

Trabajo Fin de Máster

Eliminación de Microcontaminantes por
Nanofiltración con Membranas Asimétricas de
Película Delgada MOF-Polímero

Elimination of Microcontaminants by
Nanofiltration with Thin Film Nanocomposite
MOF-Polymer Membranes.

Autor

Daniel Antorán Navarro

Director

Carlos Téllez Ariso

Codirector

Lorena Pasetta Martínez





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. 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)

MÁSTER, (Título del Trabajo)

Eliminación de Microcontaminantes por Nanofiltración con Membranas

Asimétricas de Película Delgada MOF-Polímero

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

Zaragoza, 29 de Agosto 2018

Fdo: DANIEL ANTORÁN NAVARRO

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, debo agradecer al doctor Carlos Tellez la oportunidad de permitirme participar en el presente proyecto de investigación del CREG y su dedicación a lo largo de todos estos años.

También agradecer al Ministerio de Economía y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional, la financiación recibida a través del proyecto MAT2013-40556-R “Avances en membranas de fibra hueca basadas en MOFs y grafeno enfocadas a procesos eficientes de separación”.

A Lorena por su compañerismo y ayuda durante la elaboración de este trabajo y su orientación durante toda la etapa de investigación que he llevado a cabo.

Finalmente, debo agradecer la suerte de contar con el apoyo de mi familia y amigos, que siempre me han acompañado.

RESUMEN

Este trabajo fin de máster, forma parte de la investigación que se lleva a cabo en el grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) de la Universidad de Zaragoza sobre el desarrollo y optimización de membranas para nanofiltración, en este caso, para su aplicación en la eliminación de microcontaminantes en agua.

Es muy común que las membranas de nanofiltración se basen en un soporte polimérico (ej. poliimida P84) sobre el que se sintetiza una capa selectiva por polimerización interfacial (*Interfacial polymerization*, IP) de poliamida para obtener las denominadas membranas TFC (*Thin Film Composite*). El principal objetivo de este trabajo es optimizar el rendimiento de estas membranas TFC mediante la incorporación de dos compuestos metal-orgánico porosos (MOFs), HKUST-1 y ZIF-93. Para ello, se prepararon membranas denominadas de doble capa MOF-TFC, mediante una técnica de síntesis que consiste en sintetizar una capa de MOF sobre un soporte de poliimida y a continuación, realizar sobre ésta la IP de la poliamida. Por comparación, se prepararon membranas TFN-MOF (*Thin Film Nanocomposite*) en las que las nanopartículas de MOFs son incorporadas a la membrana durante el proceso de IP de la poliamida.

Los resultados obtenidos de las membranas TFC convencionales, y de las otras dos clases de membranas (MOF-TFC y TFN-MOF) en los experimentos de nanofiltración, se han comparado entre ellos. Mediante las técnicas de caracterización de microscopía electrónica de barrido (SEM), SEM con microanálisis (SEM-EDX), difracción de rayos X (XRD), análisis termogravimétricos (TGA), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y ángulo de contacto se ha comprobado la correcta incorporación de los MOFs en las membranas sintetizadas.

Los experimentos de nanofiltración se llevaron a cabo en un módulo en discontinuo, usando como alimentación dos disoluciones de microcontaminantes disueltos en agua (1 mg/L), aplicando 20 bares de presión a temperatura ambiente. Gracias a la incorporación de los MOFs, las membranas MOF-TFC y TFN-MOF han obtenido un mejor rendimiento en comparación con las membranas TFC. Los mejores resultados se han obtenido para HKUST-1 y ZIF-93 en la síntesis de MOF-TFC.

Tabla de contenido

1	Introducción	2
1.1	Antecedentes del proyecto	2
1.2	Los contaminantes emergentes	3
1.3	Fundamento teórico	5
1.3.1	Concepto de Membrana	5
1.3.2	Nanofiltración en procesos de separación de membranas	6
1.3.3	Membranas para Nanofiltración	7
1.3.4	Compuestos metal-orgánicos (Metal-Organic Frameworks, MOFs)	11
1.4	Objetivos	13
2	Parte experimental	14
2.1	Síntesis de MOFs	14
2.1.1	Síntesis en polvo de ZIF-93	14
2.1.2	Síntesis en polvo de HKUST-1	15
2.2	Preparación de membranas para Nanofiltración	15
2.2.1	Preparación de soportes de P84	15
2.2.2	Membranas compuestas de película delgada TFC	16
2.2.3	Membranas TFN-MOF	17
2.2.4	Membranas doble capa MOF-TFC	17
2.2.5	Nanofiltración en modo discontinuo	19
2.2.6	Técnicas de Caracterización	23
3	Resultados obtenidos y Discusión	25
3.1	Caracterización de los MOFs	25
3.1.1	SEM	25
3.1.2	XRD	26
3.1.3	TGA	26
3.2	Caracterización de las membranas con MOFs	27
3.2.1	Membranas MOF-TFC	27
3.2.2	Membranas TFN	32
3.2.3	Ángulo de Contacto	33
3.3	Resultados de Nanofiltración	33
3.3.1	Disolución de Alimentación 1: Diclofenaco + H ₂ O	34
3.3.2	Disolución de Alimentación 2: Naproxeno + H ₂ O	35
3.4	Resultados de durabilidad en ciclos de Nanofiltración	37
3.5	Resumen de datos HKUST-1	39
4	Conclusiones	42
5	Bibliografía	43
6	Anexos	48
6.1	Anexo 1: Listado de acrónimos utilizados en el trabajo	48

6.2	Anexo 2: Lista de reactivos en las síntesis elaboradas.....	50
6.3	Anexo 3: Elaboración casting del polímero y preparación de soportes P84.....	51
6.4	Anexo 4: Membranas TFC. Síntesis de la capa de poliamida mediante polimerización interfacial.....	53
6.5	Anexo 5: Preparación de la Fase Móvil para HPLC	55

1 Introducción

1.1 Antecedentes del proyecto

El presente Trabajo Fin de Máster, pertenece a 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 ha sido llevado a cabo en el Instituto Universitario de Nanociencia de Aragón de la Universidad de Zaragoza, más concretamente en el Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Membranas. La tecnología de membranas se ha mostrado como una alternativa eficiente energéticamente, medioambientalmente limpia y competitiva frente a otros procesos clásicos de separación.

Esta amplia línea de investigación engloba tanto la preparación y caracterización de membranas poliméricas y/o inorgánicas como su aplicación a diversos procesos de separación ya sea en fase gas o fase líquida.

En 2013, el CREG colaboró con el Prof. A.G. Livingston del Imperial College de Londres en el desarrollo de novedosas membranas para la nanofiltración de disolventes orgánicos elaboradas por polimerización interfacial de poliamida con nanopartículas de distintos MOFs [1]. Los MOFs (“metal-organic framework”), son estructuras metal-orgánico porosas con un potencial tremendo gracias a sus excepcionales propiedades, que se expondrán más adelante [2], y han servido para mejorar las propiedades de separación de la poliamida. A partir de esa fecha, 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 TFM enfoca la tecnología de membranas como herramienta ante la problemática de contaminantes emergentes como restos de fármacos, plaguicidas u otras sustancias contaminantes que se están encontrando en aguas residuales, superficiales y en el subsuelo. Para ello, se persigue la optimización del proceso de nanofiltración mediante la utilización de soportes poliméricos y compuestos metal-orgánicos (Metal-Organic Frameworks, MOFs) [1, 2], tomando como base el trabajo realizado en el TFG, donde se desarrollaron la misma clase de membranas para nanofiltración de disolventes orgánicos, incorporando los MOFs ZIF-8, ZIF-11, ZIF-67 y ZIF-93.

Para ello, se sintetizarán membranas siguiendo distintas metodologías para su aplicación en nanofiltración. En primer lugar, se prepararán las denominadas membranas de “doble capa MOF-TFC” o membranas “in situ”, en las que sobre un soporte de copoliimida se realiza la síntesis del MOF por un proceso de síntesis interfacial (detallada más adelante) y a continuación, la polimerización interfacial de la poliamida. El término TFC hace referencia a las membranas conocidas como membranas compuestas de película delgada (Thin Film Composite) cuyo rendimiento se intentará mejorar mediante la incorporación de MOFs. Por otro lado, también se prepararán las membranas denominadas “TFN-MOF” siguiendo el trabajo pionero del grupo CREG [1], en el que la introducción de las nanopartículas de MOFs tiene lugar durante el proceso de polimerización de la poliamida sobre el soporte. TFN hace referencia a las membranas nanocompuestas de película delgada (Thin Film Nanocomposite).

Para todo ello, durante la realización de este TFM, se han añadido a las membranas los siguientes MOFs, cuya incorporación se detallará en apartados posteriores: ZIF-93 y HKUST-1

Por otra parte, 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. Por ello, las membranas sintetizadas no solo se aplicarán a un sistema de nanofiltración en discontinuo, sino también con algunas de ellas se realizarán varios ciclos de nanofiltración para comprobar cómo afecta el uso a su efectividad.

1.2 Los contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes pueden definirse como cualquier sustancia química sintética o natural o cualquier microorganismo, cuya presencia en el medioambiente generalmente ha pasado inadvertida, pero que tienen el potencial de causar efectos adversos conocidos o no sobre la salud ecológica y humana [3, 4]. En general, estos productos químicos se producen a gran escala en todo el mundo, se utilizan en una amplia gama de aplicaciones y se han convertido en indispensables para nuestra sociedad moderna.

Dentro de estos contaminantes emergentes se englobarían los fármacos, en cuya formulación se ha producido un gran avance científico en los últimos años que ha permitido una mejora en la calidad de vida humana y animal [3]. Sin embargo, estos productos no son totalmente asimilados por el cuerpo, por lo que son vertidos al medio acuático causando efectos negativos en el medio ambiente y en la salud de las personas, por lo que surge la necesidad de detectarlos y controlarlos [5, 6]. En la *Figura 1* puede verse el recorrido que llegan a realizar estos contaminantes.

Las estaciones depuradoras de aguas residuales convencionales no son capaces de eliminarlos por completo y llegan al medio acuático de nuevo, debido a que en general, estos contaminantes tienen una resistencia diseñada a la biodegradación. En general, los puntos más conflictivos y contaminados son los situados en los pequeños efluentes de las estaciones depuradoras de aguas residuales con bajos caudales, lo que provoca una baja dilución y causa altas concentraciones de microcontaminantes, que disminuyen con el avance del cauce del río. Sin embargo, la mayor concentración de estos microcontaminantes se encuentra en la fase sólida (lodos de depuradora, sedimentos y sólidos en suspensión). Por el contrario, en la parte inferior del cauce del río donde el caudal es mayor existe menos concentración de contaminantes [3].

Los contaminantes en el sistema acuático tienen concentraciones que oscilan entre unos pocos ng/L en aguas superficiales y agua de mar a $\mu\text{g/L}$ en muestras de aguas residuales, mientras que, en resultados obtenidos de muestras de sedimentos o lodos, revelan niveles de concentración entre ng/kg y $\mu\text{g/kg}$ (en peso seco) [7].

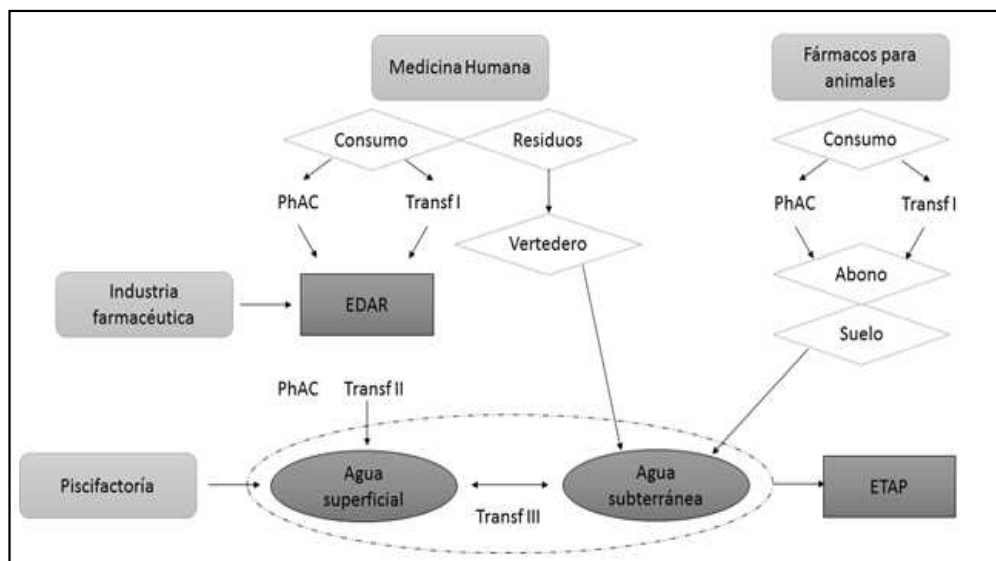


Figura 1. Origen y destino de los productos farmacéuticos y su transformación en el medio ambiente [8].

Queda pendiente lograr encontrar una solución eficaz ante el continuo aumento de estos contaminantes. La finalidad de este trabajo es incorporar con éxito los MOFs mediante las técnicas de síntesis descritas anteriormente para destinar como posible aplicación de estas membranas el hacer frente a la problemática de los contaminantes emergentes.

1.3 Fundamento teórico

1.3.1 Concepto de Membrana

La ingeniería referente a la tecnología de membranas es una importante forma de implementar la estrategia de procesos de intensificación (PI), mediante métodos innovadores de diseño y desarrollo de procesos destinados a conseguir reducir los costes de producción, tamaño de los equipos, energía consumida y generación de residuos [9].

Una membrana se podría definir como una barrera semipermeable capaz de permitir o restringir el paso u movimiento de componentes fluidos a través de ella gracias a una fuerza impulsora (diferencia de gradiente de concentración o de presión, o diferencia de potencial eléctrico), con el objetivo de obtener una corriente con alto contenido de uno o varios componentes (retenido), y otra con bajo contenido u ausencia de éstos (permeado) [10]. En la *Figura 2* puede verse una representación de una membrana y las corrientes de permeado y retenido.

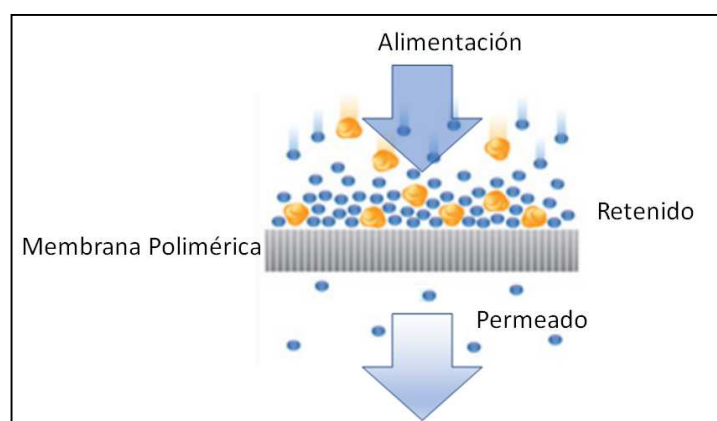


Figura 2. Representación esquema funcionamiento de una membrana.

El correcto funcionamiento de una membrana generalmente queda caracterizado mediante dos parámetros que evalúan su rendimiento, en procesos de nanofiltración se utiliza: el flujo (o caudal) de permeado estable y el rechazo (o selectividad):

- Flujo de permeado: es un parámetro que 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*). También existe el término de permeación, el cual se utiliza para normalizar la presión aplicada (bar) en los procesos de separación para realizar comparaciones de experimentos realizados en membranas 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 (R_i): el segundo parámetro, hace referencia a la relación que existe entre la concentración de soluto que se encuentra presente en el permeado ($C_{p,i}$) y la concentración de soluto presente en el retenido o alimentación ($C_{f,i}$): siendo $C_{p,i}$ la concentración del soluto presente en el permeado y $C_{f,i}$ la concentración del soluto presente en el retenido (*Ecuación 3*).

$$R_i(\%) = 100 \left(1 - \frac{C_{p,i}}{C_{f,i}} \right) \quad \text{Ecuación 3}$$

1.3.2 Nanofiltración en procesos de separación de membranas

Los procesos de filtración por membrana 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, pueden clasificarse de acuerdo con dos variables clave: Presión de trabajo necesaria para llevar a cabo la filtración y tamaño de soluto retenido (*Tabla 1*).

Los procesos de separación en los que se emplea este tipo de fuerza impulsora son: Microfiltración, Ultrafiltración, Nanofiltración y Ósmosis Inversa [10]. En este TFM, van a llevarse a cabo experimentos de Nanofiltración, donde las condiciones habituales de trabajo aplicadas a membranas tienen un rango de 5 a 40 bares de presión y un tamaño de soluto retenido de hasta 2 nm.

Tabla 1. Criterios de clasificación de los procesos de membranas en separaciones líquidas donde el gradiente de presión es la fuerza impulsora [11].

Proceso de Filtración	Tipo de Material	Tamaño de Solute Retenido (nm)	Presión de Trabajo (bar)
Microfiltración	Sólidos suspensión	>100	1
Ultrafiltración	1000 - 80.000 g/mol	10 - 100	1 - 5
Nanofiltración	200 - 1000 g/mol	1 - 10	5 - 40
Ósmosis Inversa	Iones	0,1 - 1	> 40

Las membranas de nanofiltración son similares a las membranas de ósmosis inversa ya que contienen una capa compuesta de película delgada (espesor $<1 \mu\text{m}$) en la parte superior de una capa porosa (espesor 50 a $150 \mu\text{m}$) para una pequeña selectividad iónica. Las membranas de nanofiltración son capaces de rechazar sales multivalentes y solutos no cargados, al tiempo que permiten el paso de algunas sales monovalentes. También pueden operar a presiones más bajas que las membranas de ósmosis inversa, lo que las hace ideales para lograr una combinación óptima de flujo y rechazo [11].

La historia de las membranas de nanofiltración se remonta a la década de 1970 cuando se desarrollaron membranas de ósmosis inversa con un flujo de agua razonable que funcionaban a presiones relativamente bajas. Tales membranas se conocieron como membranas de nanofiltración [12]. Gracias a sus propiedades, estas membranas son aplicables a diversos campos como el tratamiento de suelos [12], el de aguas superficiales [12, 13] y residuales [12, 14] o el pretratamiento para desalinización [12] entre otros.

La nanofiltración, es una tecnología eficiente y adecuada medioambientalmente para aplicarla en aguas residuales. Alfonso y Yañez [15], emplearon este concepto para reducir la carga orgánica en aguas residuales, favoreciendo su desalinización parcial y posibilitando así la reutilización del agua.

1.3.3 Membranas para Nanofiltración

La nanofiltración es un proceso complejo y depende en gran medida de los efectos hidrodinámicos e interfaciales que se producen en la superficie y en el interior de los

nano-poros de la membrana. El rechazo de las membranas de nanofiltración se atribuye a una combinación de afinidad y sobre todo, de exclusión de tamaño [16].

Para la obtención de membranas con excelentes propiedades en nanofiltración, 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].

Las membranas poliméricas han sido las más empleadas en investigación y a nivel industrial en los últimos años, debido a que son más baratas de producir, más maleables, menos frágiles y más fáciles de escalar que las cerámicas [11].

Durante la realización de este trabajo, se han empleado este tipo de membranas poliméricas elaboradas a partir de poliimida comercial (Lenzing, P84), que las dota de resistencia mecánica, química y biológica. También estarán compuestas de una capa fina y selectiva de poliamida, que posee una excelente estabilidad térmica y química [10]. En concreto, se han elaborado las denominadas membranas compuestas de película delgada (*Thin Film Composite*, TFC).

Sin embargo, las membranas de poliamida tienen varias desventajas, tales como un flujo de agua relativamente bajo, baja resistencia al cloro y pobres propiedades de anti-incrustación. Es por ello por lo que la fabricación de membranas de poliamida con alta permeabilidad al agua y rechazo simultáneamente altos sigue siendo un reto como tema de desarrollo de nuevas membranas [10].

Por tanto, durante la realización de este trabajo, se añadirán los MOFs mediante diferentes técnicas de síntesis con el objetivo de mejorar el rendimiento de las membranas TFC.

1.3.3.1 Membranas Compuestas de Película Delgada (TFC)

En las membranas TFC, la primera capa hará la función de capa selectiva, mientras que el soporte poroso es el encargado de proporcionar la estabilidad mecánica y permitir la formación de una capa superior libre de defectos. Ambas capas suelen estar apoyadas sobre un sustrato o soporte polimérico. La función del soporte polimérico es proporcionar resistencia mecánica a la membrana tanto para soportar la presión en la medición de los experimentos de nanofiltración, como en la

manipulación. Un material muy óptimo para la elaboración de este soporte es el polipropileno, que se ha elegido por su alta durabilidad y resistencia a los productos químicos [17].

Existen diferentes métodos para la formación de la capa selectiva sobre el soporte poroso. Los más comunes son la polimerización interfacial y el recubrimiento por inmersión en una capa de soporte (dip-coating) [10].

En este trabajo, se ha empleado la polimerización interfacial como método para esta tarea. Es una técnica que fue publicada por primera vez por Cadotte [18] la cual ya ha sido utilizada con éxito en trabajos anteriores de esta misma línea de investigación [19], y durante la realización del TFG.

- Estructura de las membranas TFC

La estructura de las membranas TFC consiste en tres partes diferenciadas: una capa selectiva de poliamida, un soporte asimétrico poroso de poliimida y un soporte de polipropileno (*Figura 3*).

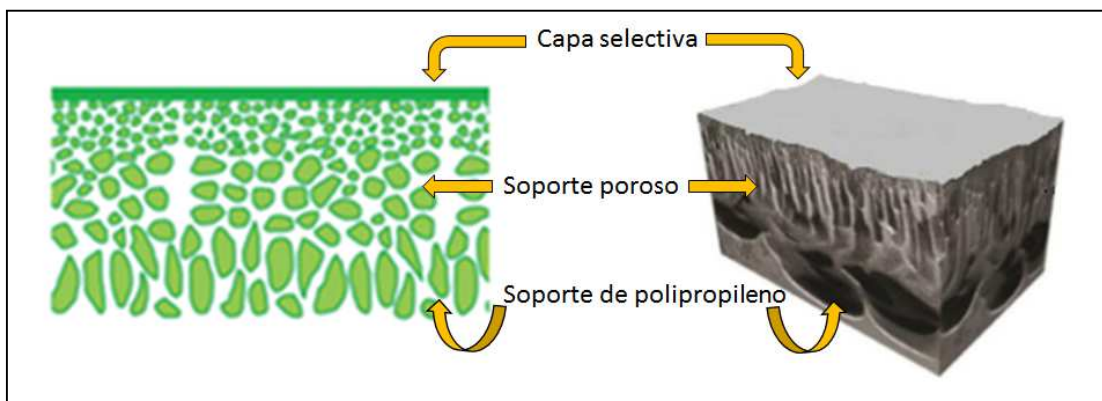


Figura 3. Estructura de membrana compuesta de película delgada (TFC) [10, 20]

- Capa superior de poliamida: es la capa más externa y selectiva de la membrana. Su formación tiene lugar mediante la polimerización interfacial sobre la parte superior del soporte poroso de poliimida. Esta capa aporta estabilidad química y térmica y favorece 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 donde se delimita exactamente el grosor de la misma.

- Soporte de polipropileno: Como se ha citado anteriormente la función de esta capa es dar resistencia mecánica a la membrana para soportar la presión durante las medidas de nanofiltración, en torno a 20 bares, así como en la manipulación durante los procesos de síntesis y postsíntesis.

1.3.3.2 Otras síntesis de Membranas (MOF-TFC y TFN-MOF)

Por otro lado, también se ha llevado a cabo la síntesis de otros tipos de membranas, cuya constitución es la misma que las membranas TFC, con la diferencia de la incorporación de otros materiales mediante diferentes técnicas de síntesis:

- Membranas nanocompuestas de película delgada (Thin Film Nanocomposite, TFN)

Este tipo de membranas fueron publicadas por primera vez por Jeong y cols. [21] y se denominaron membranas TFN. La particularidad de éstas es que las nanopartículas se dispersan en la solución orgánica y se incorporan a la capa de poliamida durante la IP [18, 19].

- Membranas por crecimiento de síntesis interfacial (MOF-TFC)

En este tipo de membranas, el MOF se hace crecer directamente sobre la superficie de la membrana mediante síntesis interfacial. La síntesis consiste en poner en contacto dos disolventes inmiscibles que contienen el metal y el ligando respectivamente sobre la superficie de la membrana donde se forma la interfase y se sintetiza el MOF. Después, se lleva a cabo la IP de manera idéntica a las membranas TFC (2.2.2).

A continuación, en la *Figura 4*, se puede ver un esquema resumen de las membranas MOF-TFC y TFN-MOF respecto a una TFC convencional.

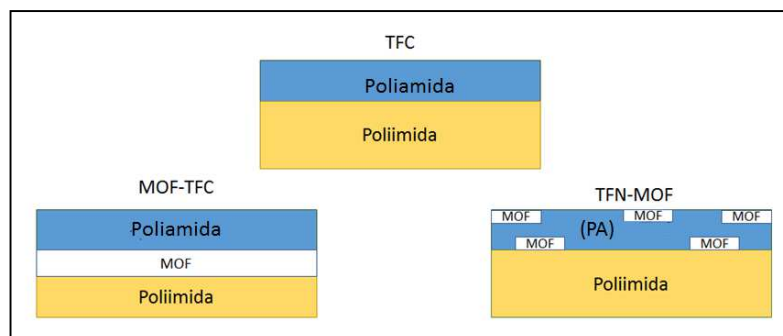


Figura 4. Membranas elaboradas en el TFM e incorporación de MOFs.

1.3.4 Compuestos metal-orgánicos (Metal-Organic Frameworks, MOFs)

Se pueden definir los compuestos metal-orgánicos (MOFs) como materiales sólidos cristalinos porosos híbridos formados por la coordinación de iones o clústeres metálicos con ligandos orgánicos. Mediante una selección cuidadosa de sus componentes, estos materiales pueden exhibir un gran potencial dadas sus excepcionales propiedades, como una elevada superficie específica, un gran volumen de poros y una excelente estabilidad química [22].

Otra de sus grandes ventajas, respecto a otros materiales más inamovibles como las zeolitas, es la flexibilidad presente en su estructura, tanto para los componentes orgánicos como inorgánicos, que posibilita que se adapten más fácilmente a cambios y posibles variaciones, pudiendo cambiar las propiedades del material según el ligando o el ion metálico empleado. Además, dado su carácter orgánico son compatibles con los polímeros y gracias a la gran versatilidad de los ligandos orgánicos, pueden sintetizarse según las necesidades [1, 23].

Todas estas propiedades, hace que en los últimos años los MOFs empiecen a sustituir a otros materiales porosos como el carbón activo o las zeolitas, en aplicaciones de catálisis [24, 25], separación y almacenamiento de gases [26-29], adsorción [29-32], encapsulación de aditivos [33] o liberación controlada de fármacos [34].

Durante la elaboración de este TFM se han sintetizado dos MOFs diferentes. Uno de ellos pertenece a la subfamilia de los ZIFs (“Zeolitic imidazolate framework”). Estos MOFs se caracterizan por presentar una estructura similar a las zeolitas convencionales, pero con las ventajas ya mencionadas anteriormente para los MOFs. Los ZIFs poseen estructuras cristalinas bien definidas, generalmente con clústeres Zn o Co coordinados de forma tetraédrica a grupos imidazol, formando enlaces con ángulo similar al de las zeolitas (*Figura 5*) [35]. Los primeros en sintetizar con éxito este tipo de MOF fueron Yagui y cols. [2]. En este trabajo, se incorporará ZIF-93.

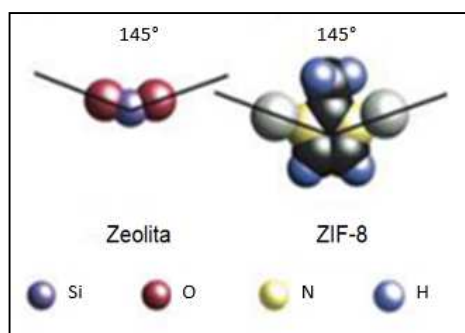


Figura 5. Representación de la similitud del ángulo de enlace Metal-ligando en ZIFs y entre Silicio-Oxígeno en Zeolitas.

El otro MOF sintetizado en este TFM es el denominado HKUST-1. Este MOF contiene unidades de cobre coordinadas por cuatro grupos carboxilato que crean una estructura cúbica altamente porosa ($9 \times 9 \text{ \AA}^2$) [19]. La principal aplicación conocida del HKUST-1 es la de almacenamiento y separación de gases, debido a su capacidad de retener CO_2 y H_2 [36, 37]. Este MOF también ha sido empleado en estudios de procesos de separación. Basu y cols., lo utilizaron para producir membranas híbridas para aplicaciones de nanofiltración con solventes orgánicos [27].

Los MOFs empleados durante la elaboración de este trabajo pueden verse en la Figura 6 y algunas de sus características aparecen en la Tabla 2.

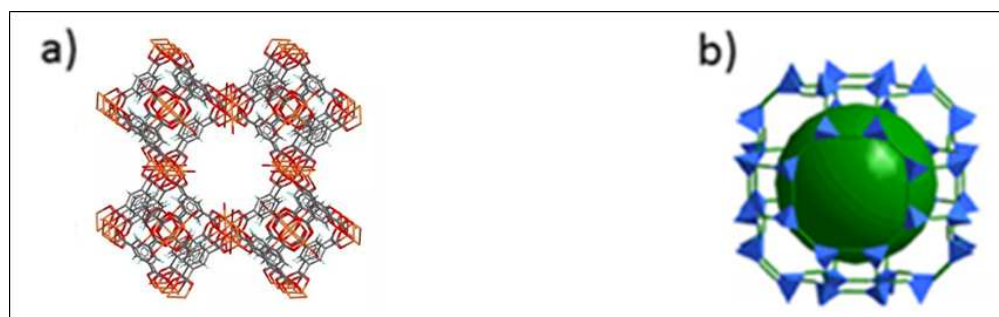


Figura 6. Representación de las estructuras de los MOFs utilizados en este TFM: (a) HKUST-1 [38], (b) ZIF-93 [39]

Tabla 2. Características de los MOFs empleados en la realización del TFM [36, 39]

MOF	Tamaño de Poro (\AA)	Sal	Ligando
HKUST-1	10-14	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	4-5-Metilcarboxil Imidazol
ZIF-93	3,6	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	BTC

1.4 Objetivos

Con la elaboración de este TFM se pretende desarrollar membranas de poliimida P84 compuestas de película delgada TFC, incorporando los MOFs ZIF-93 y HKUST-1, con el objetivo de optimizar el flujo de las mismas sin comprometer su rechazo, para su aplicación en la eliminación de diferentes fármacos (diclofenaco y naproxeno) disueltos en agua mediante nanofiltración. Los objetivos parciales son:

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

Este trabajo incluye el estudio de dos técnicas de síntesis: se sintetizarán membranas de doble capa MOF-TFC por crecimiento de síntesis interfacial, y membranas TFN-MOF incorporando nanopartículas en la propia capa de poliamida. Por comparación se prepararán también membranas TFC.

También, se estudiará la influencia que los distintos tipos de MOF ejercen en el funcionamiento de las membranas una vez incorporados a través de los valores obtenidos de flujo y retención.

- Caracterización de materiales:

Se caracterizarán las muestras para verificar entre otras propiedades la correcta incorporación de los MOFs en las membranas mediante distintas técnicas: microscopía electrónica de barrido (SEM), SEM con microanálisis (SEM-EDX), difracción de rayos X (XRD), análisis termogravimétricos (TGA), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y ángulo de contacto.

- Nanofiltración de las membranas sintetizadas:

Se empleará un módulo de nanofiltración en modo discontinuo, aplicando 20 bares de presión a las disoluciones acuosas de fármacos y se analizarán posteriormente los resultados (flujo y retención) para comparar el rendimiento de los distintos tipos de membrana preparados.

- Estabilidad de la membrana en operación

Una vez se hayan estudiado estos resultados, se escogerá el MOF y la técnica de síntesis óptimos para realizar un estudio de resistencia de la membrana mientras está en funcionamiento un total de tres ciclos de nanofiltración, en el módulo en discontinuo aplicando 10 bares de presión.

2 Parte experimental

La parte experimental de este trabajo engloba tanto la síntesis de MOFs, como la incorporación de estos en la preparación de membranas para nanofiltración, además de las medidas de nanofiltración de las mismas en modo discontinuo. También se describen las técnicas de caracterización utilizadas para estudiar las propiedades y naturaleza de los MOFs y las membranas preparadas. En el *Anexo 2* se listan los reactivos utilizados en las distintas síntesis elaboradas.

2.1 Síntesis de MOFs

En este campo de investigación, el principal objetivo al llevar a cabo la síntesis de los materiales microporosos es obtener y establecer las condiciones óptimas para definir cada estructura cristalina. Además, la cinética de cristalización debe ser la apropiada para permitir la nucleación y el crecimiento de la fase deseada. Es por ello por lo que existe una gran variedad de metodologías de síntesis de MOFs [40, 41].

En muchas ocasiones, durante el proceso de síntesis de éstos, pueden quedar retenidos en los poros posibles restos del disolvente empleado o del ligando que haya podido quedar sin reaccionar, lo que hace necesario la activación de los mismos para obtener el sólido poroso [40, 42].

2.1.1 Síntesis en polvo de ZIF-93

La síntesis de ZIF-93 se basa en la llevada a cabo por Liu y cols. [43]. Primero se preparan dos disoluciones: una disolviendo 0,882 g de sal de nitrato de zinc en 60 mL de metanol y otra disolviendo 2,610 g de 4-5-metilcarboxil imidazol en 640 mL de metanol.

Una vez preparadas ambas, la primera se vierte sobre la segunda y se dejan a temperatura ambiente bajo agitación durante 20 minutos. A continuación, el producto se recupera por centrifugación a 10.000 rpm durante 10 minutos y se lava 3 veces con etanol por centrifugación en las mismas condiciones. Tras este proceso de lavado, se deja secar el sólido obtenido al ambiente.

2.1.2 Síntesis en polvo de HKUST-1

Para la síntesis de HKUST-1 se consultó el trabajo de Wee y cols. [44]. En el que 1,20 g de sal de nitrato de cobre y 0,60 g del ligando benceno-1,3,5, ácido tricarboxílico (BTC) se disuelven en 25 mL de etanol. Esta disolución se deja bajo agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. El sólido se recupera por centrifugación a 10.000 rpm durante 10 minutos, se lava dos veces con etanol por centrifugación bajo las mismas condiciones y se deja secar al ambiente durante una noche.

2.2 Preparación de membranas para Nanofiltración

2.2.1 Preparación de soportes de P84

El primer paso para elaborar los soportes poliméricos es preparar una disolución de concentración conocida de poliimida en un disolvente. Esta disolución se denomina *disolución de casting*, la cual se moldeará/laminará posteriormente.

En este caso, el disolvente empleado será el Dimetil sulfóxido (*Dimethyl sulfoxide*, DMSO). Jimenez Solomon y cols [45]. fueron los primeros en proponer este disolvente como alternativa para disolver el polímero, el cual ya fue utilizado durante el Trabajo Fin de Grado y se determinó como una buena alternativa al ser menos perjudicial para la salud humana por su baja toxicidad [46] y obtener unos resultados similares a los publicados anteriormente con el uso de otros disolventes más dañinos como es el caso de la N, N-dimetilformamida (*Dimethylformamide*, DMF), empleada anteriormente en esta línea de investigación [1].

Para preparar la disolución de casting se parte de la poliimida comercial (Lenzing, P84), disolviéndola en DMSO bajo agitación a temperatura ambiente. El siguiente paso es llevar a cabo el casting del polímero, mediante el equipo Elcometer 4340 Automatic Film Applicator “doctor blade” (*Figura 7*).



Figura 7. Proceso de Casting del soporte P84 mediante “doctor blade”

Inmediatamente después, el conjunto se sumerge en un “baño de coagulación”, generalmente de agua destilada, donde se produce la inversión de fases. Transcurridos 10 minutos, la membrana se sumerge en otro baño de agua destilada a temperatura ambiente durante 1 hora.

A continuación, las membranas se someten a distintos postratamientos con isopropanol (IPA) para eliminar el DMSO presente en los poros del soporte, hexanodiamina (HDA) para hacer a las membranas estables a los disolventes orgánicos y polietilenglicol (PEG) para evitar el colapso de los poros.

Para terminar, las membranas se secan con papel y se guardan. Todo el desarrollo de la elaboración de los soportes se explica con más detalle en el *Anexo 3*.

2.2.2 Membranas compuestas de película delgada TFC

La elaboración de las membranas TFC, que se han realizado por comparar, comienza con la preparación de una capa selectiva de poliamida sobre el soporte poroso de poliimida P84, mediante la técnica de polimerización interfacial (IP). La polimerización interfacial (IP), consiste en la formación de una película delgada mediante la polimerización “in situ” de dos monómeros reactivos (diamina y cloruro de acilo) en la interfase de dos fases inmiscibles [11]. Para ello, la diamina se disuelve en agua, y el soporte se impregna con esta disolución. Luego, se retira el exceso de agua y el soporte se pone en contacto esta vez, con la fase orgánica que contiene disuelto el cloruro de acilo (*Figura 8*).

De este modo, ocurre una rápida reacción entre ambos monómeros y se forma la capa selectiva de poliamida en la parte superior del soporte poroso, que ejerce la función de capa selectiva.

En este caso, la síntesis de la capa de poliamida se basa en la reacción entre la MPD y el TMC, ya empleados en anteriores trabajos para procesos de nanofiltración [1] y se explica con detalle en el Anexo 4.

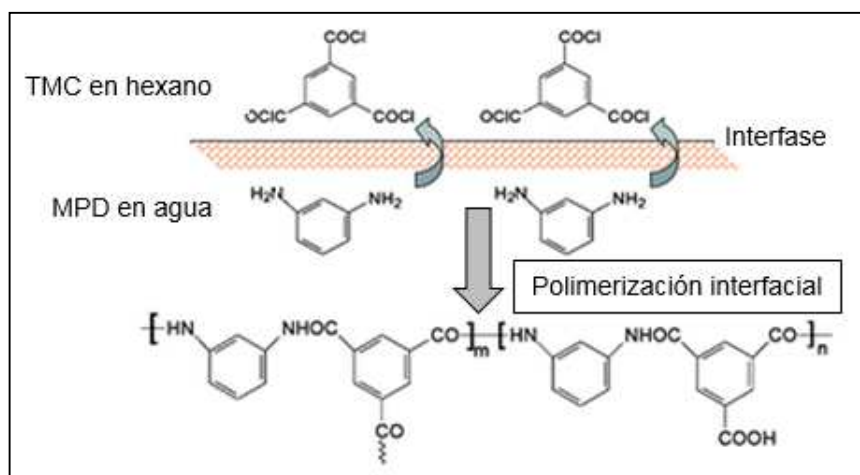


Figura 8. Esquema de la reacción entre la MPD y TMC en la polimerización interfacial.

2.2.3 Membranas TFN-MOF

Gracias a la adición de MOFs o zeolitas a una membrana TFC se logra obtener una mayor permeabilidad sin comprometer el rechazo en comparación con las correspondientes membranas poliméricas TFC [11].

Las membranas TFN-MOF se obtienen mediante la incorporación de los MOFs en la capa de poliamida mientras se lleva a cabo la polimerización interfacial de ésta. El MOF se dispersa en la disolución orgánica de TMC y hexano con una concentración de 0,2% masa/volumen. De esta forma, al realizar la IP los MOFs quedan embebidos durante la formación de la capa de poliamida.

Después, el proceso de elaboración sigue los mismos pasos que en el caso de las membranas TFC convencionales (Apartado 2.2.2. y Anexo 4)

2.2.4 Membranas doble capa MOF-TFC

Durante la elaboración de este trabajo, también se han sintetizado membranas de doble capa MOF-TFC en las que el crecimiento del MOF se lleva a cabo mediante

síntesis interfacial, con el objetivo de intentar mejorar significativamente la microestructura y el rendimiento de separación de las membranas. 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 en la que se sintetiza la capa de MOF. Posteriormente por polimerización interfacial se sintetiza la capa de poliamida sobre la capa de MOF (Figura 9).

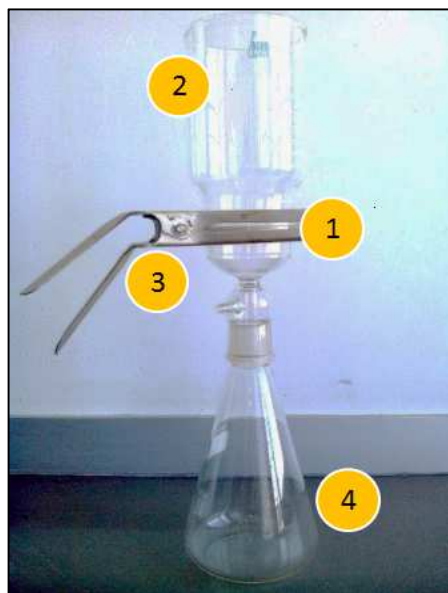


Figura 9. Equipo de filtración donde se realiza la IP: 1- Filtro poroso sobre el que se coloca la membrana, 2- Embudo, 3- Pinza, 4- Vidrio portafiltros.

2.2.4.1 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 40 mL de metanol, 1,65 g de 4-5-metilcarboxil imidazol, 1,02 g de NaCOOH y 20 mL de octanol. Una vez preparada, se retira la primera disolución, se seca la superficie con un papel y se vierte ésta, dejándola actuar durante 1 minuto. Por último, transcurrido ese tiempo, se retira y se lava la membrana con metanol para eliminar los restos de reactivo sin reaccionar y después se procede a realizar la IP como se ha indicado en la sección 2.2.2. y en el Anexo 4

2.2.4.2 Crecimiento de HKUST-1 por síntesis interfacial

Para la síntesis interfacial de HKUST-1, primero se prepara una disolución de 3,5 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 50 mL de agua. Después, se prepara una segunda disolución de 0,85 g de ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico en 10 mL de metanol y 50 mL de octanol. Una vez preparadas ambas disoluciones, se coloca el soporte en el equipo de filtración y se añade la primera de ellas que se deja durante una noche. Después, se retira la disolución, se seca el soporte con un papel y se añade la segunda dejándola reaccionar 1 minuto. Finalmente, se lava la membrana con metanol y se realiza la IP como se ha indicado en la sección 2.2.2. y en el Anexo 4

2.2.5 Nanofiltración en modo discontinuo

Existen dos configuraciones principales en la disposición del sistema de medida para la filtración con membranas (*Figura 10*): modo de filtración en continuo (“cross-flow”) y el modo de filtración en discontinuo o también denominado “dead-end”.

En modo discontinuo la alimentación se hace pasar a través de la membrana ejerciendo una presión perpendicular a ella, mientras que, en modo continuo la alimentación fluye paralela a la superficie de la membrana. Las membranas realizadas en el laboratorio se analizaron en modo discontinuo; que es el método normalmente empleado a escala de laboratorio [10]. Se explica con detalle a continuación, ya que es la base de los resultados de este proyecto.

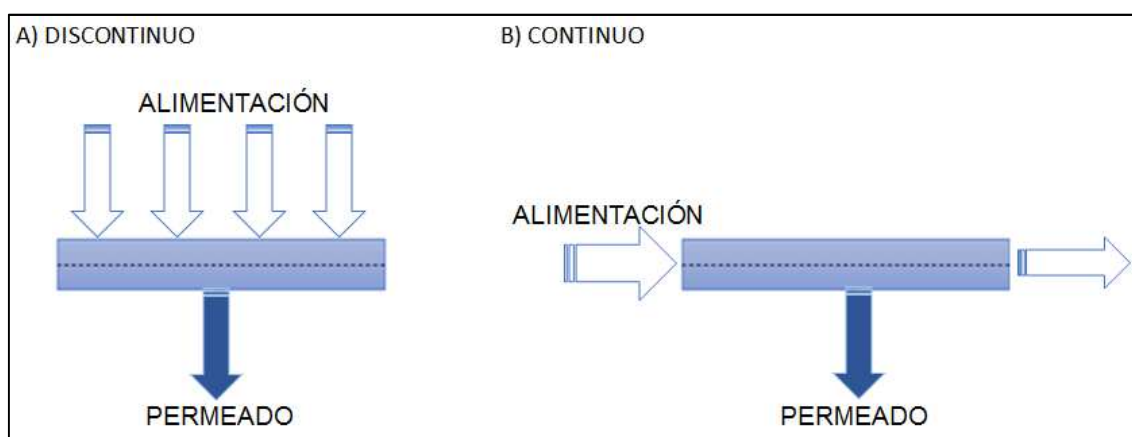


Figura 10. Representación esquemática del sistema de filtración en modo: (a) Discontinuo, (b) Continuo [10].

Para poder iniciar el proceso de nanofiltración, primero se prepara la disolución de alimentación. En este caso se han llevado a cabo diferentes experimentos de

nanofiltración para los cuales se han empleado dos disoluciones de alimentación usando como solutos dos medicamentos con distinto peso molecular:

- Disolución 1: Diclofenaco (>98%, TCI) concentración 1 mg/L en agua destilada. PM = 296 g/mol.
- Disolución 2: Naproxeno (98% Fluorochem) concentración 1 mg/L en agua destilada. PM = 230 g/mol.

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 (aprox. 4 cm) y se introduce en la base de este, sellándola bien para que no se produzcan fugas durante el proceso. (*Figura 11*). 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 nanofiltración (*Figura 12*).

Una vez que todo está bien sellado, se procede a poner en marcha la instalación. Para ello se cierra la válvula de venteo y se abre la válvula de entrada de gas. Después se abre lentamente la válvula reguladora de presión 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 la *Figura 13* quedan reflejados los estados de las válvulas cuando la instalación está en reposo y en la *Figura 14* la disposición con la instalación en marcha.

Durante la realización del Trabajo Fin de Grado, se verificó que mediante los postratamientos realizados con DMSO, las membranas lograban mejorar su retención y el flujo de permeado obtenido en los experimentos. Por ello, se introduce en primer lugar DMSO como líquido de alimentación para un postratamiento de la membrana, filtrándolo durante 10 minutos a 20 bares de presión.

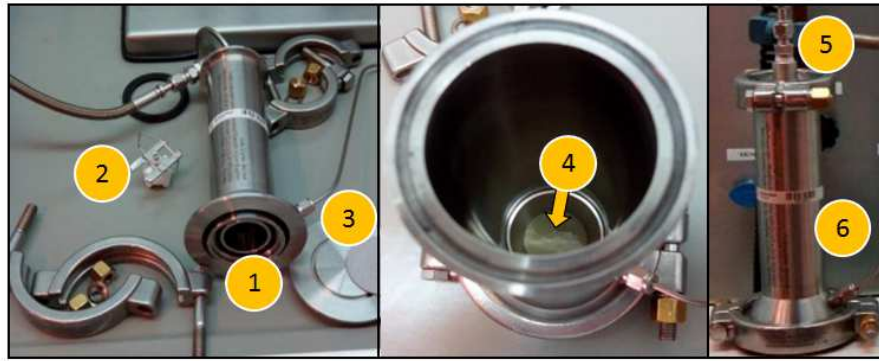


Figura 11. 1- Zona de colocación de la membrana, 2- Agitador, 3- Tubo de salida del permeado, 4- Membrana fijada en la base, 5- Entrada de Circulación de N2 gas, 6- Módulo sellado.



Figura 12. Sistema experimental de Nanofiltración: 1-Módulo, 2-Permeado.

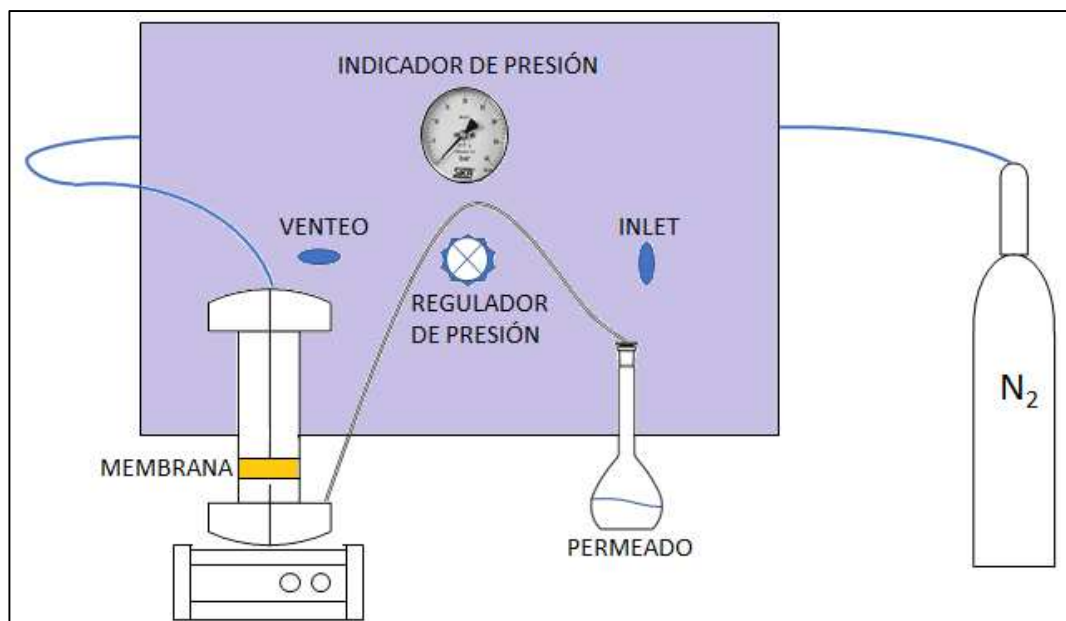


Figura 13. Sistema experimental de Nanofiltración en reposo.

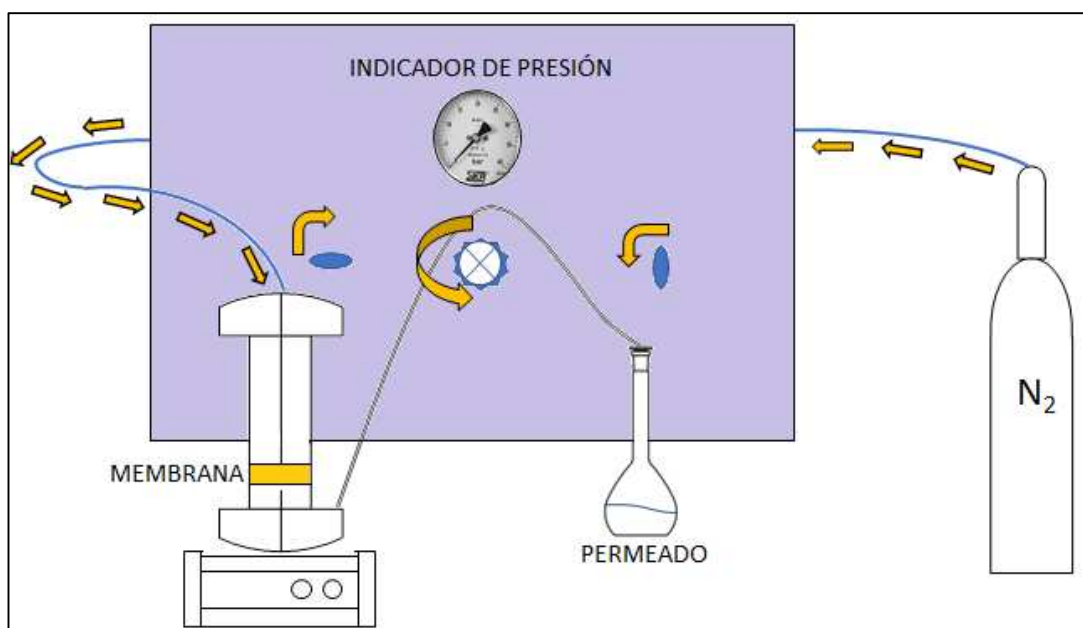


Figura 14. Sistema experimental de Nanofiltración. Instalación en marcha.

Después de lavar el módulo con agua destilada para eliminar posibles restos de DMSO, se añade el fármaco con la disolución de alimentación correspondiente, y se procede de forma idéntica, teniendo en cuenta que, en la parte de la salida de 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 serán los que se utilizarán para calcular el caudal de permeado (Ecuación 1).

Por último, se recoge mediante una probeta aproximadamente 1 mL de permeado en condiciones 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) (*Ecuación 3*).

Una vez completado el proceso de nanofiltración, la concentración de soluto en el permeado y en el retenido se analiza mediante cromatografía de líquidos, HPLC (Waters 2487 Dual λ Absorbance Detector). El equipo se ha calibrado inicialmente para distintas concentraciones de las diferentes “Disoluciones de Alimentación” en agua destilada. La preparación de la fase móvil necesaria para llevar a cabo la cromatografía de líquidos se detalla en el *Anexo 5*.

2.2.6 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), análisis termogravimétricos (*Thermogravimetric Analysis*, TGA), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) y ángulo de contacto.

- XRD

El equipo empleado en difracción de rayos-X fue el Siemens D-5000 (45 kV, 40 mA) con un ánodo de Cu $\kappa\alpha$ ($\lambda=0,1542$ nm), perteneciente al Instituto Universitario de Nanociencia de Aragón (INA). La técnica de XRD 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. Este instrumento 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, del grupo CREG, empleando 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 a la que se degrada la estructura de los MOFs y para comprobar su activación, es decir, que éstos tenían los poros libres de metal, ligando orgánico o disolvente.

– FTIR

La técnica de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy) se utilizó junto con el accesorio ATR (Attenuated Total Reflection), y permite conocer las interacciones a nivel molecular tanto de los MOFs, como del soporte de P84, en las membranas TFN y MOF-TFC. Se ha empleado el equipo Bruker Vertex 70 Spectrophotometer con el detector DTGS y el accesorio ATR Golden Gate de diamante, pertenecientes al INA.

– Ángulo de Contacto

El Ángulo de contacto es una técnica de medición que se utilizó para estudiar el cambio de hidrofobicidad/hidrofilicidad de las membranas al añadir los diferentes MOFs. Este ángulo se calcula mediante el equipo Krüss DSA 10 MK2 del grupo CREG realizando los ensayos sobre la superficie de las membranas depositando con una microjeringa una gota de agua destilada y realizando diferentes medidas en diversas zonas para obtener un valor promedio.

3 Resultados obtenidos y Discusión

Este apartado se divide en cuatro subapartados. El primero, se centra en la caracterización de material en polvo de los MOFs empleados: ZIF-93 y HKUST-1. El segundo de ellos se basa en caracterizar las membranas de doble capa MOF-TFC (in situ) y TFN-MOF y la influencia del MOF aportado en cada caso, empleando las técnicas de caracterización citadas anteriormente.

Por otro lado, el tercer apartado abarca la discusión de los experimentos realizados en el módulo de nanofiltración en discontinuo. Y por último, el cuarto apartado recoge los resultados obtenidos de resistencia de las membranas en los ciclos de nanofiltración.

3.1 Caracterización de los MOFs

La síntesis de los MOFs en polvo es necesaria para incorporarlos en la elaboración de las membranas TFN en la capa de poliamida, y estudiar las propiedades de estos materiales, así como comprobar su correcta activación.

3.1.1 SEM

A partir del SEM (*Figura 15*), se ha observado la morfología y se ha obtenido el tamaño de partícula de los MOFs HKUST-1 ($0,8 \pm 0,17 \mu\text{m}$) y ZIF-93 ($67 \pm 13 \text{ nm}$), cuyos resultados coinciden con los datos reportados en bibliografía [43, 44]. De acuerdo a los tamaños de partícula conseguidos, son adecuados para incorporarse en las membranas TFN, ya que requieren espesores nanométricos para que queden embebidos durante la formación de la capa de poliamida.

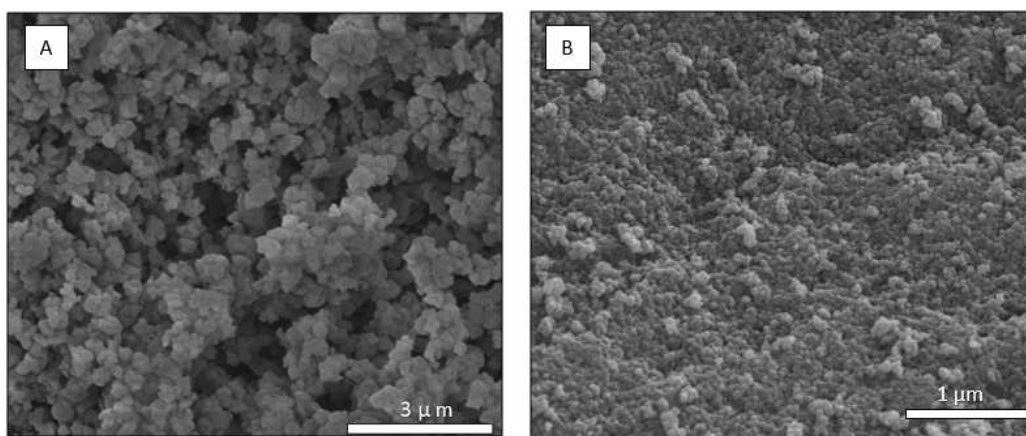


Figura 15. Imágenes SEM de MOFs para: A) HKUST-1 y B) ZIF-93.

3.1.2 XRD

En la *Figura 16*, se pueden observar los difractogramas XRD de los MOFs sintetizados, donde se han comparado con el XRD simulado mediante el software “Diamond” a partir de un archivo CIF para cada MOF [47, 48] para verificar la coincidencia de las estructuras experimentales con las reportadas en bibliografía y asegurar que se ha sintetizado la fase buscada. Como puede verse, para ambos MOFs, el difractograma del MOF sintetizado coincide con el simulado.

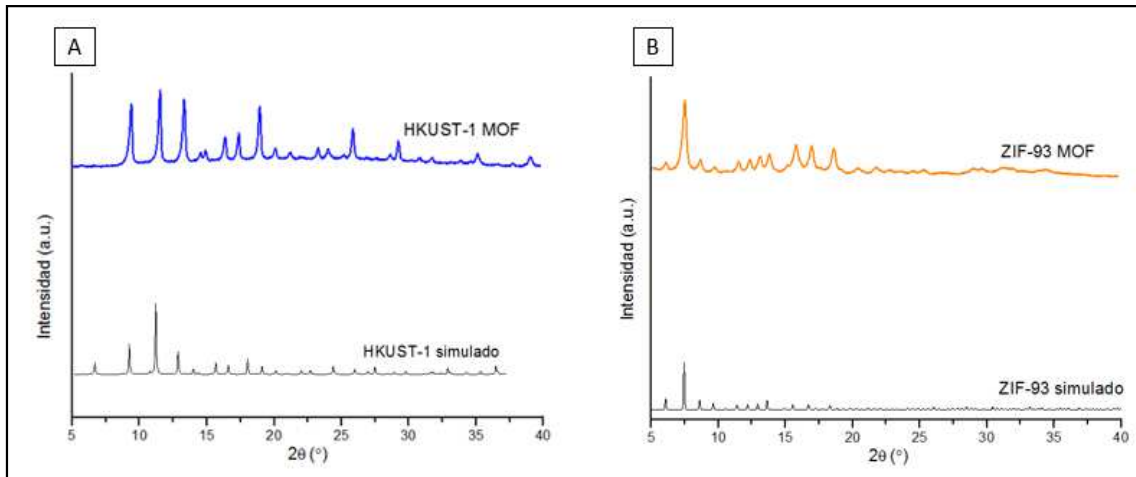


Figura 16. XRD de los MOFs: A) HKUST-1 y B) ZIF-93. (En color: difractograma obtenido experimentalmente).

3.1.3 TGA

En la curva TGA de HKUST-1 (*Figura 17-A*), se puede observar una pérdida de peso en el periodo inicial debido a la evaporación del etanol utilizado tanto en la síntesis como en el lavado del material. Después de eso, la muestra no experimenta cambios significativos de peso hasta 300 °C, donde sufre un cambio brusco del 50% en peso debido a la descomposición del ligando orgánico que forma parte de la estructura, coincidiendo con otros resultados publicados en bibliografía [44, 49]. Se puede observar que este MOF posee una buena estabilidad hasta temperaturas de aproximadamente 300 °C.

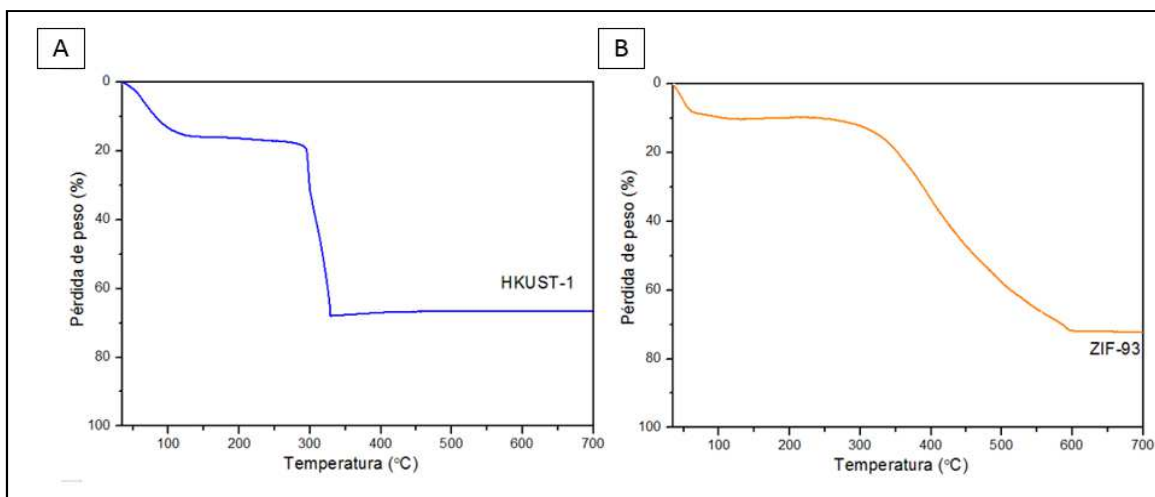


Figura 17. TGA de: A) HKUST-1 y B) ZIF-93.

Por otro lado, la curva TGA del ZIF-93 (Figura 17-B), de igual modo muestra una pérdida inicial de peso por la evaporación del metanol utilizado en la síntesis y lavado hasta unos 60 °C, y se mantiene estable hasta los 250-300 °C, donde se produce una pérdida gradual de peso hasta los 600°C debida a la descomposición del MOF [50].

3.2 Caracterización de las membranas con MOFs

3.2.1 Membranas MOF-TFC

3.2.1.1 SEM

A continuación, en la Figura 18 y Figura 19, aparecen imágenes SEM de las membranas MOF-TFC de HKUST-1 y ZIF-93, antes y después de aplicar la polimerización interfacial (IP) para sintetizar la capa selectiva de poliamida. En las imágenes tomadas tras la síntesis del MOF y antes de la IP, en el HKUST-1 se observa una capa de cristales relativamente homogénea mientras que en el ZIF-93 se observa más dispersión del MOF con zonas sin él. Tras la IP se observa el crecimiento de una capa de poliamida muy fina para el HKUST-1 y más manifiesta en el ZIF-93 donde presenta el característico aspecto lobular de la poliamida. En ambos casos parece cubrir el MOF.

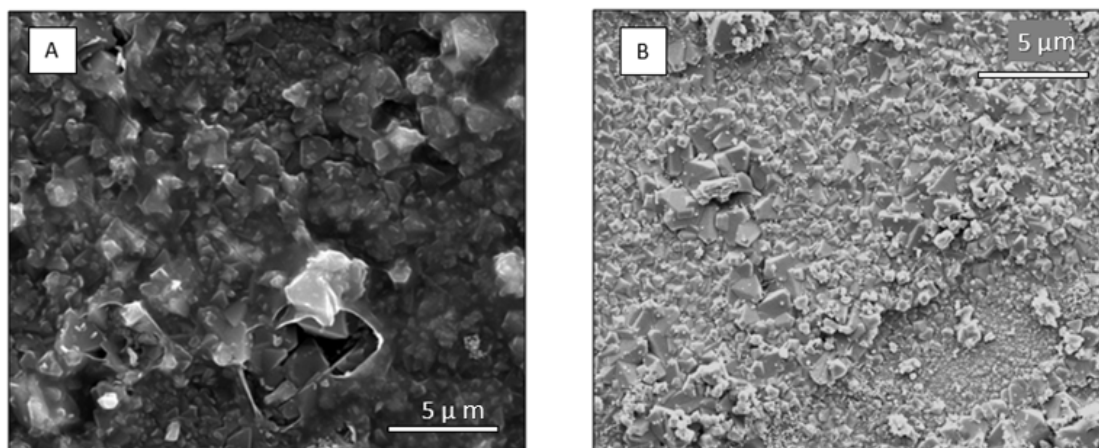


Figura 18. Imágenes SEM HKUST-1 MOF-TFC para: A) con IP y B) sin IP.

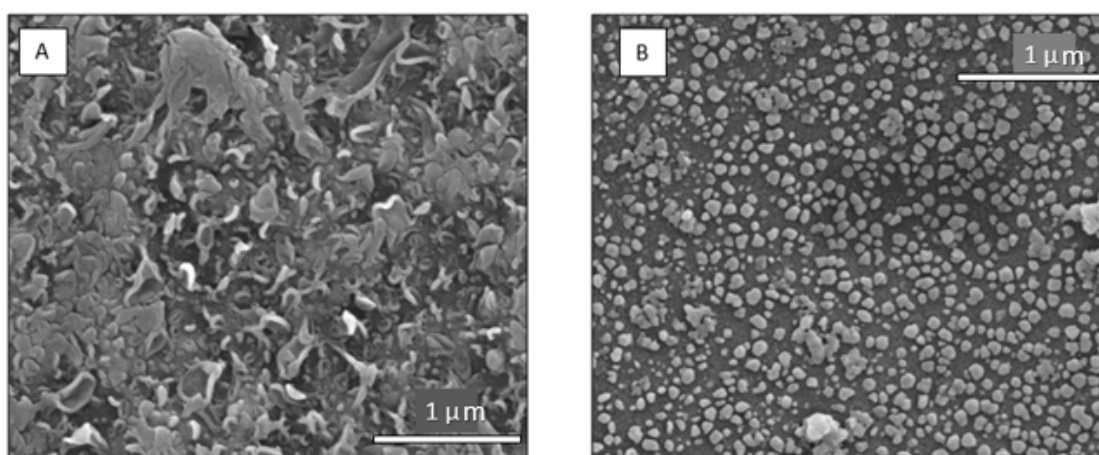


Figura 19. Imágenes SEM ZIF-93 MOF-TFC para: A) con IP y B) sin IP.

Por otro lado, en la *Figura 20*, se muestran imágenes SEM del corte transversal de las membranas de síntesis interfacial; donde se pueden ver las diferentes capas que conforman la estructura de la membrana. En ambos casos es difícil distinguir el MOF de la poliamida, pero se puede estimar un espesor conjunto de las dos capas de 1,2-1,5 µm para el HKUST-1-TFC y menos distinguible por debajo de 500 nm para el ZIF-93-TFC.

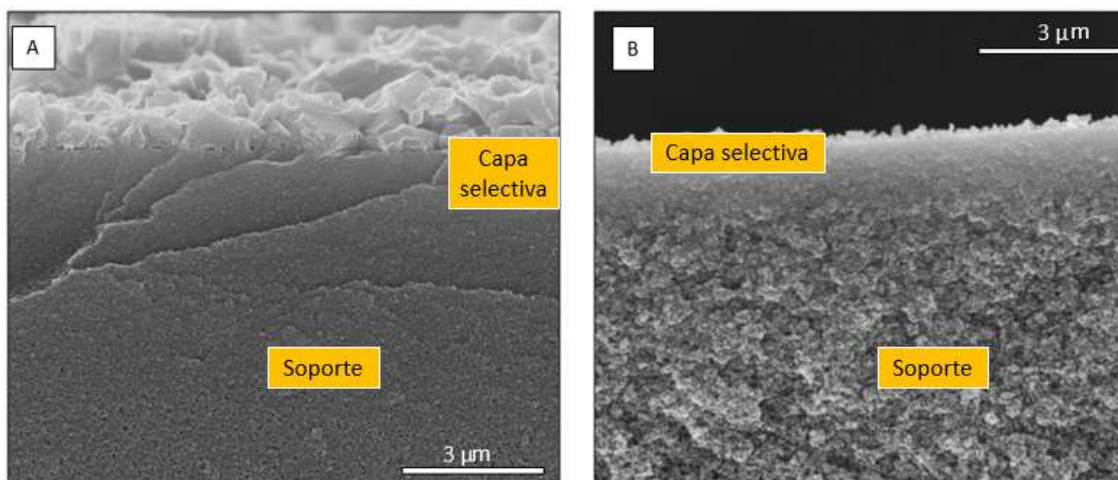


Figura 20. Imágenes SEM de corte transversal de membranas doble capa MOF-TFC para: A) HKUST-1 y B) ZIF-93.

Además, en estas membranas al ser novedosas, se ha llevado a cabo un análisis mediante EDX, para conocer la composición química elemental en porcentaje en peso y atómico de ambas membranas sintetizadas. A continuación, en las *Figura 21* y *Figura 22* se pueden observar los espectros analizados para las membranas de HKUST-1 y ZIF-93 respectivamente; y en la *Tabla 3* los porcentajes en peso y atómico de cada una:

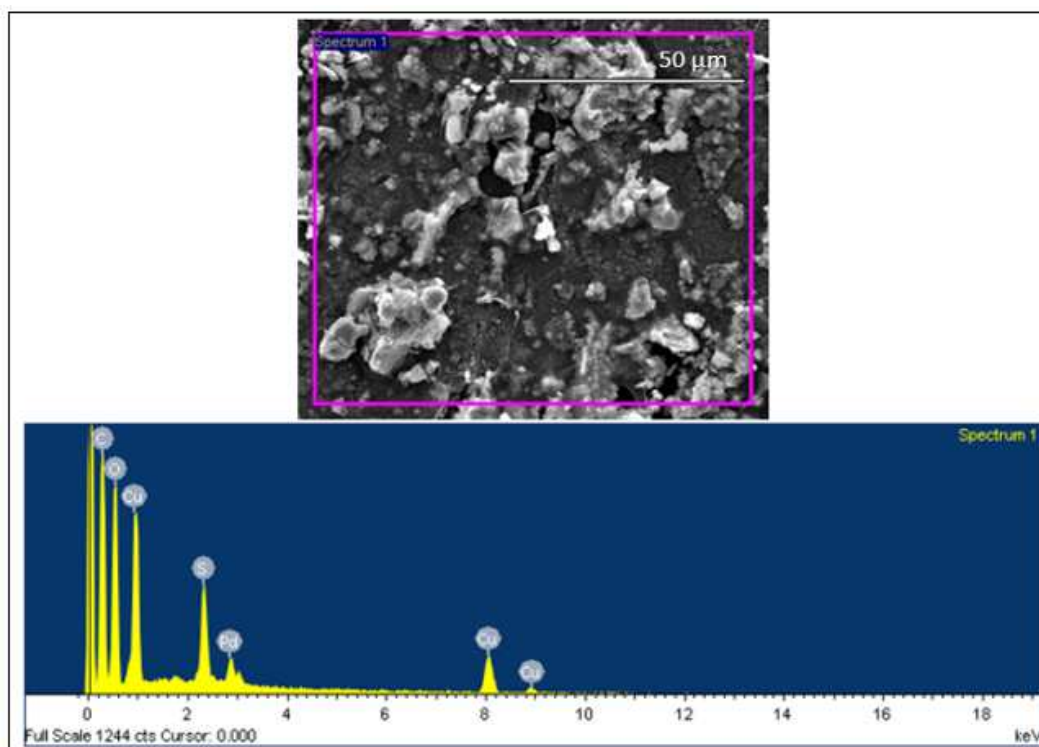


Figura 21. Espectro de HKUST-1 para EDX.

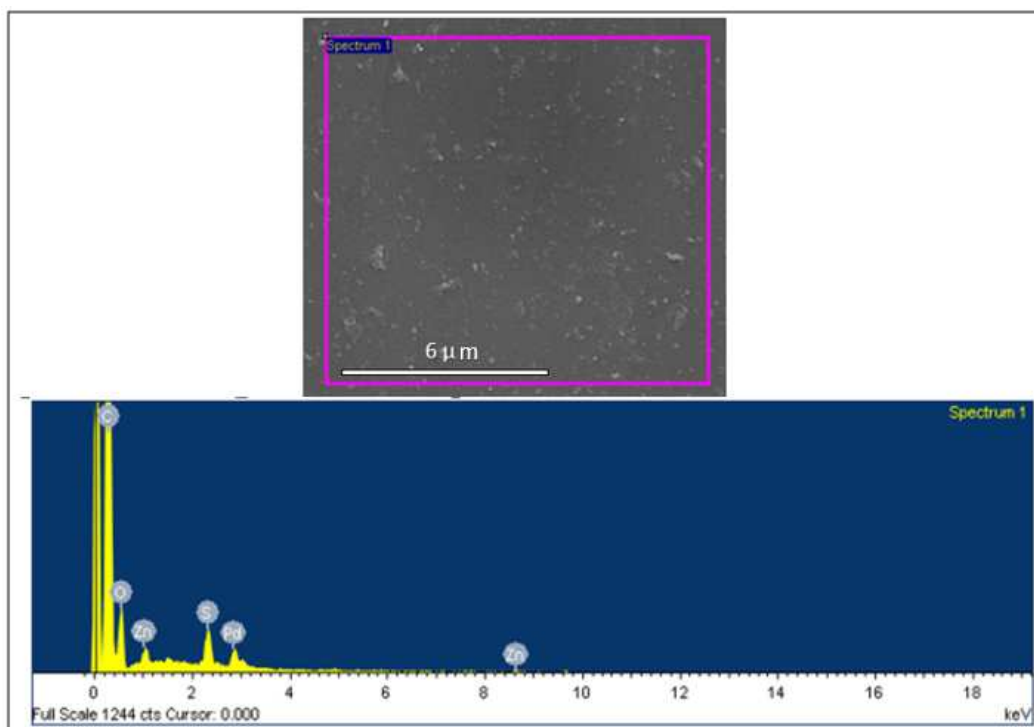


Figura 22. Espectro ZIF-93 para EDX.

Tabla 3. Datos de composición en %peso y %atómico obtenidos en EDX

MEMBRANA	Composición	C	O	S	Zn	Pd
ZIF-93 IS	% peso	76,89	17,20	1,71	1,34	2,86
	% atómico	84,48	14,19	0,71	0,27	0,35
Membrana	Composición	C	O	S	Cu	Pd
HKUST-1 IS	% peso	44,75	28,05	4,20	19,44	3,56
	% atómico	62,63	29,47	2,20	5,14	0,56

3.2.1.2 XRD

Para comprobar que los MOFs deseados han sido incorporados, se caracterizaron las membranas de doble capa MOF-TFC mediante XRD (Figura 23).

A continuación, se pueden observar los difractogramas de estas membranas para HKUST-1 (Figura 23-A) y ZIF-93 (Figura 23-B), antes de realizar la IP, junto con el difractograma del MOF simulado correspondiente a cada caso y con el difractograma del soporte de P84. En el caso de la membrana con HKUST-1 se puede observar la posible presencia de este MOF debido a la existencia de ciertos picos del MOF. Sin embargo, en la membrana de ZIF-93 parece más difícil corroborar la presencia de éste.

Esto puede estar de acuerdo con lo observado por SEM donde la capa de HKUST-1 era de mayor espesor que la de ZIF-93.

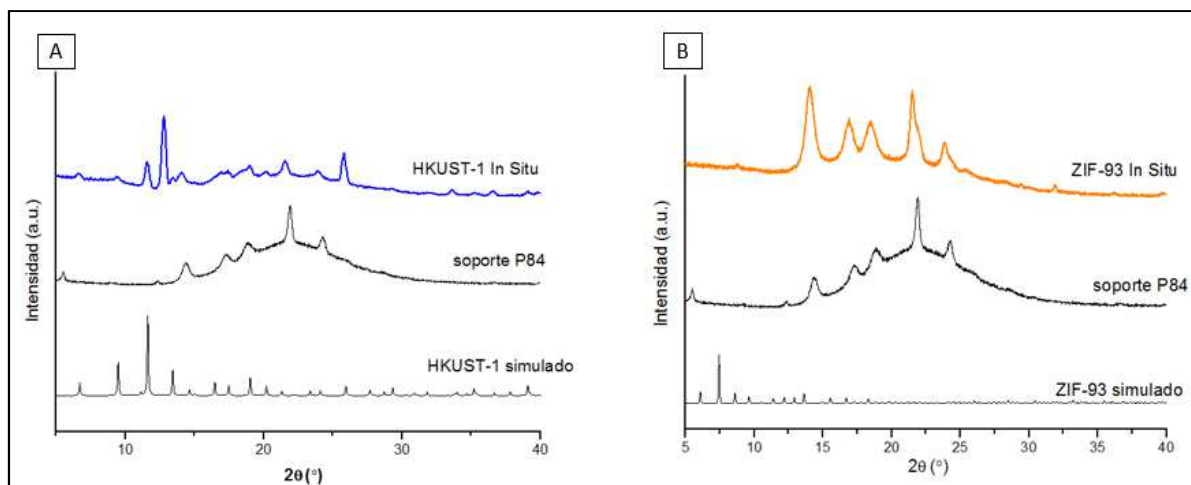


Figura 23. XRD de las membranas MOF-TFC junto con el difractograma simulado de cada MOF y el de soporte P84: A) HKUST-1, B) ZIF-93.

3.2.1.3 FTIR

La técnica de FTIR permite comprobar la composición de las membranas sintetizadas con los diferentes MOFs. En la Figura 24 aparecen los diagramas de las membranas junto a los correspondientes al MOF y la TFC.

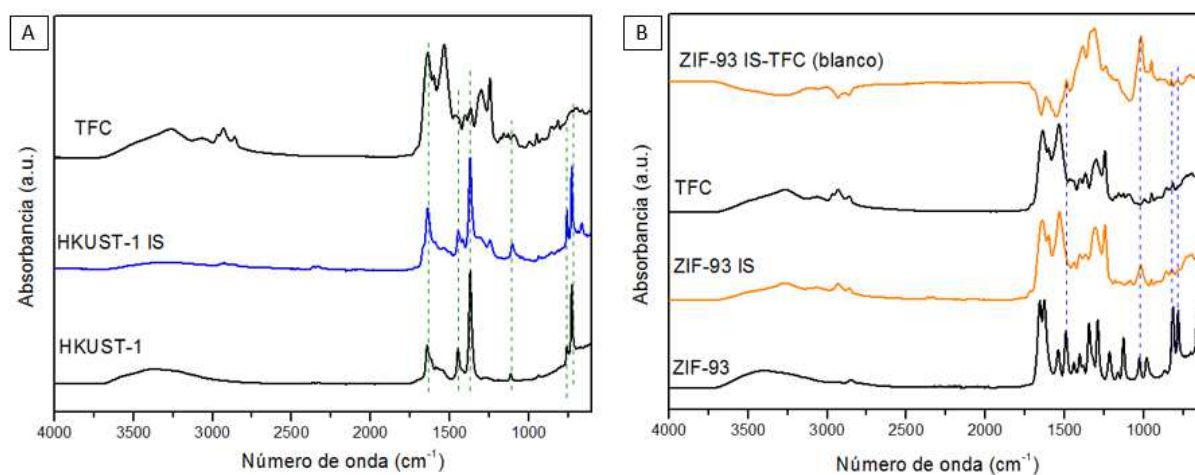


Figura 24. FTIR-ATR de las membranas MOF-TFC: A) HKUST-1, B) ZIF-93.

Para el caso de HKUST-1, se puede apreciar en la Figura 24-A la coincidencia de los picos de la membrana MOF-TFC de HKUST-1 IS con los de MOF, indicándonos la presencia de éste, acorde con lo obtenido en el XRD y SEM.

Para las membranas con ZIF-93 (*Figura 24-B*) se reflejan dos diagramas; en uno de ellos empleando la TFC como blanco, para ver con mayor claridad los picos correspondientes al diagrama del MOF y ver que ha quedado añadido en la membrana MOF-TFC, ya que se observa la coincidencia en algunos picos.

3.2.2 Membranas TFN

3.2.2.1 SEM

A continuación, en la *Figura 25*, se muestran imágenes SEM de las membranas TFN de HKUST-1 (*Figura 25-A*) y ZIF-93 (*Figura 25-B*) en las que se puede observar la presencia de algún cristal de MOF (en el caso del HKUST-1 se pueden apreciar aglomerados, indicativo de que la dispersión de este MOF no es tan buena como en el caso del ZIF-93), y las formas lobulares típicas de la poliamida.

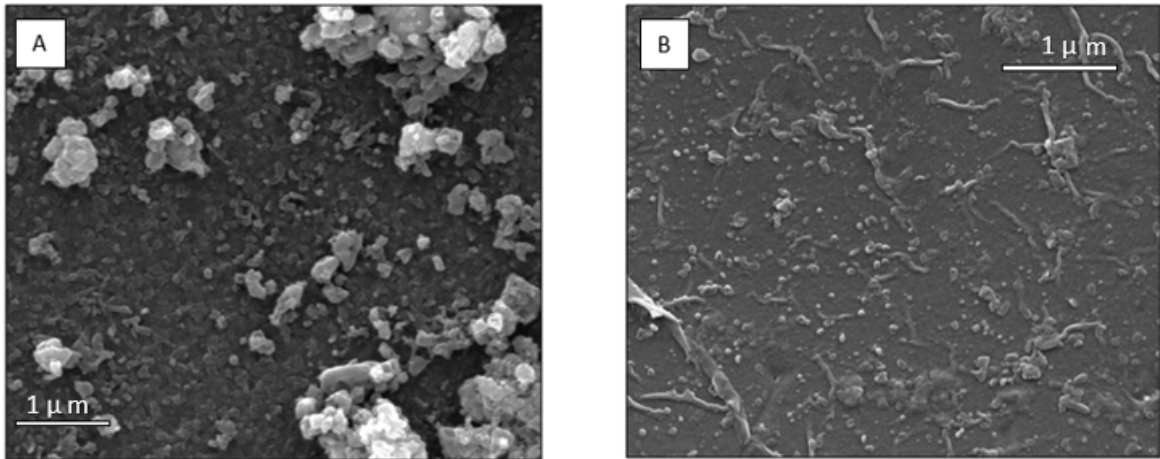


Figura 25. Imágenes SEM de membranas TFN para: A) HKUST-1 y B) ZIF-93.

3.2.2.2 FTIR

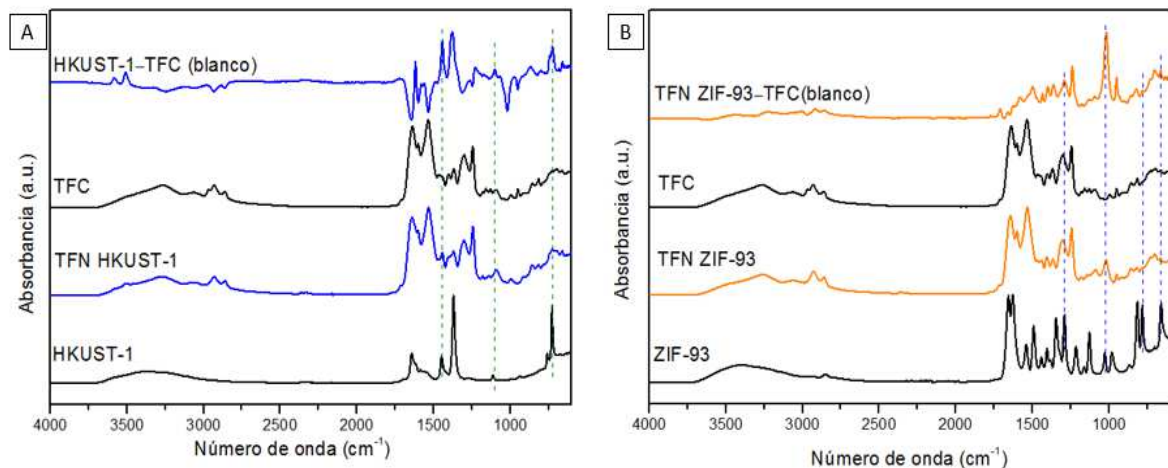


Figura 26. FTIR-ATR de las membranas TFN-MOF: A) HKUST-1, B) ZIF-93.

En el análisis FTIR al igual que en el caso anterior, para ambos tipos de membranas se han reflejado dos diagramas: tomando en uno de ellos la TFC como blanco para distinguir con mayor claridad los picos correspondientes al MOF debido a que los diagramas con blanco usual coinciden prácticamente con el diagrama de la TFC y no se percibe la presencia de MOF en las membranas TFN. En los diagramas con TFC como blanco, puede llegar a observarse la presencia de picos característicos de los MOFs, lo que podría indicar su presencia.

3.2.3 Ángulo de Contacto

Los ángulos de contacto medidos (*Tabla 4*) siguen la tendencia marcada de acuerdo con los MOFs añadidos [51, 52]. Ambos MOFs, al ser hidrofílicos, dan como resultado un ángulo más bajo a las membranas que los contienen en comparación a las TFC. El HKUST-1 al ser el MOF más hidrofílico es el que obtiene el menor ángulo. Las membranas TFN que exponen ciertos cristales de MOF en la superficie así mismo, muestran un carácter más hidrofílico.

Tabla 4. Ángulos de contacto obtenidos en las membranas TFC, TFN y MOF-TFC.

Membrana	Ángulo de contacto
TFC	78 ± 1
ZIF-93 TFN	64 ± 4
ZIF-93 IN SITU	71 ± 3
HKUST TFN	51 ± 3
HKUST IN SITU	55 ± 3

3.3 Resultados de Nanofiltración

Como punto de partida, se realizaron en primer lugar los experimentos de nanofiltración con la disolución de Diclofenaco + H₂O tanto con las membranas TFN como con las MOF-TFC, debido a que este medicamento posee el mayor peso molecular (PM = 296 g/mol), para de esta forma, escoger el tipo de síntesis y el MOF a incorporar a las membranas en los siguientes experimentos, y descartar aquellas membranas en las que se obtengan resultados menos prometedores.

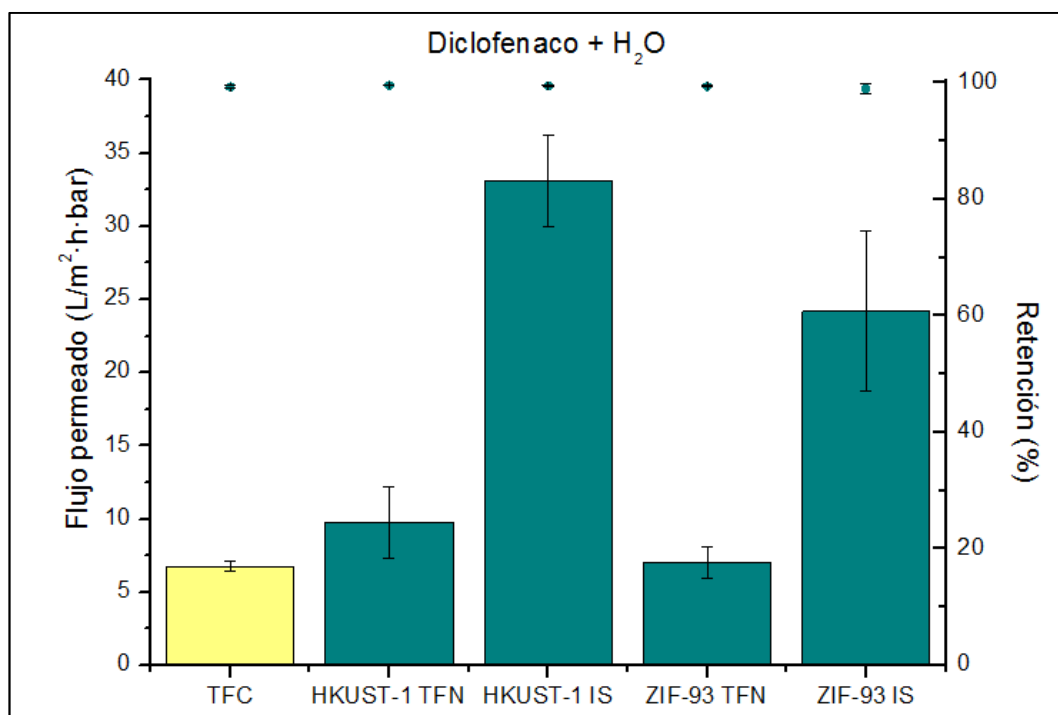
Finalmente, una vez realizados todos los experimentos en el módulo de nanofiltración en discontinuo, se optará por uno de los MOFs incorporado mediante una de las dos técnicas de síntesis en estudio para comprobar su resistencia mientras está en funcionamiento durante tres ciclos de nanofiltración. Esto se reflejará en el apartado siguiente (3.4).

Los resultados de flujo y retención que se presentan corresponden al promedio de los valores obtenidos con tres membranas.

Además, para cada lote de experimentos también se sintetizaron membranas TFC convencionales para comprobar el efecto que tiene sobre el rendimiento de las membranas la incorporación de los MOFs.

3.3.1 Disolución de Alimentación 1: Diclofenaco + H₂O

En la *Figura 27* y en la *Tabla 5* se reflejan los resultados obtenidos en los experimentos de nanofiltración usando diclofenaco como disolución de alimentación para los diferentes tipos de membranas sintetizadas: TFC convencionales, membranas TFN de ZIF-93 y HKUST-1 y membranas de doble capa de ZIF-93 y HKUST-1.



*Figura 27. Valores de flujo obtenidos en membranas TFC, TFN y MOF-TFC (in situ).
Disolución de Alimentación: Diclofenaco + Agua.*

Se puede observar que todos los valores de retención son muy elevados para ambos MOFs y ambas técnicas de síntesis, de modo que el criterio de selección se sigue de acuerdo con los resultados de flujo de permeado obtenidos.

Tabla 5. Valores obtenidos en membranas TFC, TFN y MOF-TFC (in situ).

Disolución de Alimentación: Diclofenaco + Agua.

Membrana	Retención (%)	Permeación (L/m²·h·bar)
TFC	99,59 ± 0,39	6,75 ± 0,35
ZIF-93 TFN	99,67 ± 0,23	7,05 ± 1,06
ZIF-93 IN SITU	98,74 ± 0,90	24,20 ± 5,44
HKUST TFN	99,55 ± 0,11	9,75 ± 2,47
HKUST IN SITU	99,59 ± 0,21	33,10 ± 3,10

Para ambos MOFs y ambas técnicas de síntesis se consiguen mejorar los valores de las TFC convencionales gracias a la porosidad de estos materiales y a su carácter hidrofílico. Se puede observar que destacan los resultados correspondientes a la síntesis MOF-TFC para ambos MOFs (hay más cantidad de material y está mejor distribuido que en las TFNs), por lo que se escoge este tipo de membranas para la realización de los demás experimentos.

3.3.2 Disolución de Alimentación 2: Naproxeno + H₂O

Los siguientes experimentos de nanofiltración se realizaron en las mismas condiciones que los anteriores, pero en este caso usando como alimentación una disolución acuosa de naproxeno. En la Figura 28 y en la Tabla 6 se reflejan los valores de flujo y retención de las membranas MOF-TFC con ZIF-93 y HKUST-1.

Nuevamente, las membranas que cuentan con un MOF incorporado logran mejorar el rendimiento de las TFC.

Tabla 6. Valores obtenidos de retención en membranas TFC y MOF-TFC (in situ).
 Disolución de Alimentación: Naproxeno + Agua.

Membrana	Retención (%)	Permeación (L/m ² ·h·bar)
TFC	99,30 ± 0,30	4,25 ± 0,25
ZIF-93 IN SITU	99,30 ± 0,18	10,53 ± 1,62
HKUST IN SITU	98,24 ± 0,70	24,86 ± 7,41

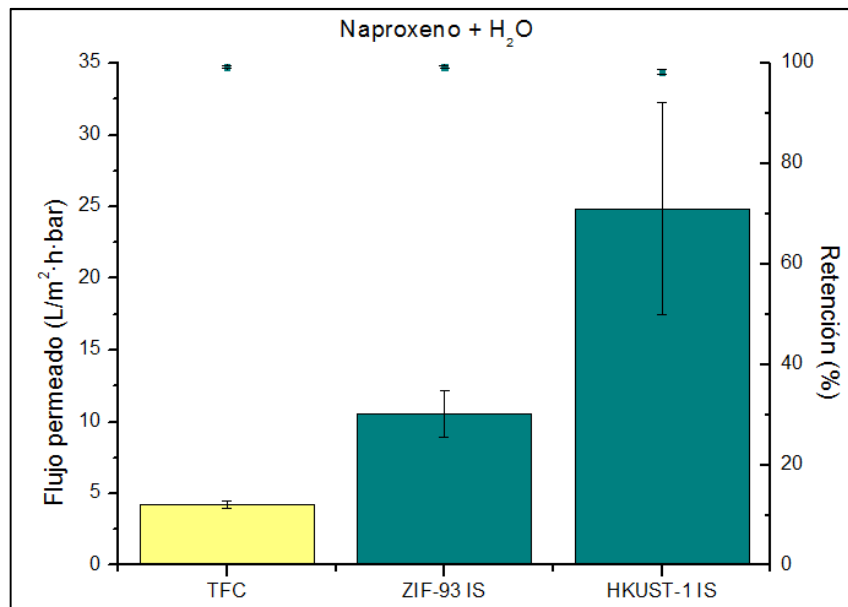


Figura 28. Valores de flujo obtenidos en membranas TFC y MOF-TFC (in situ).
 Disolución de Alimentación: Naproxeno + Agua.

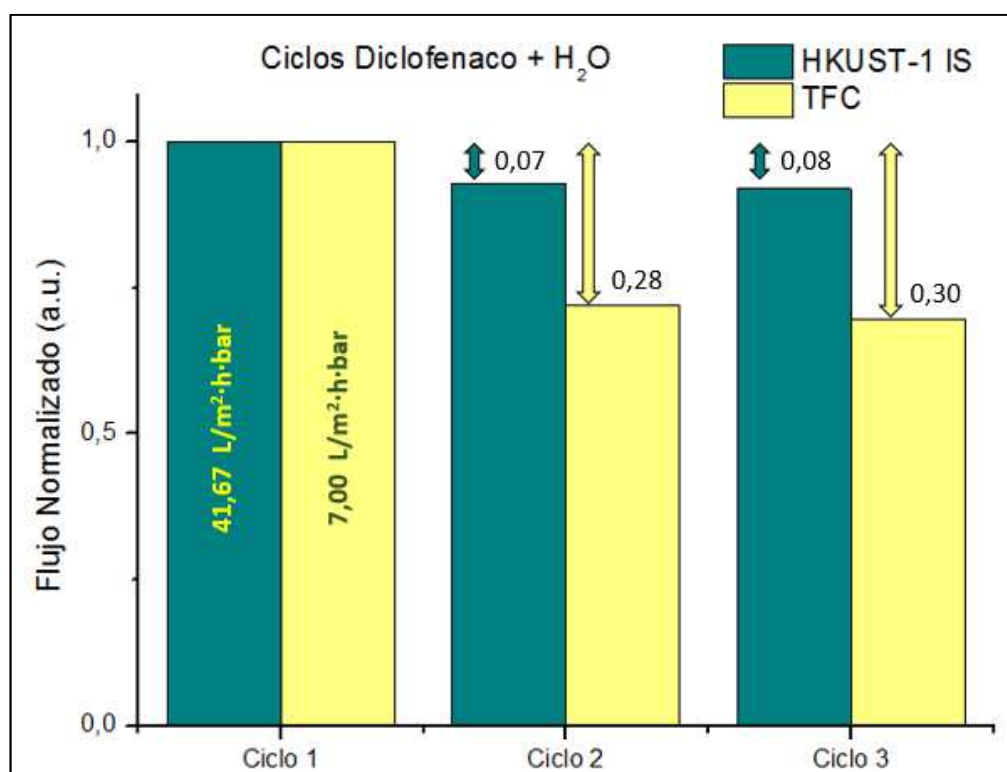
Se puede observar, que la retención de las membranas con HKUST-1 es ligeramente inferior que para las TFC y las membranas con ZIF-93 puesto que como se puede observar en la *Tabla 2*, el tamaño de poro de este MOF es mayor que el tamaño de poro del ZIF-93 y puede dejar pasar el naproxeno con mayor facilidad. Sin embargo, este dato se ve compensado por la gran mejoría de flujo que se obtiene con las membranas in situ de HKUST-1 respecto a las otras dos clases de membranas.

Es por eso por lo que los experimentos de ciclos de nanofiltración se llevarán a cabo con membranas de HKUST-1 fabricadas por síntesis interfacial con doble capa MOF-TFC.

3.4 Resultados de durabilidad en ciclos de Nanofiltración

Para llevar a cabo estos experimentos, se escogió la disolución de Alimentación 1: Diclofenaco + H₂O en condiciones de 10 bares de presión para intentar prolongar los experimentos de nanofiltración durante más tiempo, puesto que se llevaron a cabo en un sistema de nanofiltración en discontinuo y por lo tanto con un volumen finito.

En las *Figura 29* se pueden observar los flujos obtenidos, en los ensayos realizados con las membranas TFC y MOF-TFC con HKUST-1, con el fin de observar cómo le afecta a cada tipo de membrana estar sometida a varios ciclos de nanofiltración. En la *Tabla 7*, se reflejan igual que en los casos anteriores, el porcentaje de retención correspondiente.



*Figura 29. Ciclos de nanofiltración en membranas TFC y HKUST-1 IS.
Disolución de Alimentación: Diclofenaco + Agua.*

Tabla 7. Valores obtenidos de retención en membranas TFC y HKUST-1 IS.

Disolución de Alimentación: Diclofenaco+ Agua.

Membrana	Retención (%)
TFC (c1)	96,77 ± 2,17
TFC (c2)	96,87 ± 2,19
TFC (c3)	96,35 ± 1,60
HKUST IS (c1)	97,60 ± 0,70
HKUST IS (c2)	97,50 ± 0,90
HKUST IS (c3)	96,60 ± 0,40

Como se puede observar, la disminución de flujo debido principalmente al fouling producido por la adsorción de diclofenaco sobre la superficie de la membrana, es menor para las membranas de HKUST-1 IS que para las TFCs. El fouling, se produce a través de complejas interacciones entre la superficie de la membrana y el soluto disuelto en la alimentación. Dos de los factores que entran en juego en dichas interacciones son el carácter hidrofóbico/hidrofílico que poseen tanto la membrana [53] como el soluto y las interacciones electrostáticas que pueden darse entre ellos.

Atendiendo a la hidrofobicidad, las membranas hidrofóbicas son más propensas al fouling. Si se observa la *Tabla 4*, se puede ver como la introducción del HKUST-1 hace que disminuya el ángulo de contacto, indicativo de que la membrana se vuelve más hidrofílica y por lo tanto explicaría la menor disminución de flujo en dichas membranas.

Por otro lado, atendiendo a las interacciones electrostáticas, el diclofenaco es una molécula cargada negativamente a pH = 8 (que es el pH de trabajo [54]). El potencial zeta de una membrana de poliamida MPD-TMC a este pH es de -30,5 mV [55], y el del HKUST-1 de -7 mV [56], lo que indica que el HKUST-1 aumenta la carga negativa de la superficie de la membrana haciendo que la repulsión entre el diclofenaco y la misma sea mayor y por lo tanto, el diclofenaco tienda menos a adsorberse sobre la superficie de esta.

3.5 Resumen de datos HKUST-1

Se muestra un resumen de todos los datos recogidos de las membranas con el MOF HKUST-1 comparados con los datos de las TFC convencionales en la *Figura 30* y en la *Tabla 8*.

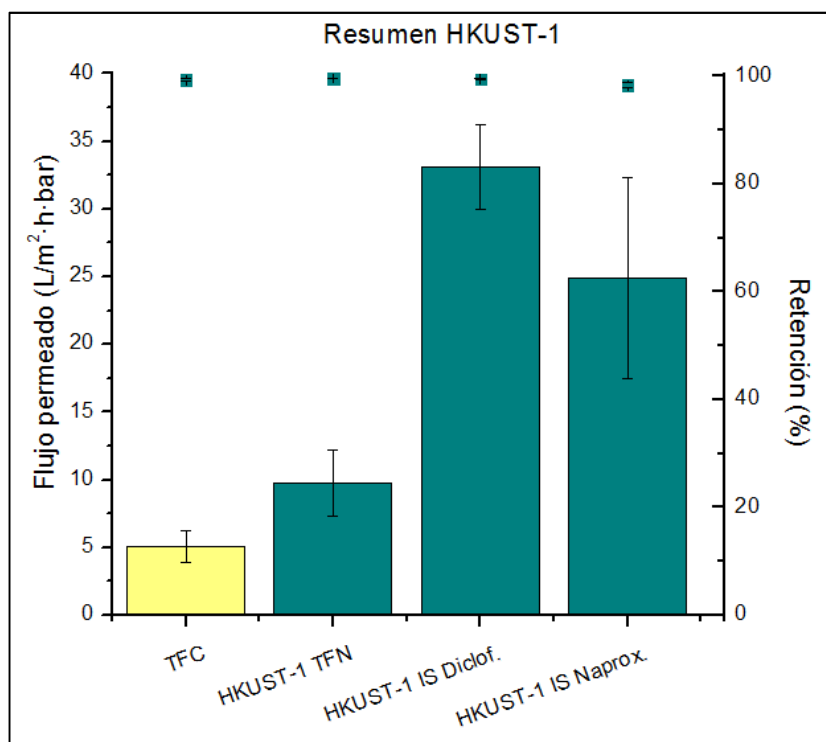


Figura 30. Valores de flujo obtenidos en membranas TFC y HKUST-1.

Tabla 8. Valores obtenidos de retención en membranas TFC y HKUST-1.

Membrana	Retención (%)	Permeación (L/m ² ·h·bar)
TFC	99,47 ± 0,37	5,04 ± 1,18
HKUST TFN	99,55 ± 0,11	9,75 ± 2,47
HKUST IS DICLOFENACO	99,60 ± 0,21	33,10 ± 3,10
HKUST IS NAPROXENO	98,24 ± 0,70	24,86 ± 7,41

Se puede observar la gran mejoría de rendimiento que ofrece la síntesis interfacial respecto a las membranas TFN para este mismo MOF, aumentando de forma considerable el flujo sin comprometer su capacidad para retener el microcontaminante.

Por otro lado, se aprecia que en la nanofiltración de naproxeno el flujo obtenido es menor que en la de diclofenaco, lo que podría ser indicativo de que este soluto provoca algo de fouling en su paso a través de la membrana. Una de las herramientas para evaluar el fouling es a través de los parámetros de solubilidad de Hansen [57]. Estos parámetros son los siguientes:

- δ_D : Relacionado con las interacciones de London o dispersión
- δ_p : Hace relación con las interacciones polares.
- δ_h : Relacionado con las interacciones por puente de hidrógeno

El valor del ratio entre la poliamida y cada soluto (*Ecuación 4*) proporciona un indicativo de la afinidad mutua que existe entre ellos, correspondiendo el menor ratio a los más afines.

$$Ra = \sqrt{4 * (\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2} \quad (\text{Ecuación 4})$$

En este caso, como se observa en la *Tabla 9*, al ratio entre Naproxeno y poliamida, lo que concordaría con la disminución de flujo observada.

Tabla 9. Parámetros de solubilidad de Hansen: Diclofenaco, Naproxeno [58] y Poliamida [59].

	$\delta_D(MPa^{0.5})$	$\delta_p(MPa^{0.5})$	$\delta_h(MPa^{0.5})$	$Ra(MPa^{0.5})$
DICLOFENACO	16,27	18,05	13,48	9,00
NAPROXENO	17,35	12,14	9,86	2,36
POLIAMIDA	18,00	11,90	7,90	0,00

Atendiendo a la bibliografía, encontramos numerosos estudios sobre la aplicación de nanofiltración para la eliminación de microcontaminantes, aunque utilizando como soporte polimérico otro tipo de polímero o membranas comerciales para nanofiltración. Por ejemplo, Dong y cols. [60], sintetizaron TFNs de polisulfona utilizando como filler zeolitas y obteniendo un flujo de 2 L/m².h.bar y un rechazo de ≈90%; Vergili [54], estudió la aplicación de la membrana comercial FM NP010 para la eliminación de Diclofenaco, Ibuprofeno y Carbamazepina con la que obtuvo un rechazo del 88% de Diclofenaco con un flujo de 7 L/m².h.bar. Utilizando MOFs como fillers, Basu y cols.

[61], incorporaron sobre un soporte de polisulfona ZIF-8, utilizando el método layer-by-layer, para la nanofiltración de paracetamol consiguiendo un rechazo del 55% y un flujo de 4 L/m²·h·bar.

4 Conclusiones

En base a los resultados obtenidos tras realizar los diferentes experimentos, se podrían extraer las siguientes conclusiones:

- Se ha podido verificar, gracias a las técnicas de caracterización empleadas, la incorporación de los MOFs a las membranas y su influencia en las propiedades de éstas.
- Al igual que en estudios anteriores, la introducción de los MOFs mejora el rendimiento de las membranas respecto a las TFC convencionales.
- Las membranas de “doble capa MOF-TFC” donde se llevaba a cabo la síntesis del MOF por un proceso de síntesis interfacial han ofrecido mejores resultados que la síntesis de membranas TFN para ambos MOFs estudiados: ZIF-93 y HKUST-1.
- Por otro lado, el MOF HKUST-1 da mejores resultados en ambas técnicas de síntesis respecto al ZIF-93, llegando a multiplicar por seis el flujo obtenido en las membranas de “doble capa MOF-TFC” en comparación a las membranas TFC convencionales. Los resultados están relacionados con la porosidad del MOF, su hidrofiliicidad y la integridad de la capa sintetizada. Además de los fármacos utilizados, con el que mejores resultados se obtienen es con el diclofenaco.
- En los ciclos de nanofiltración se han realizado experimentos de resistencia de las membranas TFC y MOF-TFC con HKUST-1 y se ha podido comprobar como la introducción del HKUST-1 mejora las propiedades anti-fouling de las mismas.
- Las membranas sintetizadas pueden llegar a utilizarse para la eliminación de microcontaminantes.

Finalmente, indicar que los caminos a seguir en posibles trabajos en un futuro será llevar a cabo experimentos con otros microcontaminantes (cafeína, ibuprofeno..., etc.) y probar a realizar ensayos de nanofiltración con disoluciones que contengan dos o más microcontaminantes. Por otro lado, trasladar el estudio de resistencia al funcionamiento de las membranas a una instalación de nanofiltración en continuo.

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] B. F. d. Silva, A. Jelic, R. López-Serna, A. A. Mozeto, M. Petrovic, and D. Barceló, "Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro river basin, Spain", *Chemosphere*, vol. 85, pp. 1331-1339, 2011.
- [4] M. Petrović, S. Gonzalez, and D. Barceló, "Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 22, pp. 685-696, 2003.
- [5] F. K. D. Weston Aa Fau - Caminada, and C. D, "- Ecotoxicology of human pharmaceuticals", *Aquat Toxicol*, vol. 76, pp. 122-59, 2006.
- [6] N. Bolong, A. F. Ismail, M. R. Salim, and T. Matsuura, "A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal", *Desalination*, vol. 239, pp. 229-246, 2009.
- [7] C. Afonso-Olivares, Z. Sosa-Ferrera, and J. J. Santana-Rodríguez, "Occurrence and environmental impact of pharmaceutical residues from conventional and natural wastewater treatment plants in Gran Canaria (Spain)", *Science of The Total Environment*, vol. 599-600, pp. 934-943, 2017.
- [8] R. López-Serna, M. Petrović, and D. Barceló, "Occurrence and distribution of multi-class pharmaceuticals and their active metabolites and transformation products in the Ebro River basin (NE Spain)", *Science of The Total Environment*, vol. 440, pp. 280-289, 2012.
- [9] P. Bernardo, E. Drioli, and G. Golemme, "Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, pp. 4638-4663, 2009.
- [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] N. Hilal, H. Al-Zoubi, N. A. Darwish, A. W. Mohamma, and M. Abu Arabi, "A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy", *Desalination*, vol. 170, pp. 281-308, 2004.
- [13] R. Liikanen, J. Yli-Kuivila, and R. Laukkanen, "Efficiency of various chemical cleanings for nanofiltration membrane fouled by conventionally-treated surface water", *Journal of Membrane Science*, vol. 195, pp. 265-276, 2002.
- [14] X. Wei, Z. Wang, F. Fan, J. Wang, and S. Wang, "Advanced treatment of a complex pharmaceutical wastewater by nanofiltration: Membrane foulant identification and cleaning", *Desalination*, vol. 251, pp. 167-175, 2010.
- [15] M. D. Afonso and R. B. Yañez, "Nanofiltration of wastewater from the fishmeal industry", *Desalination*, vol. 139, p. 429, 2001.
- [16] A. W. Mohammad, Y. H. Teow, W. L. Ang, Y. T. Chung, D. L. Oatley-Radcliffe, and N. Hilal, "Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects", *Desalination*, vol. 356, pp. 226-254, 2015.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] S. Sorribas, A. Kudasheva, E. Almendro, B. Zornoza, Ó. de la Iglesia, C. Téllez, and J. Coronas, "Pervaporation and membrane reactor performance of polyimide based mixed matrix membranes containing MOF HKUST-1", *Chemical Engineering Science*, vol. 124, pp. 37-44, 2015.
- [20] A. F. Ismail, M. Padaki, N. Hilal, T. Matsuura, and W. J. Lau, "Thin film composite membrane — Recent development and future potential", *Desalination*, vol. 356, pp. 140-148, 2015.
- [21] 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.
- [22] M. H. Yap, K. L. Fow, and G. Z. Chen, "Synthesis and applications of MOF-derived porous nanostructures", *Green Energy & Environment*, vol. 2, pp. 218-245, 2017.
- [23] H.-C. Zhou, J. R. Long, and O. M. Yaghi, "Introduction to Metal–Organic Frameworks", *Chemical Reviews*, vol. 112, pp. 673-674, 2012.
- [24] 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.

- [25] D. Farrusseng, S. Aguado, and C. Pinel, "Metal–Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, pp. 7502-7513, 2009.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, M. Vallet-Regí, M. Sebban, 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.
- [35] 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.
- [36] C. H. Hendon and A. Walsh, "Chemical principles underpinning the performance of the metal-organic framework HKUST-1", *Chemical Science*, vol. 6, pp. 3674-3683, 2015.

- [37] S. Bordiga, L. Regli, F. Bonino, E. Groppo, C. Lamberti, B. Xiao, P. S. Wheatley, R. E. Morris, and A. Zecchina, "Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, pp. 2676-2685, 2007.
- [38] C. Mottillo and T. Friščić, "Advances in Solid-State Transformations of Coordination Bonds: From the Ball Mill to the Aging Chamber", *Molecules*, vol. 22, p. 144, 2017.
- [39] 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.
- [40] G. Ferey, "Hybrid porous solids: past, present, future", *Chemical Society Reviews*, vol. 37, pp. 191-214, 2008.
- [41] 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.
- [42] J. E. Mondloch, O. Karagiari, O. K. Farha, and J. T. Hupp, "Activation of metal-organic framework materials", *CrystEngComm*, vol. 15, pp. 9258-9264, 2013.
- [43] X. Liu, Y. Li, Y. Ban, Y. Peng, H. Jin, H. Bux, L. Xu, J. Caro, and W. Yang, "Improvement of hydrothermal stability of zeolitic imidazolate frameworks", *Chemical Communications*, vol. 49, pp. 9140-9142, 2013.
- [44] L. H. Wee, M. R. Lohe, N. Janssens, S. Kaskel, and J. A. Martens, "Fine tuning of the metal-organic framework Cu₃(BTC)₂ HKUST-1 crystal size in the 100 nm to 5 micron range", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 13742-13746, 2012.
- [45] 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.
- [46] C. F. Brayton, "Dimethyl sulfoxide (DMSO): a review", *The Cornell veterinarian*, vol. 76, pp. 61-90, 1986.
- [47] B. P. Biswal, T. Panda, and R. Banerjee, *Chem. Commun*, vol. 48, p. 1168, 2012.
- [48] A. A. Yakovenko, J. H. Reibenspies, N. Bhuvanesh, and H.-C. Zhou, "Generation and applications of structure envelopes for porous metal-organic frameworks", *Journal of Applied Crystallography*, vol. 46, pp. 346-353, 2013.
- [49] K.-S. Lin, A. K. Adhikari, C.-N. Ku, C.-L. Chiang, and H. Kuo, "Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 13865-13871, 2012.

- [50] 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.
- [51] S. Bhattacharyya, R. Han, W.-G. Kim, Y. Chiang, K. C. Jayachandrababu, J. T. Hungerford, M. R. Dutzer, C. Ma, K. S. Walton, D. S. Sholl, and S. Nair, "Acid Gas Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks: Generalized Kinetic and Thermodynamic Characteristics", *Chemistry of Materials*, 2018.
- [52] S. Yang, F. Ye, Q. Lv, C. Zhang, S. Shen, and S. Zhao, "Incorporation of metal-organic framework HKUST-1 into porous polymer monolithic capillary columns to enhance the chromatographic separation of small molecules", *Journal of Chromatography A*, vol. 1360, pp. 143-149, 2014.
- [53] M. Rezakazemi, A. Dashti, H. Riasat Harami, N. Hajilari, and Inamuddin, "Fouling-resistant membranes for water reuse", *Environmental Chemistry Letters*, February 21 2018.
- [54] I. Vergili, "Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources", *Journal of Environmental Management*, vol. 127, pp. 177-187, 2013.
- [55] M. Liu, D. Wu, S. Yu, and C. Gao, "Influence of the polyacyl chloride structure on the reverse osmosis performance, surface properties and chlorine stability of the thin-film composite polyamide membranes", *Journal of Membrane Science*, vol. 326, pp. 205-214, 2009.
- [56] S. Lin, Z. Song, G. Che, A. Ren, P. Li, C. Liu, and J. Zhang, "Adsorption behavior of metal-organic frameworks for methylene blue from aqueous solution", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 193, pp. 27-34, 2014.
- [57] C. M. Hansen, "50 Years with solubility parameters—past and future", *Progress in Organic Coatings*, vol. 51, pp. 77-84, 2004.
- [58] B. Pilar, P. M. Angeles, and B. Jerome, "Partial-solubility Parameters of Naproxen and Sodium Diclofenac", *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, vol. 50, pp. 975-982, 1998.
- [59] C. Echaide-Gorriz, M. Navarro, C. Tellez, and J. Coronas, "Simultaneous use of MOFs MIL-101(Cr) and ZIF-11 in thin film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration", *Dalton Transactions*, vol. 46, pp. 6244-6252, 2017.
- [60] L.-x. Dong, X.-c. Huang, Z. Wang, Z. Yang, X.-m. Wang, and C. Y. Tang, "A thin-film nanocomposite nanofiltration membrane prepared on a support with in situ embedded zeolite nanoparticles", *Separation and Purification Technology*, vol. 166, pp. 230-239, 2016.
- [61] S. Basu and M. Balakrishnan, "Polyamide thin film composite membranes containing ZIF-8 for the separation of pharmaceutical compounds from aqueous streams", *Separation and Purification Technology*, vol. 179, pp. 118-125, 2017.

6 Anexos

6.1 Anexo 1: Listado de acrónimos utilizados en el trabajo

Tabla 1. Acrónimos empleados durante el TFM con significado en español y en inglés.

Acrónimo	Significado en español y en inglés
ATR	Reflejo Total Atenuado (<i>Attenuated Total Reflection</i>)
BTC	Benzeno-1,3,5 ácido tricarbóxico (<i>Benzene-1,3,5 tricarboxylic acid</i>)
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>).
FTIR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
HDA	Hexanodiamina (<i>Hexanodiamine</i>).
HKUST	Universidad de Ciencia y Tecnología de Hong Kong (<i>The Hong Kong University of Science and Technology</i>)
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia (<i>High performance liquid chromatography</i>)
INA	Instituto de Nanociencia de Aragón.
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>).

Acrónimo	Significado en español y en inglés.
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>).
TEA	Trietanol amina (<i>Triethanolamine</i>)
TFC	Membranas compuestas de película delgada (<i>Thin film composite</i>).
TFG	Trabajo Fin de Grado
TFM	Trabajo Fin de Máster
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: Lista de reactivos en las síntesis elaboradas

Tabla 2. Reactivos empleados para la elaboración de membranas durante el TFM.

LISTA DE REACTIVOS

MPD (m-fenilendiamina $C_6H_4(NH_2)_2$, 99% Sigma Aldrich)
TMC (tricloruro de 1,3,5-benzenotricarbonilo $C_9H_3Cl_3O$, 98% Sigma Aldrich)
Nitrato de zinc hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, reagent grade, Scharlau)
4-5-metilcarboxil imidazol ($C_5H_6N_2O$, 99% Sigma Aldrich)
Metanol (CH_3OH , 99,8% Sigma Aldrich)
Formato de sodio ($HCOONa$, 99% Sigma Aldrich)
Octanol ($C_8H_{18}O$, extra pure, Scharlau)
Hexano ($CH_3(CH_2)_4CH_3$, 95% Sigma-Aldrich)
Nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$, 98%, Alfa Aesar)
BTC (Benzeno-1,3,5 ácido tricarbóxico $C_6H_3(CO_2H)_3$, 98% Alfa Aesar)
DMSO (Dimetil sulfóxido, 99,8% synthesis grade, Scharlau)

6.3 Anexo 3: Elaboración casting del polímero y preparación de soportes P84

La preparación de disolución de casting parte de la poliimida comercial (Lenzing, P84), disolviendo 24 g de P84 en 76 g de DMSO bajo agitación a temperatura ambiente. Una vez preparada, se deja en reposo hasta que desaparecen las burbujas que se hayan podido crear.

El siguiente paso es llevar a cabo el casting del polímero mediante el “doctor blade” (Figura 1). El proceso consiste en colocar una lámina de polipropileno con un espesor de 160 μm sobre una placa de vidrio fijada a la superficie del equipo (Elcometer 4340 Automatic Film Applicator). Parte de la disolución de casting preparada se vierte en sentido transversal a lo largo de la lámina de polipropileno de forma homogénea y se hace pasar la cuchilla fijada a unas condiciones de 250 μm de espesor, a una velocidad de 0,04 m/s y una temperatura de 20 $^{\circ}\text{C}$. Inmediatamente después, el conjunto (placa de vidrio, lámina de polipropileno y disolución extendida) se sumerge en un baño denominado “baño de coagulación”, generalmente de agua destilada, durante 10 minutos donde tiene lugar la inversión de fases.



Figura 1. Proceso de Casting del soporte P84 mediante “doctor blade”: 1- Cuchilla 250 de μm que barre el largo de la placa de vidrio y distribuye la disolución, 2. Soporte de polipropileno sobre la placa de vidrio.

Una vez transcurridos los 10 minutos, la membrana se sumerge en otro baño de agua destilada a temperatura ambiente durante 1 hora.

A continuación, las membranas se someten a varios postratamientos:

- 2 baños de isopropanol (IPA, 99,5% Scharlab) de una hora cada uno, para eliminar el DMSO presente en los poros del soporte.
- Baño con una disolución de 120 g/L de hexanodiamina (HDA, 99,5%, Sigma Aldrich) en IPA durante 16 horas a temperatura ambiente. De esta forma, se lleva a cabo el entrecruzado (“cross-linking”) para hacer a las membranas estables a los disolventes orgánicos [1].
- Lavado con IPA 4 veces durante 1 hora cada lavado, para eliminar la 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.

Para terminar, las membranas se secan con papel y se guardan.

6.4 Anexo 4: Membranas TFC. Síntesis de la capa de poliamida mediante polimerización interfacial

La síntesis de la capa de poliamida se basa en la reacción entre la MPD y el TMC (Figura 2). Para ello se preparan:

- 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.

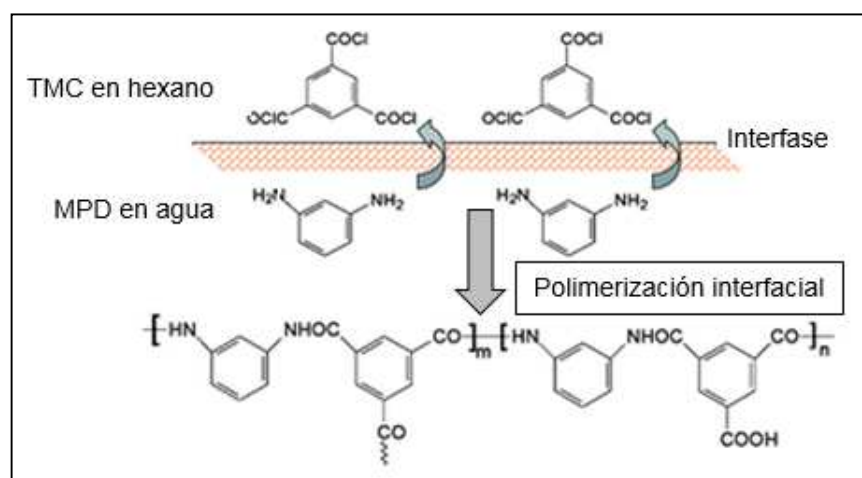


Figura 2. Esquema de la reacción entre la MPD y TMC en la polimerización interfacial.

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 este último para que quede bien adherida a la superficie. Para acabar de montar el conjunto (Figura 3), 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.

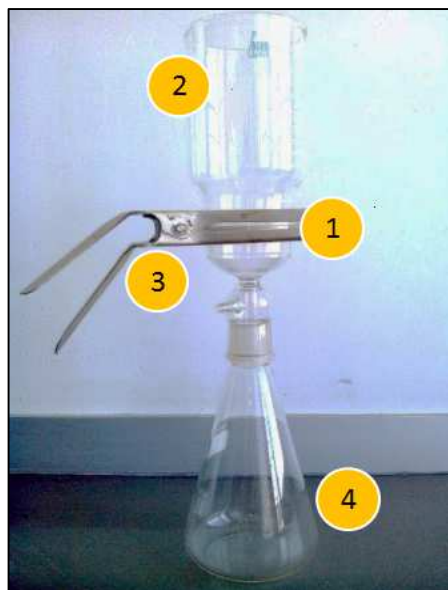


Figura 3. Equipo de filtración donde se realiza la IP: 1- Filtro poroso sobre el que se coloca la membrana, 2- Embudo, 3- Pinza, 4- Vidrio portafiltros.

Una vez que el sistema está asegurado y estable, 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 la disolución sobrante y se desmonta el conjunto retirando el embudo para limpiar suavemente la membrana y secarla con papel para eliminar los posibles restos de MPD. También se procede a limpiar y secar el embudo con papel y continuar con el ensayo.

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 por la pared del embudo 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 DMSO, durante 10 minutos como postratamiento para eliminar los posibles restos de reactivos sin reaccionar y mejorar el flujo. Después, el DMSO se desecha y la membrana se introduce en un baño de agua destilada y se guarda en una placa de Petri en la nevera hasta que se realice el experimento de nanofiltración.

6.5 Anexo 5: Preparación de la Fase Móvil para HPLC

Esta técnica de separación ofrece gran sensibilidad necesaria para las concentraciones empleadas en los experimentos y ofrece determinaciones de cantidades cuantitativas exactas. El objetivo de la cromatografía de líquidos es separar los distintos componentes que formen una disolución. La separación se lleva a cabo debido a las diferencias de afinidad entre los componentes de la mezcla en una fase móvil (2.2.6) y una fase estacionaria (o solvente).

Para realizar la fase móvil necesaria para llevar a cabo la cromatografía de líquidos se prepara:

- Disolución acuosa al 0,2% de trietanol amina (TEA, Sigma Aldrich, $\geq 99\%$) en 1000 mL de agua milli-Q.
- En una botella se añaden 800 mL de disolución 0,2% TEA junto con 1200 mL de Acetonitrilo (Scharlau, HPLC grade).
- Ajustar fase móvil a $\text{pH} \approx 2.75$ mediante adición de Ácido fosfórico (Across Organics, 85%).