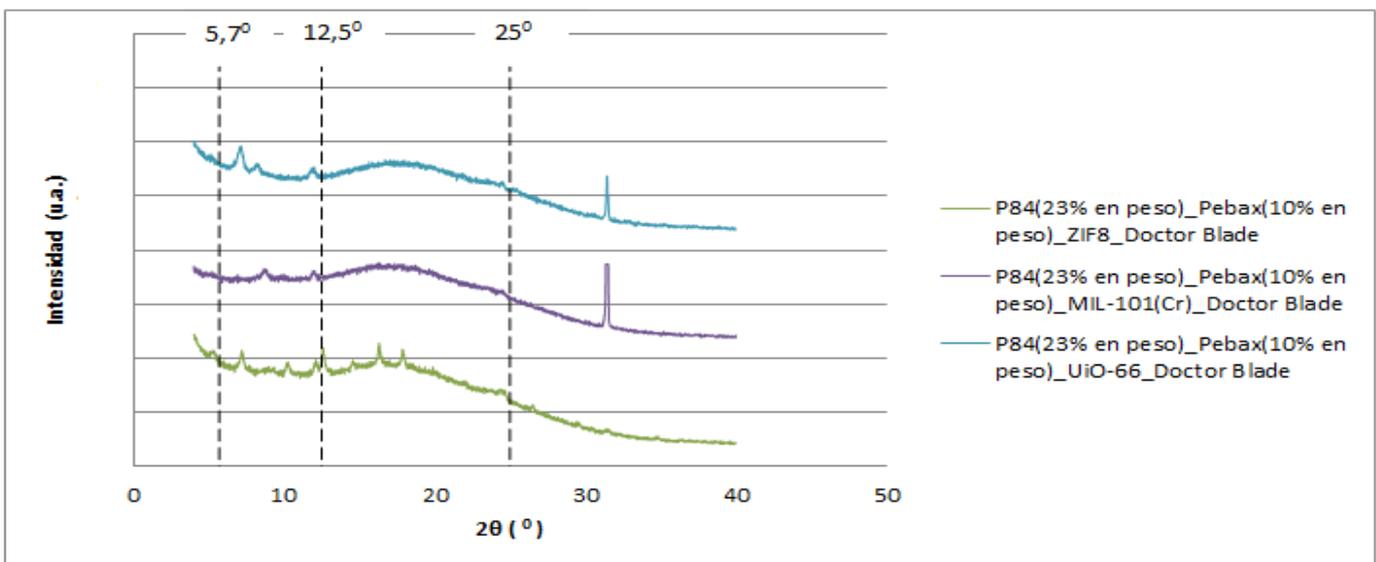


Figura 16. XRD para MMMs, membranas finas de Pebax sobre P84 como soporte y distintos MOFs en la matriz de Pebax.

Respecto a los espectros de las MMMs, en la Figura 16 puede observarse que los picos de difracción característicos del Pebax y del P84 muestran picos adicionales si se compara con las membranas que no contienen MOF (Figura 15). Esto se debe a la difracción de los materiales embebidos en el polímero, que cristalinizan tras la formación de la membrana.

3.1.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Se realizaron ensayos cualitativos de espectroscopia infrarroja (FTIR) para identificar las bandas características de los soportes y de los MOFs en las membranas. Los espectros se muestran en las figuras 16, 17 y 18. Se representa solo de 2000 a 600 cm^{-1} para que sus picos principales queden bien definidos.

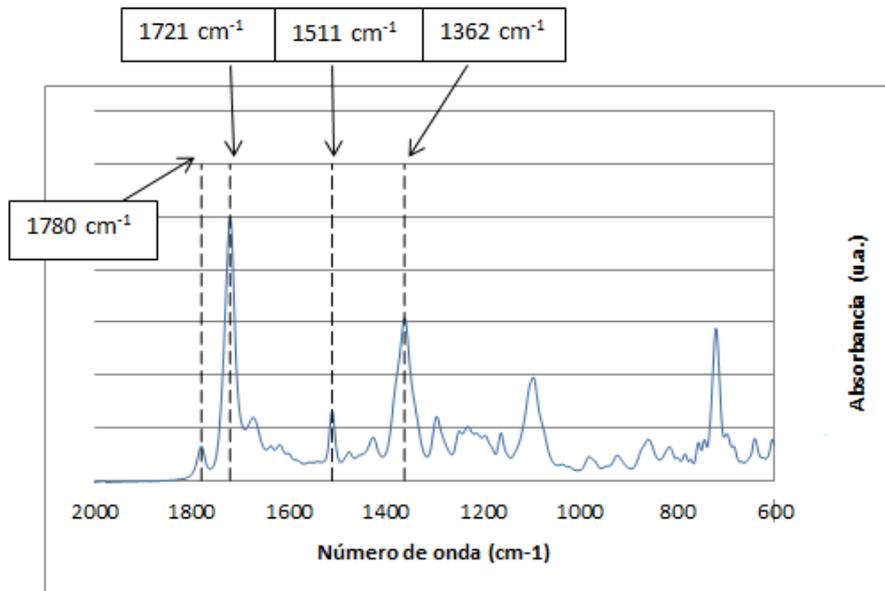


Figura 17. Espectro de soporte P84 (23% en peso).

En la figura 17, se pueden observar las bandas características de absorción del P84. Para los grupos imida: a 1780 cm^{-1} (C=O, estiramiento simétrico), a 1721 cm^{-1} (C=O, estiramiento asimétrico). Mientras que la banda a 1362 cm^{-1} está asociada a los modos de vibración de C-H, presentes en la poliiimida. Por último, la banda a 1511 cm^{-1} está asociada a la vibración de los grupos aromáticos C-C, presentes en la poliiimida y en la poliamida.^{14, 16}

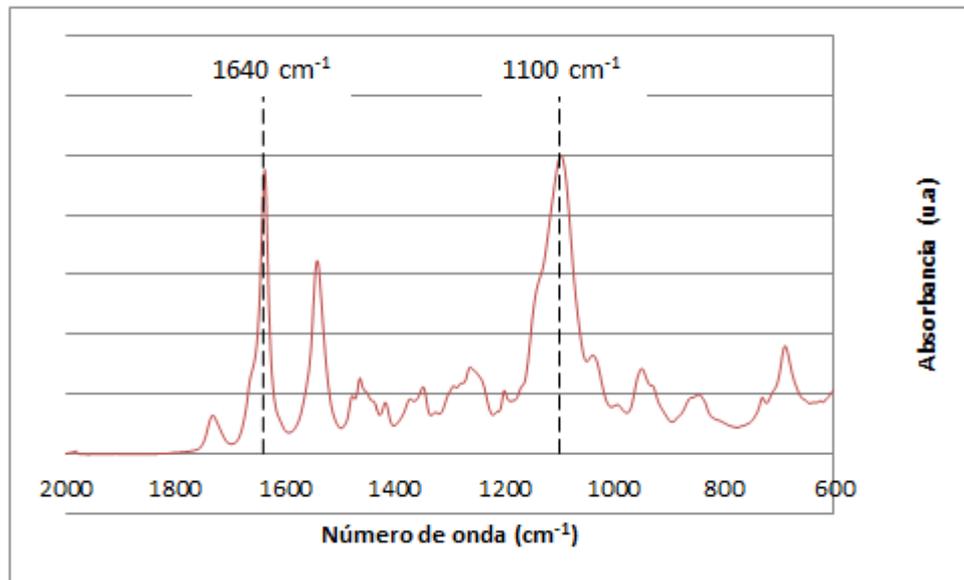


Figura 18. Espectro de Pebax puro.

En la figura 18 se puede observar dos grandes bandas características del Pebax, el H-N-C=O en 1640 cm^{-1} y el -C-O- en 1100 cm^{-1} , particularmente sensibles al enlace de hidrógeno.¹⁷

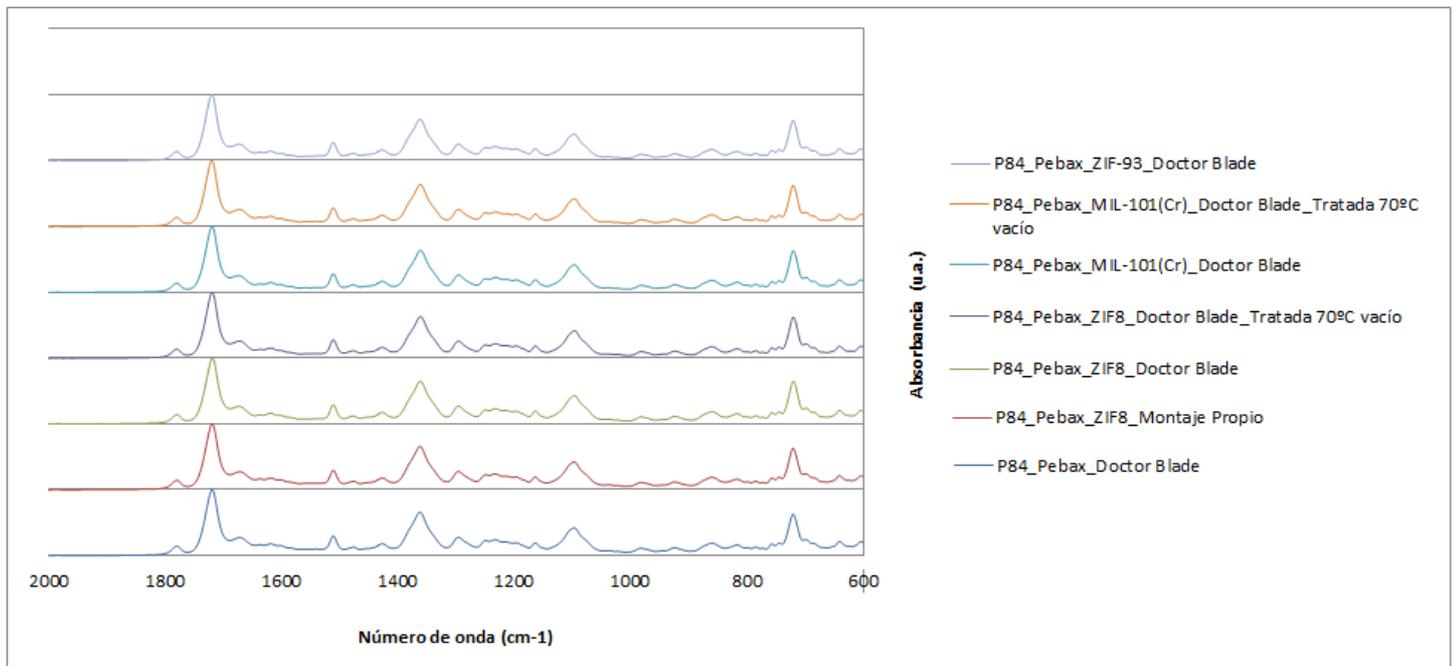


Figura 19. Espectros de las membranas realizadas, tanto de la membrana fina soportada de Pebax sobre P84 (23% en peso), como las MMMs con diferentes MOFs, diferentes tratamientos y diferentes procedimientos de realización.

En la Figura 18 se muestran los espectros infrarrojo de las MMMs de Pebax sobre P84. Debido a la poca cantidad de Pebax/MOF depositado, únicamente se distinguen las bandas características del P84. Esto se debe a que la espectroscopia ATR es una técnica de “bulk”.

A las membranas con MOFs en la matriz, se le realizaron tratamientos térmicos, con la finalidad de la activación de estos MOF, pero como se explicará posteriormente (Apartado 3.1.5), este tratamiento no era adecuado, a causa de la temperatura de transición vítrea del Pebax.

3.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Con el objetivo de conocer la estabilidad térmica de las membranas sintetizadas se realizaron ensayos termogravimétricos según el procedimiento descrito en el apartado 2.2.3.

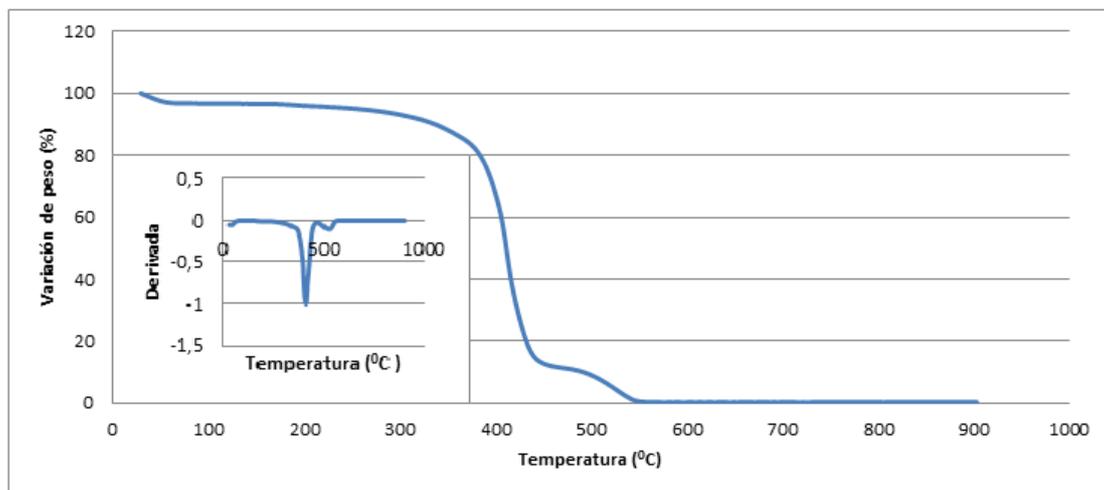


Figura 20. Curvas de análisis termogravimétrico y derivada (inserción) en Pebax puro.

En la figura 20 se puede observar la pérdida de peso en función de la temperatura. Esta muestra presenta tres zonas claras de descomposición: una primera hasta los 100 °C debida a la humedad, una segunda que comienza a los 350 °C y termina a los 435 °C, que coincide con la oxidación del compuesto térmicamente menos estable (el poliéter) y, por último, una tercera hasta 550 °C, que corresponde a la degradación térmica y oxidativa en el poliéter residual y en la poliamida.¹⁸

El análisis termogravimétrico del P84 no se realizó en el laboratorio, y se tomó de la bibliografía.¹⁶ Este polímero muestra una pérdida de peso inicial en 200 °C atribuida a la evaporación del disolvente que permanece en el soporte, mientras que a 440 °C, el soporte ha perdido casi el 5% de su peso original. Cuando alcanza los 623 °C, el soporte sigue presentando el mismo comportamiento, con una pérdida de peso de alrededor del 34%. A 750 °C, el soporte ha perdido casi el 42% de su peso.

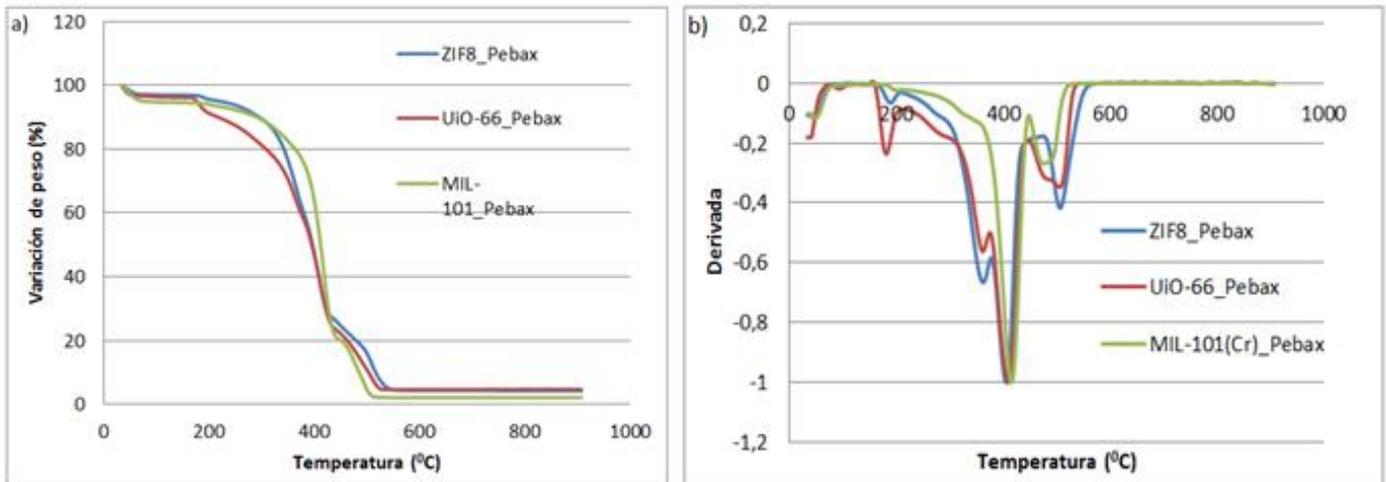


Figura 21. a) Curvas de análisis termogavimétrico y b) Derivada en los diferentes MOFs.

Las estabildades térmicas de los MOFs embebidos en el Pebax son prácticamente iguales, según se muestran en la figura 21. De igual forma presentan tres tramos de descomposición: (1) hasta los 100 °C corresponde a la presencia de agua, (2) hasta los 450 °C que corresponde a la presencia de disolvente y una pequeña parte al ligando y (3) hasta los 520 °C correspondiente a la completa descomposición del MOF.

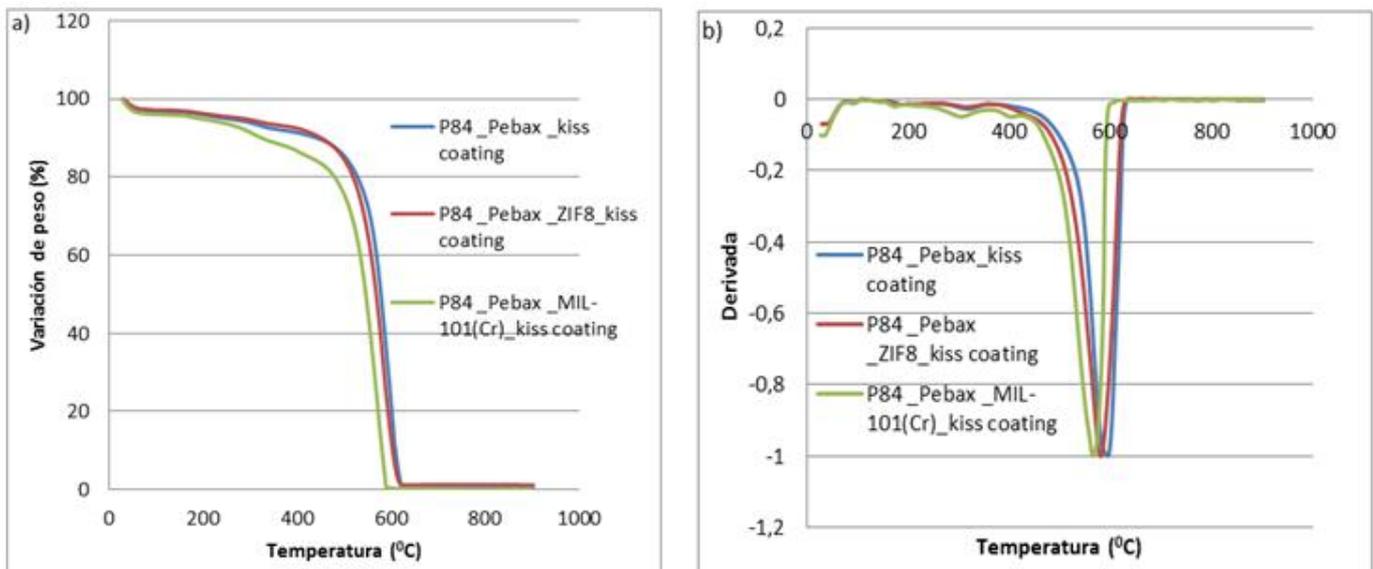


Figura 22. a) Curvas de análisis termogavimétrico y b) derivada en diferentes membranas preparadas.

3.1.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Con el objetivo de conocer la temperatura de las membranas de Pebax, se realizó un ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC), según el procedimiento descrito en el apartado 2.2.5.

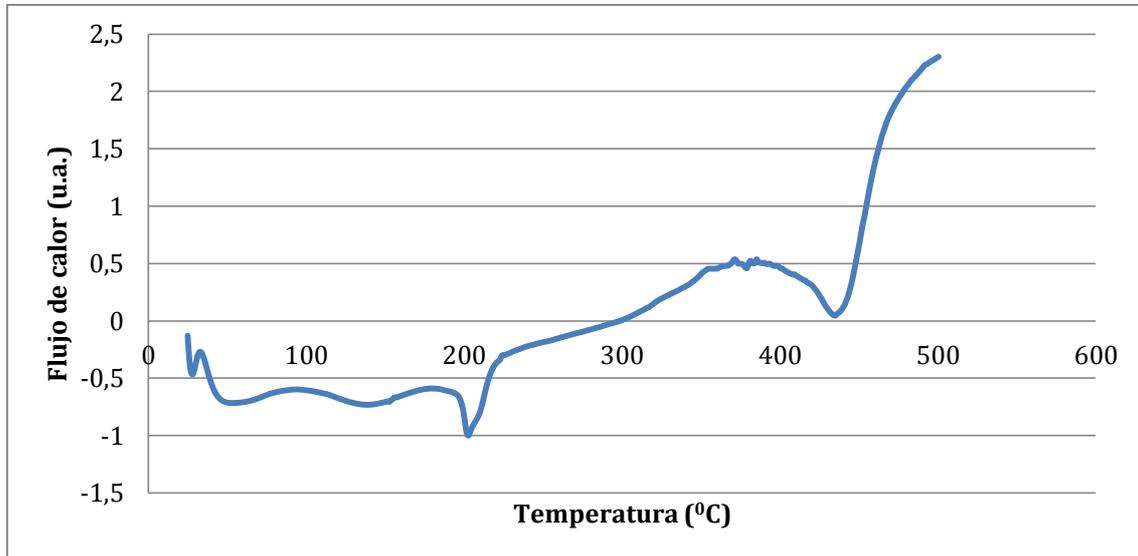


Figura 23. DSC para Pebax puro.

Como puede observarse en la Figura 23, el termograma muestra varios tramos endotérmicos. La primera temperatura de fusión del polímero Pebax puro es de 42 °C, correspondiente a los segmentos de poliéter. Esto implica que a las membranas no se les podrá hacer tratamiento térmico superior a estas temperaturas, ya que si se supera el polímero puede cambiar sus propiedades de forma irreversible. La temperatura de fusión de los segmentos de polamida corresponde al pico endotérmico a 200 °C.

3.1.6 Espectroscopía RAMAN

Con el objetivo de conocer la información química y estructural del Pebax sobre P84, se realizó la espectroscopía RAMAN, según el procedimiento descrito en el apartado 2.2.6.

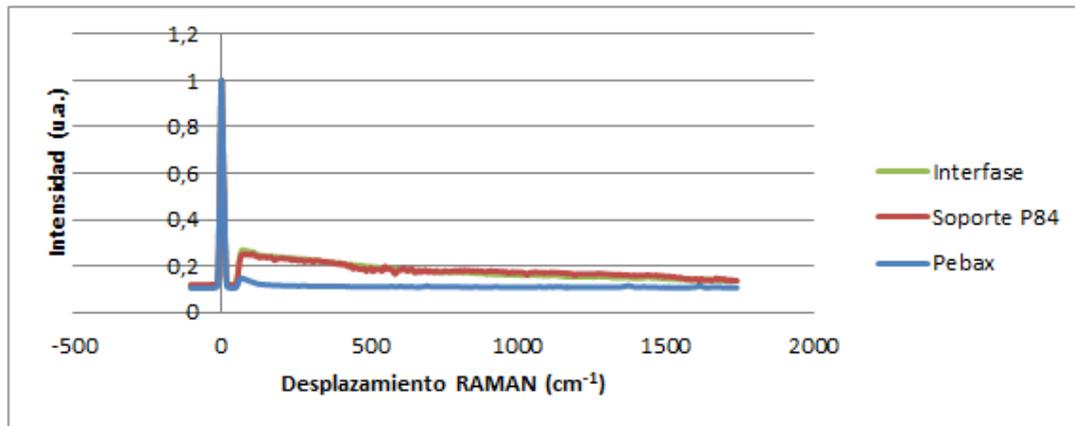


Figura 24. Espectroscopía RAMAN para Pebax, soporte P84 y la interfase entre el Pebax y el P84.

Puede observarse en las Figura 24, que los espectros de RAMAN tanto del soporte, como del Pebax como de la interfase son prácticamente iguales. Todos ellos tienen un mismo pico en 60 cm^{-1} , lo que significa que tiene vibraciones cristalinas. Las vibraciones cristalinas aparecen en la región de $10\text{ a }200\text{ cm}^{-1}$.¹⁹

3.2 Resultados de separación de gases de permeación de las membranas

Los ensayos de permeación son la mejor prueba de la calidad de las membranas que se han preparado porque demuestran la utilidad de las mismas.

De acuerdo con el procedimiento experimental descrito en el apartado 2.3, los estudios de separación CH_4/CO_2 se han llevado a cabo para mezclas (50/50 % vol) de alimentación. Estos estudios de separación se dividen en tres apartados:

- Resultados de medida de permeación de soporte asimétrico P84 y Pebax denso.
- Resultados de medida de permeación de membranas finas soportadas de Pebax sobre P84 como soporte asimétrico.
- Resultados de medida de permeación de MMMs.

3.2.1 Resultados de medida de permeación de soporte asimétrico P84 y Pebax denso

En primer lugar se realizaron tres soportes a diferentes concentraciones (15,23 y 28% en peso), mediante el método mencionado en el apartado 2.1.4. A partir de las medidas de permeación y de las imágenes de SEM (apartado 3.1.1), se determinó que el soporte óptimo para las posteriores membranas era de P84 al 23% en peso porque es igual de selectivo que el

del 28 % en peso pero mucho más permeable, como puede observarse en la tabla 1. Todos los soportes de P84 referidos a partir de ahora se han preparado con esta concentración del 23% en peso.

Tabla 1. Resultados de mediciones de soportes de P84 y membrana densa de Pebax.

	GPU CO ₂	GPU CH ₄	Sel CO ₂ /CH ₄
P84 al 15% en peso	Imposible medir		
P84 al 23% en peso	266,5	253,7	1,1
P84 al 28% en peso	55,1	45,3	1,2
Pebax puro	71,9	3,4	21,1

3.2.2 Resultados de medida de permeación de membranas finas soportadas de Pebax sobre P84 como soporte asimétrico

A partir del método descrito en el apartado 2.1.5 se realizaron las membranas finas soportadas de Pebax sobre P84 como soporte asimétrico.

Las condiciones de medida de las tablas 2, 3 y 4 son 3 bares de presión de alimentación y 35 °C de temperatura.

En primer lugar, se realizaron estas membranas por el método de dip-coating. En este método se emplearon siempre soportes de P84 y una disolución de Pebax al 4% en peso.

Tabla 2. Resultados de mediciones de membranas por dip-coating.

Número de dip-coating	Tª de secado	GPU CO ₂	GPU CH ₄	Sel CO ₂ /CH ₄
1	ambiente	3,4	0,3	12,8
2	ambiente	3,0	0,1	35,3
1	100 °C	7,8	2,6	3,1
2	100 °C	4,0	1,5	2,7

De acuerdo con los datos de la tabla 2, a partir de este método la membrana óptima sería la secada a temperatura ambiente y preparada con dos dip-coating, porque a pesar de que la permeabilidad de la de un solo dip-coating es mayor, 3,41 GPU frente a 2,96 GPU, la selectividad de la membrana de dos dip-coating es mucho mayor, con un valor de 35,25.

El secado a 100 °C, perjudica mucho a las membranas debido a que se sobrepasa la primera temperatura de fusión del Pebax, descrita en el apartado 3.1.5.

En segundo lugar, las membranas se prepararon mediante kiss-coating variando el porcentaje en peso de la disolución de Pebax (1-4 %), con el montaje propio realizado en el laboratorio.

Tabla 3. Resultados de mediciones de membranas por kiss-coating.

	Tratamiento	GPU CO ₂	GPU CH ₄	Sel CO ₂ /CH ₄
P84_Pebax (4% en peso)	-	3,0	0,1	22,4
P84_Pebax (2% en peso)	-	14,1	0,2	58,5
	T ^a =50 °C, vacío	9,2	0,5	19,0
	Después de 2 meses de la preparación	14,3	0,4	35,7
P84_Pebax (1% en peso)	-	19,4	0,6	31,4

En la tabla 3 se puede observar que para el procedimiento de kiss-coating las condiciones más adecuadas son el Pebax al 2% en peso y sin ningún tratamiento posterior, ya que la relación selectividad-permeación es la más adecuada, con flujos de 14,1 GPU y una selectividad CO₂/CH₄ de 58,5.

La membrana de P84 con Pebax al 2% en peso, es decir, la óptima de este proceso, se midió nada más realizarla y 2 meses después, pudiéndose observar que la permeación se mantenía inalterada. Sin embargo, la selectividad disminuía de 58,5 a 35,7 después de estos dos meses, de donde podemos concluir que las membranas realizadas “envejecen”. A pesar de este “envejecimiento” estas membranas siguen teniendo mayor selectividad que las realizadas por el procedimiento de dip-coating y las realizadas por este método en otras condiciones.

Por último, se prepararon las membranas por el Doctor Blade. En este caso el porcentaje en peso del polímero de casting tuvo que ser mayor (7-12%) para poderse procesar. Los resultados de éstas se pueden observar en la tabla 4.

Tabla 4. Resultados de mediciones de membranas por Doctor Blade.

	Esesor cuchilla (μm)	Tratamiento	GPU CO_2	GPU CH_4	GPU CO_2/CH_4
P84 _Pebax (7% en peso)	250	-	5,2	0,1	46,4
P84 _Pebax (12% en peso)	250	-	5,7	0,1	41,4
P84 _Pebax (10% en peso)	250	-	5,8	0,1	64,0
	250	-	6,2	0,1	64,8
	250	$T^a=50\text{ }^\circ\text{C}$, vacío	3,1	0,05	65,1
	250	$T^a=70\text{ }^\circ\text{C}$, vacío	3,3	0,05	64,3
	250	$T^a=100\text{ }^\circ\text{C}$, vacío	3,9	0,1	46,0
	250	Lavado hexano, $T^a=50\text{ }^\circ\text{C}$	3,2	0,1	34,8
	150	-	6,2	0,1	78,1
	0	-	6,3	0,2	49,9

Las condiciones más adecuadas para el método de Doctor Blade son Pebax al 10% en peso y sin ningún tratamiento posterior, a causa de la temperatura de fusión de la membrana explicada anteriormente. El espesor de la cuchilla más adecuado es de 150 μm , ya que aunque la permeación es prácticamente igual a la de la cuchilla a 250 μm , la selectividad es mucho mayor. Esta membrana muestra una permeación de 6,2 GPU y 78,1 de selectividad.

Entre los tres procedimientos anteriores se ha considerado óptimo sería el de Doctor Blade, ya que las membranas dan mayores selectividades que los demás métodos y aunque las permeaciones son mayores a través del procedimiento kiss-coating, en el Doctor Blade se puede controlar el espesor y velocidad de la cuchilla, por tanto las membranas tendrán mayor reproducibilidad.

Finalmente, con la membrana más optimizada mediante el procedimiento de Doctor Blade se estudió el efecto de la presión de alimentación (3-4 bar) en el rendimiento de la misma. Se concluyó que la presión influye positivamente tanto en la permeación, como en la selectividad, pudiéndose observar en la tabla 5 como a mayores presiones se produce un aumento en el flujo de CO_2 en las membranas mientras que el de CH_4 se mantiene constante. Este aumento se debe a que el aumento en la presión parcial de CO_2 favorece considerablemente su absorción en la membrana, conllevando un aumento de la selectividad CO_2/CH_4 hasta alcanzar valores de 119,1.

Tabla 5. Resultados de mediciones de la membrana P84 (23% en peso)_Pebax (10% en peso)_Doctor Blade_150 μm a distintas presiones.

Presión (bar)	GPU CO ₂	GPU CH ₄	Sel CO ₂ /CH ₄
3	6,2	0,08	78,1
3,5	7,3	0,08	95,8
4	8,2	0,07	119,1

3.2.3 Resultados de medida de permeación de MMMs

Los MOFs se introdujeron en la matriz del Pebax y se fabricaron las MMMs a partir del procedimiento descrito en el apartado 2.1.6.

Para el procedimiento de kiss-coating, se utilizó Pebax a una concentración del 2% en peso, lo más adecuado para este método, como se observó en el apartado 3.2.2.

Tabla 6. Resultados de mediciones de MMMs por kiss-coating.

MOF	Carga (% en peso)	GPU CO ₂	GPU CH ₄	Sel CO ₂ /CH ₄
ZIF8	10	7,6	0,1	64,5
	20	12,2	0,2	51,3
ZIF93	10	12,3	0,4	31,1
MIL-101 (Cr)	10	12,2	1,5	8,0

Para el procedimiento del Doctor Blade, se empleó Pebax al 10% en peso, los más adecuados para este procedimiento, como se puede observar en el apartado 3.2.2.

Tabla 7. Resultados de mediciones de MMMs por Doctor Blade.

MOF	Carga	Tratamiento	Presión (bar)	GPU CO ₂	GPU CH ₄	Sel CO ₂ /CH ₄
ZIF8	10%	-	3	7,2	0,2	46,5
		-	3	3,7	0,0	87,9
		-	4	3,3	0,0	113,7
		T ^a =50°C, vacío	3	4,4	1,5	3,0
	-	T ^a =70°C, vacío	3	4,9	0,2	21,6
	20%	-	3	6,4	0,2	41,7
		-	4	8,3	0,1	59,4
	MIL-101 (Cr)	10%	-	3	7,4	0,2
T ^a =50°C, vacío			3	6,3	0,1	61,3
T ^a =70°C, vacío			3	9,2	4,1	2,3
ZIF93	10%	-	3	7,0	0,1	49,1
UiO-66	10%	-	3	9,7	0,2	43,3
		-	4	11,5	0,2	55,6
	20%	-	3	66,4	49,0	1,3

Comparando los valores por el procedimiento de kiss-coating con y sin MOF, se puede observar que la membrana sin MOF tiene una selectividad de 58,5 y una permeación de 14,0 GPU. Sin embargo con ZIF8 disminuye la permeación a 7,6 GPU de CO₂ y aumenta la selectividad hasta 64,5. Tanto con el ZIF-93, como con el MIL-101 (Cr) disminuye tanto la selectividad como la permeación, 13,3 GPU y 31,1 de selectividad para la membrana con ZIF-93 y 12,2 GPU y 8,0 de selectividad para la membrana de MIL-101 (Cr). Se concluye por tanto que el ZIF-8 mejora la capacidad de separación de las membranas, pero provoca un efecto barrera que hace que disminuya la permeación de gases. En cambio, al integrar otros materiales las membranas resultantes son defectuosas.

Por otro lado, si se comparan las membranas realizadas por el Doctor Blade con y sin MOF, la membrana sin MOF tiene una permeación de 6,2 GPU y 78,1 de selectividad, siendo que las membranas con ZIF8, MIL-101 (Cr), ZIF-93 y UiO-66 tienen selectividades entre 43 y 50 y permeabilidades aproximadamente de 7 GPU, a excepción del UiO-66 que tiene una permeación de 9,7 GPU. De aquí podemos concluir que introduciendo los MOFs en la matriz de Pebax, aumenta la permeación de las membranas, pero la selectividad se ve penalizada.

3.3 Resumen general de los resultados

Con el fin de recoger todos los resultados de separación de gases obtenidos al analizar las membranas preparadas, se han introducido los valores de selectividad CO_2/CH_4 y de permeación de los apartados 3.2.2 y 3.2.3 en distintos gráficos de Robeson.

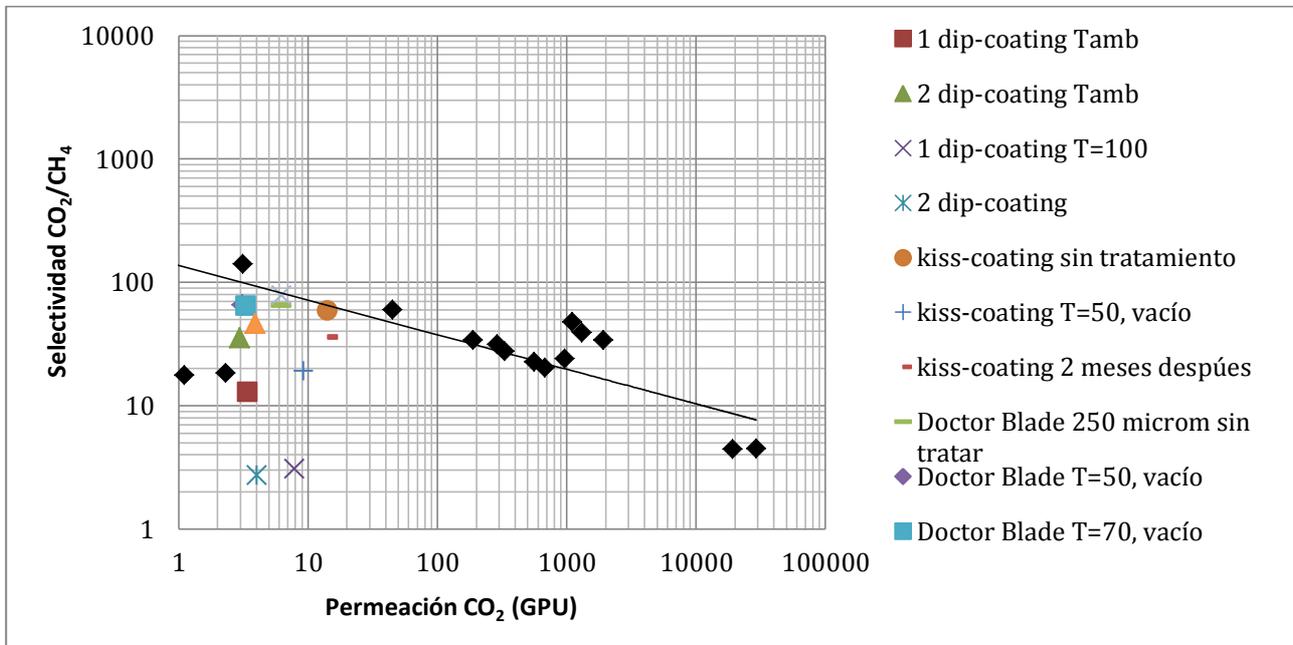


Figura 25. Gráfico de Robeson con las membranas de P84 soportadas de Pebax por los tres procedimientos realizados en este proyecto.

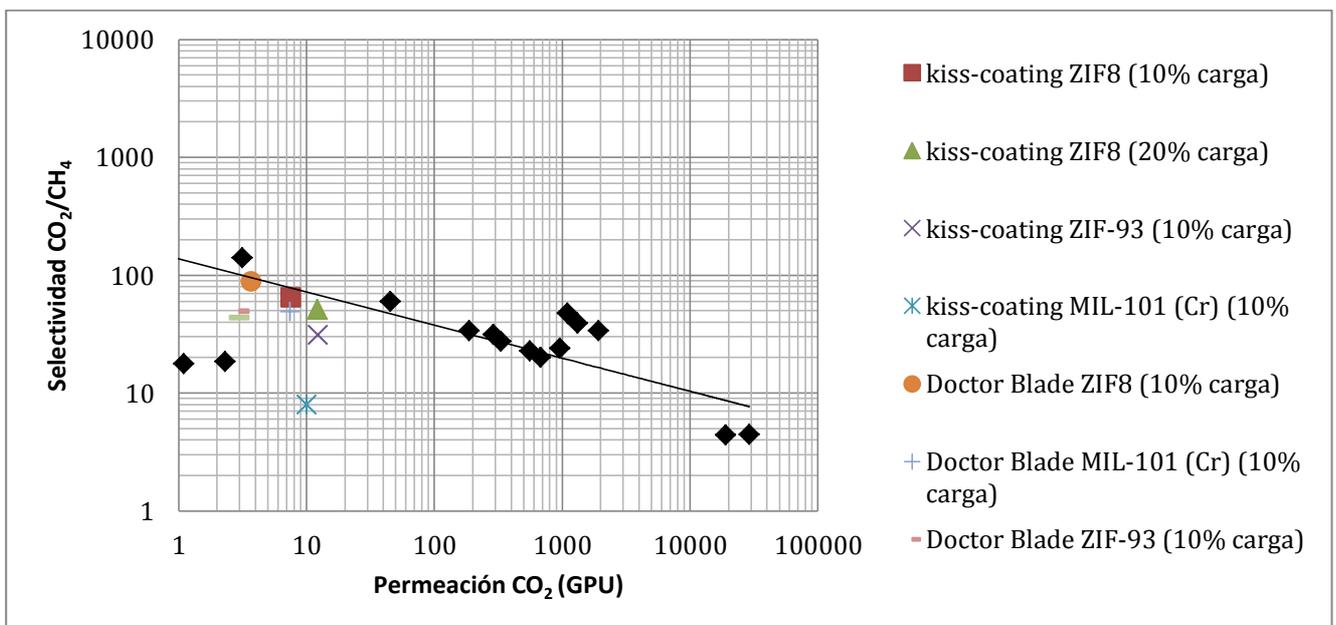


Figura 26. Gráfico de Robeson con las MMMs preparadas para este proyecto.

Los puntos negros de las Figuras 25 y 26 representan los máximos de Robeson de la bibliografía junto a su línea de tendencia.¹¹

La región comercialmente atractiva en el proceso de separación de CO₂/CH₄ se encuentra situada en la parte superior derecha del gráfico, puesto que esto significa una gran selectividad y una gran permeación. Alcanzarla supone transpasar los límites que Robeson definió de acuerdo a las limitaciones en el rendimiento de los polímeros

4 Conclusiones y trabajos futuros

En este proyecto se ha estudiado la aplicación de membranas finas soportadas de polímero Pebax sobre soporte asimétrico plano de P84, incorporando MOFs en la matriz del Pebax para la separación de CH₄ en biogás y gas natural.

Tras la caracterización de las membranas preparadas y la realización de ensayos de permeación, para determinar su calidad, se pueden extraer las siguientes conclusiones.

- El soporte de P84 más conveniente para estas membranas es el preparado al 23% en peso, ya que tiene unos fingers y una capa densa adecuada para que la permeación sea apropiada y la membrana tenga suficiente resistencia mecánica.
- Para cada procedimiento es necesaria una concentración de Pebax distinta, para que se adhiera de manera adecuada al soporte, formando capas delgadas que aporten altas selectividades y permeaciones. La concentración más apropiada para el dip-coating es del 4% en peso, mientras que para el kiss-coating y el Doctor Blade es del 2% y 10% en peso, respectivamente.
- El tratamiento térmico posterior a la formación de las membranas no es adecuado, ya que las destruye parcialmente la membrana probablemente por la fusión de los segmentos de polietileno de acuerdo con los resultados de DSC, penalizando tanto a su selectividad como a la permeación.
- Los mejores resultados con una presión de alimentación de 3 bar se consiguieron con la membrana P84 (23% en peso)_Pebax (10% en peso) a través del procedimiento del Doctor Blade, con unos valores de permeación de CO₂ de 6,2 GPU y una selectividad CO₂/CH₄ de 78,1.
- En cuanto al efecto de la presión en la separación de la mezcla gaseosa, esta juega un papel muy importante en la mezcla CH₄/CO₂, ya que su incremento favorece la absorción de CO₂, mejorando tanto la selectividad CO₂/ CH₄ (alcanzando valores superiores a 100 a 4 bar de presión) como en los valores de permeación.
- Respecto a incorporar un MOF en la matriz de Pebax, no ha dado un resultado satisfactorio, ya que se produce una mejora en términos de permeación, pero se penaliza considerablemente la selectividad. Se concluye que las capas de Pebax son demasiado finas como para conseguir una integración exitosa que no dañe la membrana.
- Comparando todos los métodos empleados para la preparación de las membranas, el más adecuado sería el Doctor Blade, ya que es el más preciso a la hora de controlar de manera constante la velocidad a la que pasa la cuchilla y el espesor de esta, por lo que

las membranas tendrán mayor reproducibilidad, y también se consiguen los mejores rendimientos de las membranas.

A la vista de estas conclusiones las líneas de trabajo futuro a desarrollar a la finalización de este proyecto son las siguientes:

- Desarrollar más ampliamente la incorporación de MOFs en las matrices poliméricas utilizando diferentes cargas (además de las empleadas en este proyecto), emplear algún método adecuado para la activación de éstos, utilizar otros MOFs como relleno, etc.
- Medir estas membranas con diferentes corrientes, por ejemplo con corrientes de CO₂/N₂ para su aplicación en poscombustión.

5 Bibliografía

- 1 Zhongde Dai, Luca Ansaloni and LiYuan Deng, *Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO₂ separation: A review* 1 (2016) 102-128.
- 2 Ola Eriksson, *Biogas and natural gas* 11 (2014) 1-2.
- 3 M.S. Abdul Wahab and A.R. Sunarti, *Development of PEBAx Based Membrane for Gas Separation: A Review* 2 (2015) 78-84.
- 4 Laila María Moreno Ostertag, *Thin film nanocomposite MOF-based membranes by interfacial polymerization for gas separation and prevaporation*, Final Master Project (2015), Universidad de Zaragoza.
- 5 Laura Palacio, *Cracterización estructural y superficial de membranas microporosas*, Tesis de Doctorado (1999), Universidad de Valladolid.
- 6 P.H.M Feron and C.A. Hendriks, *CO₂ capture process principles and costs* 60 (2005) 451-459.
- 7 Gelacio Aguilar Armenta y María Eugenia Patiño Iglesias, *Influencia del intercambio iónico de clinoptilolita natural en la cinética de adsorción de CO₂, N₂ y CH₄ a 20 °C* 4 (2002) 324-329.
- 8 Adrián Veiga Redondo, *Captura de CO₂ en mezclas de precombustión mediante membranas mixtas de polímero-MOF*, Trabajo Fin de Grado (2015), Universidad de Zaragoza.
- 9 Richard W. Baker, *Membrane technology and applications*, (2004), **3**, 304.
- 10 Enrico Drioli, Lidietta Giorno, *Encyclopedia of membranes* (2016) , **2**, 319.
- 11 Lloyd M. Robeson, *The upper bound resisited* 320 (2008) 390-400.
- 12 Min Hui Yap, Kam Loon Fow and George Zheng Chen, *Synthesis and applications of MOF-derived porous nanostructures* 2 (2017) 218-245.

13 Beatriz Zornoza, Carlos Tellez, Joaquin Coronas, Jorge Gascon, Freek Kapteijn, *Metal organic framework based mixed matrix membranes: An increasingly important field of research with a large application potential* 166 (2011) 67-78.

14 K.K. Kopec, S.M. Dutczak, L. Bolhuis-Versteeg, M. Wessling and D.F. Stamatialis, *Solvent-resistant P84-based mixed matrix membrane adsorbers* 80 (2011) 306-314.

15 Javier Benito, Sara Sorribas, Irene Lucas, Joaquin Coronas and Ignacio Gascon, *Langmuir-Blodgett Films of the Metal-Organic Framework MIL-101(Cr): Preparation, Characterization, and CO₂ Adsorption Study Using a QCM-Based Setup* 8 (2016) 16486-16492.

16 E.K. Chatzidaki, E.P. Favvas, S.K. Papageorgiou, N.K. Kanellopoulos and N.V. Theophilou, *New polyimide-polyaniline hollow fibers: Synthesis, characterization and behavior in gas separation* 43 (2007) 5010-5016.

17 Ngoc Lieu Le, Yan Wang, Tai-Shung Chung, *Pebax/POSS mixed matrix membranes for ethanol recovery from aqueous solutions via pervaporation*, 379 (2011) 174-183.

18 Fabien Sliwa, Nour-eddine El Bounia, Gérard Marin, Fatima Charrier and Frédéric Malet, *A new generation of wood polymer composite with improved thermal stability* 99 (2011) 4611-7.

19 *RAMAN DATA AND ANALYSIS, Raman spectroscopy for analysis and monitoring.*

20 Liman Hou, Lei Wang, Ning Zhang, Zhigang Xie and Dewen Dong, *Polymer brushes on metal-organic frameworks by UV- induced photopolymerization* 37 (2016) 5828-5834.

6 Anexos

6.1 Propiedades P84

Poliamida en polvo (P84) reúne las propiedades destacadas de la poliamida, tales como la estabilidad a altas temperaturas hasta 350 °C, resistencia química, alta resistencia mecánica, bajo coeficiente de fricción y mínima abrasión, que pueden verse en la tabla 8.²

Tabla 8. Propiedades del P84.¹

Propiedades mecánicas			
	Valor	Unidades	Método de prueba
Resistencia a la tracción (rotura)	140	MPa	ISO 527
Elongación de rotura	10	%	ISO 527
Módulo de elasticidad	3,581	GPa	ISO 527
Resistencia a la compresión	58	MPa	en descanso, ISO 604
	470	MPa	ISO 604
Módulo de compresión	1,96	GPa	ISO 604
Impacto de Charpy, sin marcar	4	J/cm ²	ISO 179-1/1eU
Impacto de Charpy, mellado	0,6	J/cm ²	ISO 179-1/1eA
Propiedades eléctricas			
Esfuerzo dieléctrico	22	kV/mm	ISO 60243-1
Propiedades térmicas			
Temperatura de flexión a 0,46 MPa	343	°C	
Temperatura de flexión a 1,8 MPa	319	°C	
Temperatura de transición vítrea, Tg	337	°C	DSC

6.2 Propiedades Pebax-1657

El polímero Pebax MH-1657 es un elastómero termoplástico de poliéter flexible (60%) y poliamida rígida (40%), como se muestra la tabla 9.

Tabla 9. Propiedades Pebax-1657.³

	Valor	Unidades	Método de prueba
Densidad	1,14	g/cm ³	ISO 1183
Absorción de agua en equilibrio a 20 °C y 50% R.H.	4,5	%	ISO 62
Absorción de agua a 23 °C y 24h en agua	120	%	ISO 62
Punto de fusión	204	°C	ISO 11357
Dureza Instantáneo	40	Shore D	ISO 868
Módulo de flexión	80	MPa	ISO 178
Resistividad de superficie	1·10 ⁹	Ω/sq	IEC 60093
Resistividad de volumen	2·10 ⁹	Ω·cm	IEC 60093
Tiempo de extinción de carga	< 1	s	MIL B-81705
Índice de refracción	1,508	-	método interno

6.3 Información sobre los MOFs empleados.

Históricamente los materiales porosos más empleados eran cerámicas porosas, zeolitas, carbones, metales porosos, espumas poliméricas y vidrios porosos. Estos materiales se utilizan mucho en nuestra vida cotidiana, debido a sus propiedades y el amplio campo de aplicaciones. En las últimas dos décadas los materiales porosos han experimentado un rápido desarrollo, en particular, los *Metal Organic Frameworks* (MOFs), estos son distintos de otros materiales porosos tradicionales debido a su alta porosidad y estabilidad térmica. Los MOFs son compuestos de coordinación que están formados por la unión cristalina tridimensional de iones metálicos inorgánicos y ligandos orgánicos.

Los MOFs están determinados únicamente por las características geométricas de sus unidades básicas de construcción, es decir, los ligandos orgánicos y los agregados metálicos.

Hasta la fecha hay más de 20000 estructuras distintas de MOFs. Dependiendo de las estructuras y propiedades finales, los MOFs pueden prepararse empleando varios métodos sintéticos tales como: difusión lenta, hidrotermal, electroquímica, mecanoquímica, calentamiento asistido por microondas y ultrasonido.⁴

6.2.1 ZIF-8

El ZIF-8 (Zeolitic imidazole Frameworks) de fórmula $Zn(mlm)_2$ es un MOF en el que cuatro anillos del ligando 2-metilimidazol (mlm) se coordinan con un átomo tetraédrico de zinc formando una estructura tipo SOD con un tamaño de poro de 0,34 nm.^{5,6} Su estructura puede verse en la figura 27.

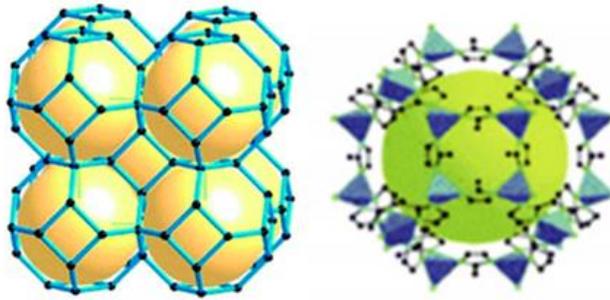


Figura 27. Estructura molecular y química del ZIF-8.^{5,6}

6.2.2 MIL-101 (Cr)

La red metalo-orgánica MIL-101 (Cr) pertenece a la familia de redes metao-orgánicas mesoporosas MIL-101 (Matériaux de l'Institut Lavoisier) que cristaliza en un sistema cúbico. Su estructura cristalina se puede describir como la unión de 3 dimensiones de supertetraedros microporosos que están formados por trímeros de octaedros metálicos conectados mediante ligandos tereftalato. Los trímeros metálicos presentes en los supertetraedros están formados por tres octaedros de cromo, en los que cada átomo de cromo está coordinado a 4 átomos de oxígeno.⁷ Tiene una estructura con un tamaño de poro de 50 nm.⁸ Su estructura puede verse en la figura 28.

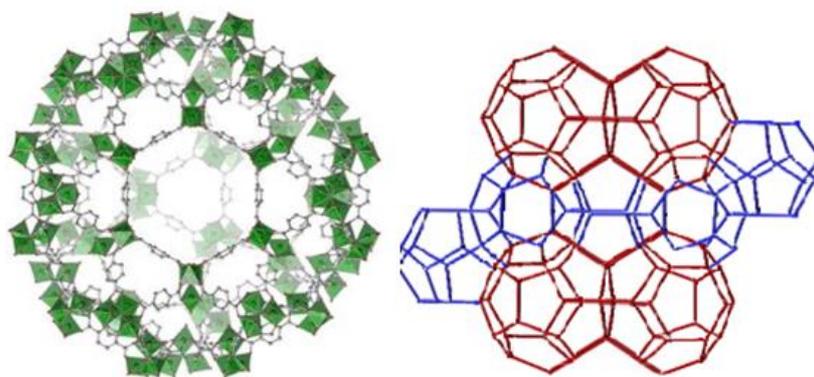


Figura 28. Estructura química y molecular del MIL-101.⁷

6.2.3 ZIF-93

El tamaño de los nanocristales es de aproximadamente 75 nm. Está constituido por dodecaedros rombales.⁹ Su estructura puede verse en la figura 29.

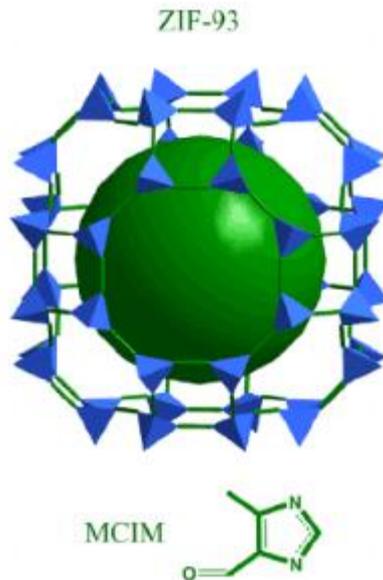


Figura 29. Estructura química del ZIF-93.⁹

6.2.4 UiO-66

El UiO-66 es un MOF basado en zirconio con una superficie específica muy alta (1147 m²/g) y también alta estabilidad. Está compuesto por Zr₆O₄(OH)₄, octaedros conectados 12 veces a octaedros adyacentes a través de 1,4-benceno-dicarboxilato (BDC).¹⁰

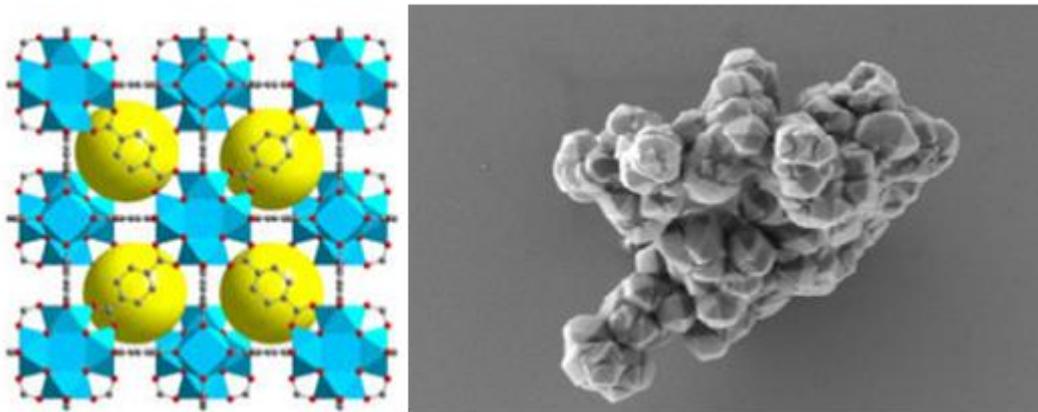


Figura 30. Estructura molecular y morfología del UiO-66.¹⁰

6.4 Tabla de reactivos utilizados

6.4.1 Sólidos

Tabla 10. Reactivos sólidos

COMPUESTO	FABRICANTE	PUREZA	USO
Nitrato de zinc hexahidratado	SIGMA-ALDRICH	≥98,00%	síntesis ZIF-8
2-metilimidazol	A-ALDRICH	≥99,00%	síntesis ZIF-8
Cloruro de circonio (IV)	SIGMA-ALDRICH	≥99,00%	síntesis UiO-66
Ácido tereftálico	SIGMA-ALDRICH	≥99,00%	síntesis UiO-66
Cloruro de cromo (III) hexahidratado	SIGMA-ALDRICH	≥98,00%	síntesis MIL-101(Cr)
P84 (polvo)	-	-	síntesis soporte
Pebax-1657	-	-	disolución Pebax

6.4.2 Líquidos

Tabla 11. Reactivos líquidos

COMPUESTO	FABRICANTE	PUREZA	USO
Metanol	SCHARLAU	≥99,90%	síntesis MOFs
N,N-Dimetilformamida	SIGMA-ALDRICH	≥99,5%	síntesis MOFs
N,N- Dimetilacetamida	SIGMA-ALDRICH	≥99,5%	Síntesis soporte
Etanol	SCHARLAU	≥99,90%	Síntesis Pebax
Agua destilada	GILCA	-	Síntesis soporte
Isopropanol	SCHARLAU	≥99,90%	Síntesis soporte

6.4.3 Gases

Tabla 12. Reactivos gaseosos

COMPUESTOS	FABRICANTE	PUREZA	USO
CH ₄	LINDE	≥99,999%	Alimentación gaseosa
CO ₂	LINDE	≥99,995%	Alimentación gaseosa
He	LINDE	≥99,999%	Análisis cromatógrafo de gases: gas de barrido

6.5 Técnicas instrumentales

6.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido o SEM se basa en el principio de la microscopía óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones. Con esto se consigue hasta los 100 Å, resolución muy superior a cualquier instrumento óptico.

Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra. La muestra (salvo que ya sea conductora) está generalmente recubierta con una capa muy fina de oro o carbón, lo que le otorga propiedades conductoras.

Al alcanzar el haz en la superficie de la muestra se generan principalmente las siguientes partículas:

- Electrones retrodispersados (e1)
- Electrones secundarios (e2)

El microscopio se encuentra internamente equipado con unos detectores que recogen la energía y la transforman en imágenes que reflejan las características superficiales de la muestra, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química.¹¹

Este tipo de caracterización se utilizó para determinar la morfología de los soportes, de las membranas y de los MOFs. También para saber la distribución de los MOFs al incorporarlos en la matriz del Pebax. Todas estas imágenes se realizan mediante el instrumento mostrado en la figura 31, cuyos parámetros vienen resumidos en la tabla 13.



Figura 31. Microscopio electrónico de transmisión INSPECT- F50.

Tabla 13. Especificaciones técnicas microscopio electrónico INSPECT- F50.

SEM	1kV	3.0 nm sin BSED
	30kV	1.0 nm
	Máxima corriente de haz	200 nA
Vacío	único modo	Alto vacío
	X x Y x Z (mm)	50 x 50 x 50 mm
Stage	Inclinación	-15 a 75°
	Rotación	360°
Detección	Estado sólido BSE	BSED
	ETD	SE

6.5.2 Difracción de rayos-X (XRD)

La difracción de rayos-X, XRD, es la técnica básica para determinar orientación del crecimiento, estructura cristalina, espesor, densidad, rugosidad, parámetros de red y superestructuras. Esta técnica es no destructiva, lo que permite la recuperación del material estudiado sin ningún tipo de deterioro y nos indica el tipo de material que estudiamos.

Un compuesto cristalino puede considerarse como una agrupación periódica y ordenada de átomos. Cuando es alcanzado por un haz de radiación cuya longitud de onda es de similar magnitud a la distancia interatómica, éste se difunde dando lugar a diferentes tipos de interferencias que son constructivas en unas direcciones privilegiadas.

Así la intensidad del haz difractado depende de la disposición geométrica de los átomos y de la clase de átomos presentes. Esto hace que cada sustancia cristalina presente su propio espectro de difracción, permitiendo su identificación en cualquier mezcla donde esté presente.¹³

El instrumento empleado en este proyecto ha sido el difractómetro de rayos-X Max Rigaku (ver figura 32).



Figura 32. Difractómetro de rayos-X Max Rigaku.

6.5.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

La técnica de análisis termogravimétrico (del acrónimo inglés TGA, Thermal Gravimetric Analysis), mide la cantidad y rapidez del cambio en peso de una muestra en función de la temperatura y/o del tiempo en una atmósfera controlada.

De manera general, permite realizar medidas para determinar la composición de los materiales y predecir su estabilidad a temperaturas de hasta 1500 °C. Esta técnica puede, por tanto, caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a la descomposición, oxidación o deshidratación.¹⁴

El instrumento utilizado para esta caracterización ha sido el Mettler Toledo TGA/STDA 851e, mostrado en la figura 33.



Figura 33. Mettler Toledo TGA/STDA 851e.

6.5.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) está basada en los principios de la espectroscopía molecular. El principio básico es que las moléculas absorben energía de la luz en longitudes de onda específica, conocida como sus frecuencias de resonancia (vibración).

Un espectrómetro infrarrojo funciona con una pequeña muestra que es colocada en una celda infrarroja, donde es sometida a una fuente de luz infrarroja, la cual hace un barrido desde longitudes de onda de 4000 cm^{-1} hasta 600 cm^{-1} . La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es medida en cada número de onda, lo que permite que la cantidad de luz absorbida por la muestra sea calculada por la diferencia entre la intensidad de la luz antes y después de pasar por la celda de muestra.¹⁵

El instrumento disponible para estos análisis fue un espectrómetro FTIR Bruker Vertex 70, que puede verse en la figura 34.



Figura 34. FTIR Bruker Vertex 70.

6.5.5 Calorimetría de barrido (DSC)

Las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (del acrónimo del inglés DSC, Differential Scanning Calorimetry) miden la diferencia de temperatura entre una muestra y una referencia interna en función del tiempo y de la temperatura. La diferencia de temperatura observada se traduce en flujo de calor. Esto permite medir transiciones endotérmicas y exotérmicas en función de dicha temperatura, el punto de fusión y la temperatura de transición vítrea de polímeros (T_g)¹⁴, propiedad que se ha calculado para las membranas de este trabajo utilizando el instrumento Mettler Toledo DSC822e (Figura 35).



Figura 35. Mettler Toledo DSC822e.

6.5.6 Espectrometría RAMAN

La espectrometría RAMAN es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto, permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectrometría RAMAN se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no destructiva.¹⁶

La espectrometría RAMAN para este proyecto se realizó mediante un Microscopio Confocal Raman, como el que se puede ver en la Figura 36.



Figura 36. Microscopio Confocal Raman.

6.6 Bibliografía Anexos

1 Propiedades del P84. Obtenido de:

<http://www.matweb.com/>

2 Propiedades del P84. Obtenido de:

<http://www.p84.com/product/p84/en/products/polyimide-powder/>

3 Propiedades del Pebax-1657. Obtenido de:

<http://www.fosterpolymers.com/polymers/pebax.php>

4 Min Hui Yap, Kam Loon Fow and George Zheng Chen, *Synthesis and applications of MOF-derived porous nanostructures 2* (2017) 218-245.

5 Yichang Pan, Yunyang Liu, Gaofeng Zeng, Lan Zhao and Zhiping Lai, *Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system* 47 (2011) 2071-2073.

6 Adrián Veiga Redondo, *Captura de CO₂ en mezclas de pre-combustión mediante membranas mixtas de polímero-MOF*, Trabajo Fin de Grado (2015), Universidad de Zaragoza.

7 Carlos Palomino Cabello, *Estudio espectroscópico y termodinámico de absorción de gases en redes metalo-orgánicas*, Tesis doctoral (2014), Universitat de les Illes Balears.

8 Javier Benito, Sara Sorribas, Irene Lucas, Joaquin Coronas and Ignacio Gascon, *Langmuir-Blodgett Films of the Metal-Organic Framework MIL-101(Cr): Preparation, Characterization, and CO₂ Adsorption Study Using a QCM-Based Setup* 8 (2016) 16486-16492.

9 Xinlei Liu, Yanshuo Li, Yuejie Ban, Yuan Peng, Hua Jin, Weishen Yang and Kang Li, *Synthesis of zeolitic imidazolate framework nanocrystals* 136 (2015) 341-344.

10 UiO-66 Zirconium Building bricks for stable metal organic frameworks.

Revista STREM, Catálogo No. 40-1105

11 Microscopía electrónica de barrido (SEM). Obtenido de:

<https://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/>

12 Especificaciones técnicas SEM INSPECT-F50. Obtenido de:

<http://lma.unizar.es/es/servicios-tarifas/area-de-dual-beam-sem-xps-y-xrd/field-emission-scanning-electron-microscope-csem-feg-inspect-50/>

13 Difracción de rayos-X (XRD). Obtenido de:

<http://sai.unizar.es/difraccion/tecnicas.html>

14 Análisis termogravimétrico (TGA). Obtenido de:

https://www.uam.es/ss/Satellite/es/1242668322022/1242666562032/UAM_Laboratorio_FA/laboratorio/Laboratorio_de_Analisis_Termico.htm

15 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Obtenido de:

<http://noria.mx/lublearn/espectrometria-infrarroja-por-transformadas-de-fourier/>

16 Rosanna Pérez Pueyo, *Procesado y optimización de espectros RAMAN mediante técnicas de lógica difusa: Aplicación a la identificación de materiales pictóricos*, Tesis doctoral (2005), Universitat Politècnica de Catalunya.

7 Índice de figuras

Figura 1. Clasificación de las membranas según su naturaleza, estructura, geometría y mecanismo de transporte.	2
Figura 2. Esquema general de un proceso de separación por membrana.	3
Figura 3. Representación esquemática de la composición de membranas soportadas de Pebax sobre P84 asimétrico e incorporación de diferentes MOFs.	7
Figura 4. Esquema del proceso de síntesis de ZIF-8.	9
Figura 5. Esquema del proceso de síntesis de UiO-66.	10
Figura 6. Esquema del proceso de síntesis de MIL-101 (Cr).	10
Figura 7. Equipo de Doctor Blade para la realización del casting de las membranas.	12
Figura 8. Montaje laboratorio.	13
Figura 9. Esquema de fabricación de membranas mixtas asimétricas de Pebax.	14
Figura 10. Esquema de la planta de permeación empleada.	16
Figura 11. Morfología del soporte asimétrico de P84 del 23% en peso.	17
Figura 12. Imágenes SEM de la sección transversal de los soportes de P84 (a) 15% en peso, (b) 23% en peso, (c) 28% en peso y (d) membrana de Pebax denso.	18
Figura 13. Imágenes SEM de la sección transversal de membranas finas soportadas de polímero Pebax y soporte de P84 al 23% en peso y zoom en la interfase de cada una por los tres procedimientos realizados (a y b) dip-coating, (c y d) Doctor Blade y (e y f) kiss-coating. .	19
Figura 14. A la izquierda imágenes SEM de la sección transversal de MMMs con P84 como soporte, Pebax como matriz y distintos MOFs como relleno, a la derecha zoom de las partículas de MOFs (a y b) ZIF8, (c y d) MIL-101 (Cr) y (e y f) ZIF-93.	20
Figura 15. XRD P84 (23% en peso), Pebax denso y membranas soportadas de Pebax sobre P84, por el procedimiento de Doctor Blade, tanto por secado a temperatura ambiente, como tratada a una temperatura de 100 °C.	21
Figura 16. XRD para MMMs, membranas finas de Pebax sobre P84 como soporte y distintos MOFs en la matriz de Pebax.	21

Figura 17. Espectro de soporte P84 (23% en peso).	22
Figura 18. Espectro de Pebax puro.	23
Figura 19. Espectros de las membranas realizadas, tanto de la membrana fina soportada de Pebax sobre P84 (23% en peso), como las MMMs con diferentes MOFs, diferentes tratamientos y diferentes procedimientos de realización.	23
Figura 20. Curvas de análisis termogavimétrico y derivada (inserción) en Pebax puro.	24
Figura 21. a) Curvas de análisis termogavimétrico y b) Derivada en los diferentes MOFs.	25
Figura 22. a) Curvas de análisis termogavimétrico y b) derivada en diferentes membranas preparadas.	25
Figura 23. DSC para Pebax puro.	26
Figura 24. Espectroscopia RAMAN para Pebax, soporte P84 y la interfase entre el Pebax y el P84.	27
Figura 25. Gráfico de Robeson con las membranas de P84 soportadas de Pebax por los tres procedimientos realizados en este proyecto.	33
Figura 26. Gráfico de Robeson con las MMMs preparadas para este proyecto.	33
Figura 27. Estructura molecular y química del ZIF-8. ^{5,6}	41
Figura 28. Estructura química y molecular del MIL-101. ⁷	41
Figura 29. Estructura química del ZIF-93. ⁹	42
Figura 30. Estructura molecular y morfología del UiO-66. ¹⁰	42
Figura 31. Microscopio electrónico de transmisión INSPECT- F50.	45
Figura 32. Difractómetro de rayos-X Max Rigaku.	46
Figura 33. Mettler Toledo TGA/STDA 851e.	47
Figura 34. FTIR Bruker Vertex 70.	48
Figura 35. Mettler Toledo DSC822e.	48

8 Índice de tablas

Tabla 1. Resultados de mediciones de soportes de P84 y membrana densa de Pebax.	28
Tabla 2. Resultados de mediciones de membranas por dip-coating.	28
Tabla 3. Resultados de mediciones de membranas por kiss-coating.	29
Tabla 4. Resultados de mediciones de membranas por Doctor Blade.	30
Tabla 5. Resultados de mediciones de la membrana P84 (23% en peso)_Pebax (10% en peso)_Doctor Blade_150 μm a distintas presiones.	31
Tabla 6. Resultados de mediciones de MMMs por kiss-coating.	31
Tabla 7. Resultados de mediciones de MMMs por Doctor Blade.	32
Tabla 8. Propiedades del P84. ¹	39
Tabla 9. Propiedades Pebax-1657. ³	40
Tabla 10. Reactivos sólidos.....	43
Tabla 11. Reactivos líquidos	43
Tabla 12. Reactivos gaseosos	43
Tabla 13. Especificaciones técnicas microscopio electrónico INSPECT- F50.....	45

