



Universidad
Zaragoza



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

Optimización en la fabricación de membranas
basadas en el polímero 6FDA-DAM para la
separación de mezclas de CO₂

Optimization in the fabrication of membranes
based on 6FDA-DAM polymer for the separation of
CO₂ mixtures

Autor

Alberto Pardillos Ruiz

Director

Carlos Téllez Ariso

Escuela de Ingeniería y Arquitectura, Zaragoza, Septiembre 2018



Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente
Universidad Zaragoza



Instituto Universitario de Investigación
en Nanociencia de Aragón
Universidad Zaragoza





DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

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

D./D^a. Alberto Pardillos Ruiz

con nº de DNI 73017191 B en aplicación de lo dispuesto en el art.

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

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)
Ingeniería Química (Título del Trabajo)

Optimización en la fabricación de membranas basadas en el polímero
6FDA-DAM para la separación de mezclas de CO2

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

Zaragoza, 23 de Julio de 2018

Fdo: Alberto Pardillos Ruiz

Agradecimientos:

A Carlos y Joaquín por su gran labor en la dirección del trabajo, al grupo del CREG por su disposición y ayuda siempre que las he necesitado y sobre todo a Javier por su tiempo, dedicación, paciencia y todo lo que he aprendido trabajando contigo.

Agradecer también el apoyo económico recibido del MINECO (MAT2016-77290-R), el gobierno de Aragón, ESF y FEDER . También a la Unión Europea a través del Séptimo Programa Marco (FP7/2007-2013), acuerdo de beca n° 608490, proyecto M4CO2.

RESUMEN

La investigación realizada como Trabajo Fin de Grado del Grado en Ingeniería Química en la Universidad de Zaragoza, se resume en la memoria de “Optimización en la fabricación de membranas basadas en el polímero 6FDA-DAM para la separación de mezclas de CO₂”. Las tareas de investigación se han desarrollado en los laboratorios del Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), dentro del grupo Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería del Reactor (CREG) del Departamento de Ingeniería Química y Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

El objetivo principal de este trabajo es la fabricación de membranas, a partir del polímero 6FDA-DAM, selectivas a la permeación de las mezclas gaseosas CO₂/CH₄ y CO₂/N₂. Los materiales elegidos para este propósito ha sido los MOFs (*metal organic frameworks*) en concreto el ZIF-8 (*zeolitic imidazolate framework-8*). Este MOF presenta una estructura cristalina microporosa con aperturas de poro de 0,34 nm, lo que lo hace uno de los materiales más propicios para la separación de dichos gases por un mecanismo de tamizado molecular. En cuanto a la matriz polimérica, se ha elegido el PIM-1 (un polímero con propiedades también ventajosas en la separación de estas mezclas gaseosas con valores muy altos de permeabilidad) para combinarlo en un *blend* con el polímero base 6FDA-DAM. Por lo que la combinación de los MOFs y los polímeros da lugar a las llamadas membranas de matriz mixta (*mixed matrix membranes*, MMMs).

Las membranas se han caracterizado mediante las técnicas analíticas más adecuadas (SEM, XRD, TGA, FTIR, DSC y RAMAN) y se han sometido a ensayos de separación de las mezclas gaseosas CO₂/CH₄ y CO₂/N₂.

La adición de PIM-1 ha tenido un efecto favorable sobre la permeabilidad las membranas mejorando el rendimiento de estas, tras el encuentro de la carga óptima de PIM-1 en el *blend*, la adición de ZIF-8 también resulto favorable aumentando tanto la permeabilidad como la selectividad de las MMMs.

Finalmente se han propuesto varios modelos los que se pueden ajustar los resultados de separación de gases obtenidos para *los blends*, ajustándose al modelo logarítmico.

ÍNDICE:

1	INTRODUCCIÓN:	13
1.1	Antecedentes del proyecto	13
1.2	Estado del arte	14
1.3	Descripción del proyecto	16
1.4	Objetivos	18
2	SISTEMA EXPERIMENTAL:	21
2.1	Síntesis de ZIF-8:	21
2.2	Preparación de las membranas de capa fina soportada	21
2.2.1	Preparación de los soportes de PBI y P84®	22
2.2.2	Preparación de membranas soportadas	22
2.3	6FDA-DAM con ZIF-8 por infiltración	23
2.4	Preparación de blends 6FDA-DAM/PIM-1	24
2.4.1	Blends	24
2.4.2	Blends con ZIF-8	26
2.5	Caracterización	27
2.5.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	28
2.5.2	Difracción de rayos-X (XRD)	28
2.5.3	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	28
2.5.4	Espectroscopia Raman	28
2.5.5	Análisis termogravimétrico (TGA)	29
2.5.6	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	29
2.6	Medidas de separación de gases	29
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
3.1	Membranas finas soportadas de 6FDA-DAM	31
3.1.1	Caracterización	31
3.1.2	Resultados separación de gases	31
3.2	Membranas de 6FDA-DAM con ZIF-8 preparadas por infiltración	32
3.2.1	Caracterización	32
3.2.2	Resultados separación de gases	33
3.3	Blends de 6FDA-DAM y PIM-1	35
3.3.1	Caracterización	35
	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	35
	Difracción de rayos X (XRD)	36
	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	38
	Espectroscopia Raman	39
	Análisis termogravimétrico (TGA)	40
	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	41
3.3.2	Resultados separación de gases	42
3.4	Blends de 6FDA-DAM y PIM-1 con ZIF-8 como material de relleno	44

3.4.1	Caracterización	44
	Microscopía electrónica (SEM).....	45
	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	47
	Difracción de rayos-X (XRD):	47
	Análisis termogravimétrico (TGA)	48
3.4.2	Resultados separación de gases	48
	• <i>Blend</i> 90/10 (6FDA-DAM/PIM-1):.....	49
	• <i>Blend</i> 80/20 (6FDA-DAM/PIM-1):.....	51
	• <i>Blend</i> 10/90 (6FDA-DAM/PIM-1):.....	51
3.5	Resumen general de los resultados	51
4	MODELADO DE LA SEPARACIÓN DE GASES CON MEZCLAS DE POLÍMEROS	55
5	CONCLUSIONES.....	57
6	BIBLIOGRAFÍA:.....	59
7	ANEXOS:.....	63
7.1	Clasificación de las membranas.....	63
7.2	Información MOFs y ZIF-8	63
7.3	Tabla de reactivos utilizados	65
	7.3.1 Líquidos.....	65
	7.3.2 Sólidos	65
	7.3.3 Gases	66
7.4	Síntesis experimental	66
7.5	Técnicas Instrumentales:	67
	7.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM):	67
	7.5.2 Difracción de rayos-X (XRD).....	68
	7.5.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR):	69
	7.5.4 Análisis termogravimétrico (TGA):.....	70
	7.5.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC):.....	70
7.6	Caracterización.....	71
	7.6.1 Reducción de tamaño de las esferas de PIM-1.....	71
	7.6.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) <i>blends</i> con ZIF-8.....	73
	7.6.3 Difracción de rayos X (XRD) <i>Blends</i> con ZIF-8.....	74
	7.6.4 Análisis termogravimétrico (TGA) <i>blends</i> con ZIF-8:.....	76
7.7	Resultados separación de gases	80
7.8	Modelado.....	86
	7.8.1 Modelo de Maxwell.....	86
	7.8.2 Modelo de Bruggeman	87
	7.8.3 Modelo de Bottecher y Higuchi.....	88
	7.8.4 Modelado resistencias en serie y paralelo	89
8	BIBLIOGRAFÍA DE ANEXOS	90
9	ÍNDICE DE FIGURAS	91

10	ÍNDICE DE TABLAS.....	94
11	GLOSARIO.....	95

1 INTRODUCCIÓN:

1.1 Antecedentes del proyecto

El dióxido de carbono (CO₂) es uno de los gases que contribuyen al efecto invernadero y al calentamiento global, que son causantes de diversos problemas de salud, medioambientales y sociales. Durante décadas este gas ha sido uno de los subproductos no deseados más importantes en: la industria energética, la producción de gas de síntesis y la extracción de gas natural, lo que ha llevado a un aumento de sus niveles en la atmósfera.^{1,2}

El dióxido de carbono (CO₂) es la principal impureza tanto del gas natural como del biogás. En ambos gases el componente más valioso es el metano (CH₄), llegándose a encontrar entre un 30-45% de CO₂ en el biogás mientras que en el gas natural se puede encontrar hasta una pureza del 97% en CH₄.^{3,4} El gas natural contiene diversas impurezas como el dióxido de carbono ya comentado y otros gases en menor porcentaje como nitrógeno, butano (C₄H₁₀), etano (C₂H₆), propano (C₃H₈) y trazas de otros hidrocarburos más pesados (ver [Figura 1](#) y [Figura 2](#))

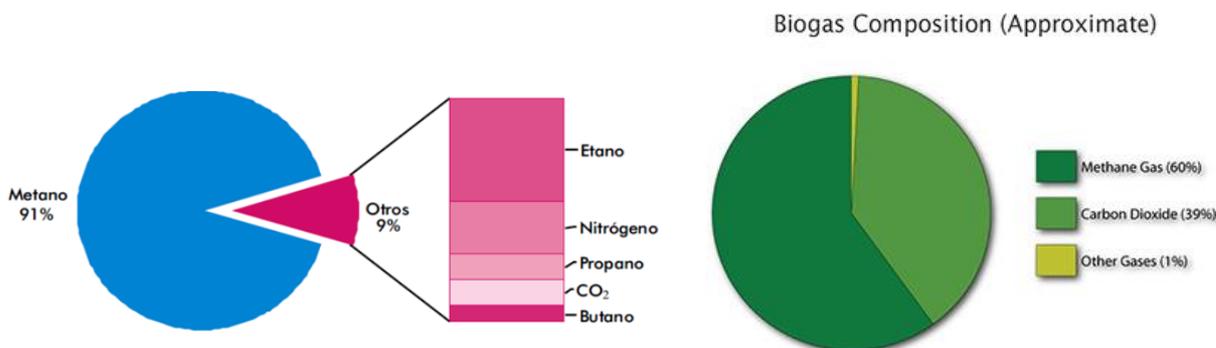
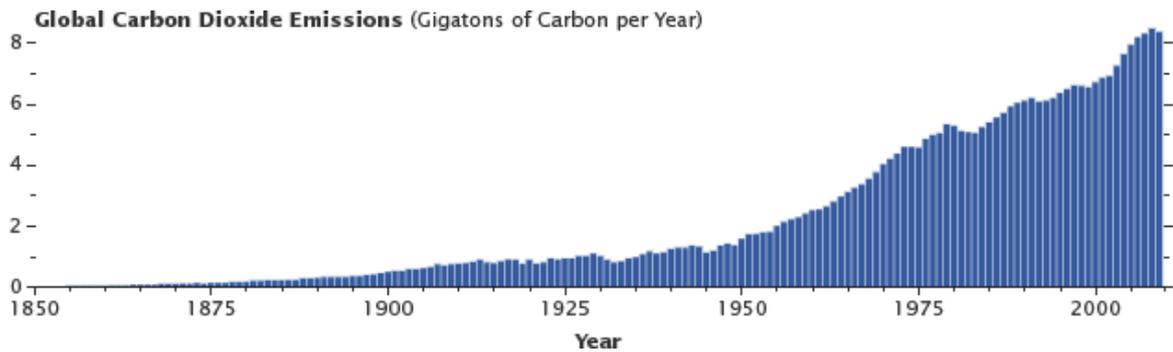


Figura 1. Composición típica del gas natural.⁴

Figura 2. Composición típica del biogás.⁵

El CO₂ reduce significativamente el poder calorífico de ambos combustibles, hace que las corrientes se vuelvan corrosivas y facilita la formación de hidratos que taponan las tuberías. Por esto, los equipos y tuberías que tratan con estos gases requieren que la concentración de CO₂ no sea mayor del 3-4% para su correcto funcionamiento y alargar su vida útil.^{6,7} Teniendo en cuenta esta limitación es inviable trabajar con gas natural o biogás sin un tratamiento previo de separación.

Además, como ya se ha mencionado con anterioridad, el CO₂ es uno de los principales contaminantes atmosféricos y se ha observado un aumento de las emisiones de este a la atmósfera desde el inicio de la revolución industrial² como muestra la [Figura 3](#).



*Figura 3. Evolución histórica de las emisiones de CO₂*⁸

Debido a este aumento en las emisiones y sus consecuencias medioambientales, es necesaria la separación del CO₂ de los gases de combustión, los cuales están compuestos mayoritariamente por el N₂ sobrante del aire utilizado en el proceso.

Durante las últimas décadas, se han investigado y desarrollado diversos métodos para la separación de CO₂ en diferentes mezclas de gases y aunque procesos como la destilación criogénica, la absorción química o la adsorción física están fuertemente implantados en la industria, desde 1970 la tecnología de membranas ha crecido exponencialmente, hasta mostrarse como una tecnología competitiva en el ámbito de la separación de gases.^{7,9} Este crecimiento en el desarrollo de la tecnología de membranas viene justificado por sus ventajas como: su alta eficiencia energética, su simplicidad de operación, su baja huella ecológica, su bajo coste de operación o su flexibilidad para integrarse en diferentes procesos.^{7,10,11}

1.2 Estado del arte

La purificación de corrientes de CO₂/CH₄ y CO₂/N₂ para la eliminación del CO₂ es necesaria por los motivos de eficiencia energética y medioambientales ya tratados en el apartado anterior. Esta purificación se puede llevar a cabo a través de diferentes procesos y la tecnología de membranas para la separación de gases es una de las alternativas con las expectativas más prometedoras.⁷ Sin embargo, este proceso supone un gran desafío, debido a que las moléculas a separar tienen un diámetro cinético muy parecido como se muestra en la **Tabla 1**.¹² El diámetro cinético, es el diámetro de una molécula en movimiento, el cual es menor que el diámetro de la molécula en reposo.

*Tabla 1. Diámetro cinético de diferentes gases*¹²

Gas	Diámetro cinético (nm)
CO ₂	0,33
N ₂	0,36
CH ₄	0,38

Simplificando, una membrana consiste en una barrera física a la que se le enfrenta una corriente fluida con dos o más componentes. La membrana permitirá el paso selectivo a través de ella de uno o más componentes restringiendo el paso de los demás (ver esquema de la **Figura 4**).

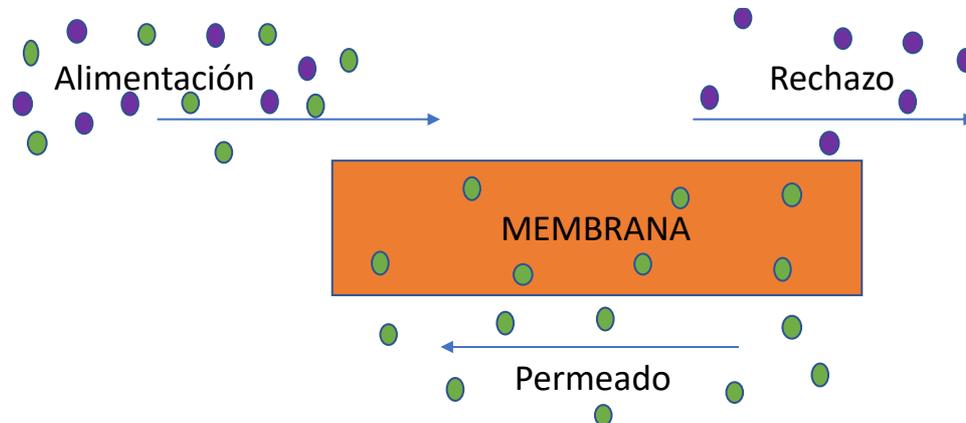


Figura 4. Esquema que muestra el funcionamiento de una membrana

En este proyecto se van a tratar dos mezclas diferentes. La primera mezcla está formada por una corriente de CO₂ y por otra corriente de CH₄ en una proporción molar de CO₂/CH₄ 50/50. La segunda mezcla está formada por una corriente de CO₂ y por otra de N₂ en una proporción CO₂/N₂ de 10/90. La proporción de estas mezclas está basada en composiciones que intentan aproximar la realidad de las mezclas de biogás y de gases de combustión, respectivamente. En ambos casos el permeado es la corriente de salida rica en CO₂, y el rechazo, la corriente rica en CH₄ o bien la rica en N₂.

El mecanismo de transporte a través de una membrana consta de dos etapas, una primera de disolución de la corriente en el polímero y una segunda fase de difusión interna (disolución-difusión). Los parámetros que definen la separación de dos gases (x, y) son: la permeabilidad (P_x) del componente x y la selectividad (α_{x,y}) del componente x sobre el componente y.^{11,13} El primero está relacionado con la cantidad de gas que puede fluir a través de una membrana, y el segundo, con la capacidad de separación de la misma.

La permeabilidad un gas se calcula dividiendo el caudal de este gas (J_x) y el espesor de la membrana (t) por el área efectiva de la membrana A y el gradiente de presión parcial (ΔP) entre ambos lados de la membrana, como se muestra en la ecuación 1¹³ Las unidades de permeabilidad más usadas son los Barrer (ecuación 2), que no es una unidad del SI, y que deben su nombre al científico Richard Barrer.¹³

Ecuación 1:
$$P_x = \frac{J_x \cdot t}{\Delta P \cdot A}$$

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

Sin embargo, también es comúnmente usado el término permeación (Q_x), en vez de permeabilidad. Este no tiene en cuenta el espesor de la membrana y se utiliza cuando este es una dimensión difícil de determinar. La unidad más usada es el GPU (del acrónimo en inglés, *Gas Permeation Unit*). Ver ecuación 3 y 4. ¹³

Ecuación 3:
$$Qx = \frac{Jx}{\Delta P \cdot A} = \frac{Px}{t}$$

Ecuación 4:
$$GPU = 10^{-6} \cdot \frac{cm^3 \cdot (STP)}{cm^2 \cdot s \cdot cmHg}$$

La selectividad ideal, que es la capacidad de una membrana para separar dos componentes (x, y) de una mezcla, se calcula mediante el cociente de las permeabilidades individuales como se muestra en la ecuación 5. Cuando la selectividad se calcula a partir de permeabilidades medidas en la separación de una mezcla de gases se denomina selectividad. ¹³

Ecuación 5:
$$\alpha(x/y) = \frac{Px}{Py}$$

1.3 Descripción del proyecto

Por su facilidad de procesado y su resistencia mecánica las membranas más utilizadas para la separación de gases son las de tipo polimérico, ver clasificación de las membranas en el anexo 7.1. Las propiedades de estas membranas dependen principalmente de dos factores: la naturaleza física y química del polímero, las cuales determinarán la interacción con los compuestos a separar, y el método de preparación de estas, que determina su estructura. ¹⁴

Pese a sus ventajas las membranas poliméricas tienen una limitación en su capacidad de separación definida por Robeson, y es que un aumento en la selectividad penaliza la permeación y viceversa. ^{11,15,16} Para vencer esta limitación una de las posibles soluciones es dispersar materiales nanoestructurados porosos en las membranas poliméricas obteniendo membranas mixtas (o *mixed matrix membranes*, MMMs, en inglés). Los más empleados son los denominados compuestos metal-orgánicos o MOFs (del inglés *metal organic frameworks*), que son unos sólidos cristalinos porosos para mejorar el rendimiento de la separación de gases debido a su alta porosidad y superficie específica (ver anexo 7.2). Estos compuestos son de gran interés en la ingeniería por su gran variedad de tamaños, formas y grupos funcionales de los poros, lo que lleva a su gran versatilidad y aplicación en procesos como adsorción, catálisis y separación de gases como en este proyecto. ^{17,18}

Los MOFs están constituidos por grupos de iones metálicos y ligandos orgánicos formando una red porosa tridimensional. Debido a su naturaleza parcialmente orgánica, los MOFs tienen una mayor afinidad por las cadenas poliméricas que otros rellenos inorgánicos típicamente utilizados en membranas mixtas (como sílice o zeolitas). En concreto en este proyecto se va a utilizar ZIF-8 como material de relleno, un compuesto en el que cationes de Zn²⁺ están coordinados con ligandos orgánicos de 2-metilimidazol, formando una red cristalina con topología **sod**. Es un compuesto altamente poroso que cuenta con ventana de poro accesible a gas de 0,34 nm y que tiene una alta estabilidad térmica y química.^{15,18} Ver anexo 7.2.

Respecto a la matriz polimérica de las membranas, el polímero principal que se va a usar en este proyecto será la poliimida 6FDA-DAM. Por sus buenas propiedades en la separación de mezclas de CO₂, las poliimididas constituyen un grupo muy interesante de polímeros con una gran resistencia a la temperatura y agentes químicos. Esta poliimida en concreto es una de las más permeables y con además una selectividad moderada/alta de CO₂ respecto de otros gases debido a un empaquetamiento inhibido de sus cadenas poliméricas que le confiere un esqueleto rígido.¹⁹ La estructura del 6FDA-DAM es la mostrada en la Figura 5 y es sintetizado en laboratorio mediante de la condensación del dianhidro 6FDA (*dianhídrido 2,2-bis(3,4-carboxifenil)hexafluoropropano*) con la diamina DAM (*2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamina*).

Con el fin de mejorar las propiedades de la poliimida 6FDA-DAM manteniendo una alta selectividad sin sacrificar la permeación, se tratará de obtener membranas de un espesor muy fino de 6FDA-DAM soportándolas en otros polímeros como la poliimida P84® o el polibencimidazol PBI.

Otro proceso para mejorar las propiedades de separación de una membrana será la realización de “*blends*” (mezclas) de dos polímeros, obteniéndose nuevos materiales aplicables a la industria con las ventajas y características de ambos constituyentes.^{20,21} En el proyecto se va a utilizar PIM-1 como polímero de mezcla para la preparación de “*blends*” de 6FDA-DAM. Este pertenece a la familia de polímeros denominados PIMs (polímeros de microporosidad intrínseca), que han destacado como materiales emergentes en la tecnología de membranas debido a su versatilidad, ya que pueden usarse como matriz principal y como material de relleno.²⁰⁻²²

Este tipo de materiales representan una nueva clase de material microporoso con poros menores a 2 nm. Están compuestos por elementos como C, N, H y O y presentan mayor permeabilidad, solubilidad y procesabilidad que otros polímeros convencionales.²⁰⁻²² En la Figura 6 se muestra la estructura del PIM-1 que forma una estructura rígida escalonada, con una alta fracción de volumen libre y una buena estabilidad térmica y química.²² El PIM-1 tiene una permeabilidad muy alta de CO₂ y una selectividad moderada para mezclas de CO₂/CH₄ y CO₂/N₂, llegando a superar el límite de Robeson.¹⁸

Debido a esta alta permeabilidad, el PIM-1 ha sido sugerido como relleno orgánico para mejorar la permeabilidad de otros polímeros.²⁰⁻²²

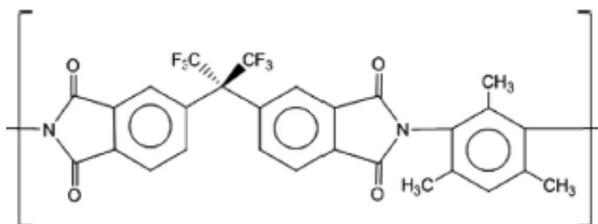


Figura 5. Estructura química del 6FDA-DAM.¹⁹

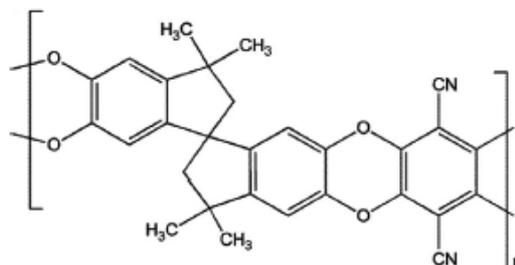


Figura 6. Estructura química del PIM-1.²²

1.4 Objetivos

La presente memoria se ciñe a las actividades experimentales realizadas dentro del grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG), perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza, en el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA). El objetivo general del proyecto es desarrollar membranas basadas en la copoliimida 6FDA-DAM que puedan mejorar a las membranas actuales en cuanto a sus propiedades para la separación del CO₂ de mezclas de interés para su captura y el tratamiento de biogás. Los objetivos específicos de este proyecto son:

- La síntesis del material de relleno ZIF-8.
- La preparación de membranas basadas en el polímero 6FDA-DAM con diferentes configuraciones que proporcionen resultados adecuados de separación para mezclas de CO₂ en procesos de purificación de biogás y gases de combustión (mezclas de CO₂/CH₄ y CO₂/N₂).
- El uso del polímero PIM-1 para preparar blends con 6FDA-DAM que resulten en membranas con una capacidad de separación superior a la de los polímeros puros.
- La adición de ZIF-8 a las membranas basadas en 6FDA-DAM, ya sea por infiltración del material de relleno o durante la preparación de la disolución de *casting*, formando membranas mixtas (MMMs) con diferentes cargas.
- La caracterización del ZIF-8 y de las membranas preparadas en el proyecto mediante diferentes técnicas analíticas: microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman y calorimetría diferencial de barrido (DSC).



- El análisis de separación de gases para las mezclas CO₂/CH₄ y CO₂/N₂ de todas las membranas fabricadas, así como su ajuste a modelos matemáticos que logren predecir y explicar su comportamiento.



2 SISTEMA EXPERIMENTAL:

En este apartado del proyecto se detalla la preparación de las membranas empleadas en el mismo, tanto las soportadas de 6FDA-DAM sobre los soportes PBI y P84®, como las densas de 6FDA-DAM y PIM-1, ya sean puras o el mezclado (blending) de ambos polímeros. También se explicará la síntesis del MOF empleado como material de relleno, el ZIF-8. (Ver reactivos utilizados en el anexo 7.3)

2.1 Síntesis de ZIF-8:

Para la preparación del ZIF-8 empleado en este proyecto se disolvieron 0,47 g de nitrato de zinc hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) en 10 ml de metanol (MeOH) y 10 ml de agua (H_2O) y por otra parte se disolvió 1 g de 2-metilimidazol ($C_2H_6N_2$) en 10 ml de metanol. Posteriormente se unieron ambas disoluciones en un vaso de precipitados y se mantuvo en agitación durante 2 h a temperatura ambiente para que tuviera lugar la reacción de síntesis. Cuando ya terminó la reacción se procedió a recoger el sólido formado mediante centrifugación y lavado con MeOH, repitiendo el proceso 3 veces y dejándolo finalmente secar toda una noche para la evaporación total del MeOH. Ver esquema de la síntesis del ZIF-8 en la Figura 7.

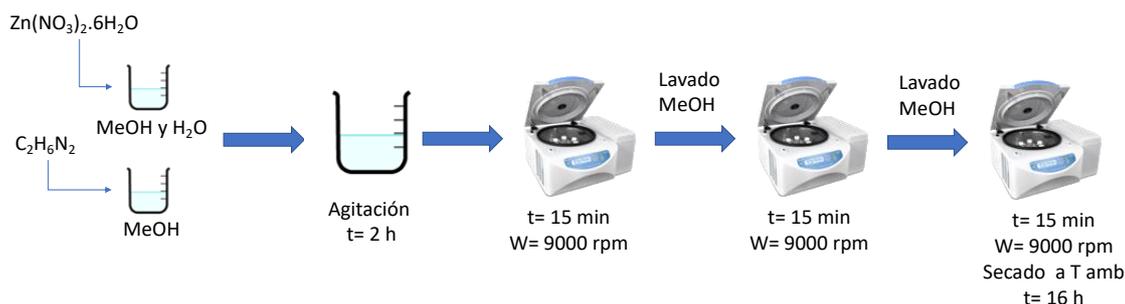


Figura 7. Esquema de la síntesis del ZIF-8.

2.2 Preparación de las membranas de capa fina soportada

Las membranas soportadas constan de tres capas de tres polímeros diferentes¹³, como se muestra en la Figura 8 :

- **Capa selectiva:** es una capa muy fina de la poliimida 6FDA-DAM. Se requiere que su espesor sea mínimo para aumentar al máximo posible la permeación.
- **Capa soporte:** es una capa de un polímero poroso en este caso polipropileno. Es necesaria para darle a la membrana resistencia mecánica y debe tener una alta porosidad y una baja resistencia a la transferencia de materia.
- **Gutter layer ("capa canal"):** es una capa intermedia entre el polímero selectivo y el soporte poroso. Su uso se debe a que a medida que el espesor de la capa selectiva se reduce y se vuelve comparable al tamaño de poro del soporte

poroso, se restringe geoméricamente la difusión en la capa selectiva, lo que reduce enormemente la permeación, de ahí el uso de una capa intermedia que canalice el permeado a los poros del soporte.²³ Además evita que el polímero selectivo se introduzca en los poros del soporte durante su preparación. En este proyecto se utilizaron dos polímeros para esta capa que son, PBI y P84®.

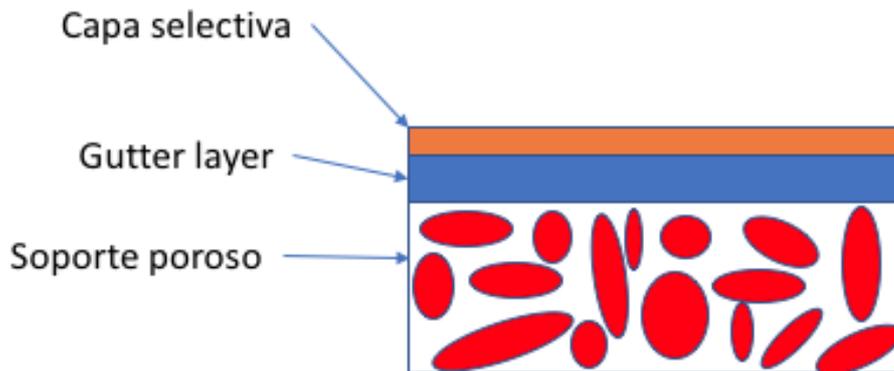


Figura 8. Estructura típica de membranas soportadas.

2.2.1 Preparación de los soportes de PBI y P84®

Para la fabricación de membranas soportadas sobre PBI y P84®, el primer paso fue crear el soporte mediante la disolución del polímero en n-dimetilacetamida (DMAc). La disolución polimérica necesaria se preparó al 15% en peso en el caso del PBI y al 23% en el caso del P84® dejándose estas en agitación durante una noche.

Una vez se tuvo preparada la disolución se volcó sobre un soporte de polipropileno fijado sobre una placa vidrio, que hacía de soporte mecánico y con un aplicador de película: motorizado (tipo “doctor blade”) extendió una lámina de PBI sobre el polipropileno. La cuchilla del aplicador, ver **Figura 9**, crea una lámina de un espesor controlado (250 µm) con una velocidad controlada. Con la disolución polimérica ya extendida, se sumergió el vidrio en agua a 25 °C durante 10 min. Al paso de estos se retiró el soporte y se dejó sumergido durante una noche en agua destilada para llevar a cabo el denominado método de inversión de fase donde se produce la precipitación de la membrana. El último paso para tener listo el soporte fue secarlo en una estufa a 100 °C durante 18 h para retirar el agua.

2.2.2 Preparación de membranas soportadas

Para la preparación de la capa selectiva se requirió primero disponer de una disolución de 6FDA-DAM en cloroformo al 10 % en peso, que se preparó manteniéndola en agitación durante toda la noche. El 6FDA-DAM tuvo que ser previamente activado mediante secado en estufa a 100 °C.

Con los soportes anteriormente preparados se creó una lámina fina de 6FDA-DAM extendiendo la disolución del polímero sobre el soporte mediante la cuchilla *doctor blade*, como se ha explicado en el apartado 2.2.1. El polímero se dejó evaporar durante 24 horas a temperatura ambiente y posteriormente a 100 °C para eliminar completamente todo el cloroformo. Ver esquema de la preparación de membranas finas soportadas en la **Figura 10**.

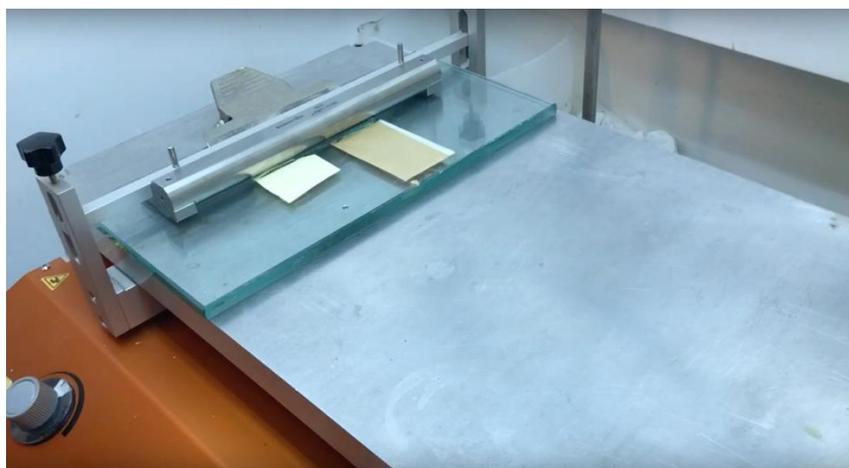


Figura 9. Fabricación de una lámina de 6FDA-DAM sobre soportes de PBI y P84® en aplicador de película motorizado modelo Elcometer 4340.

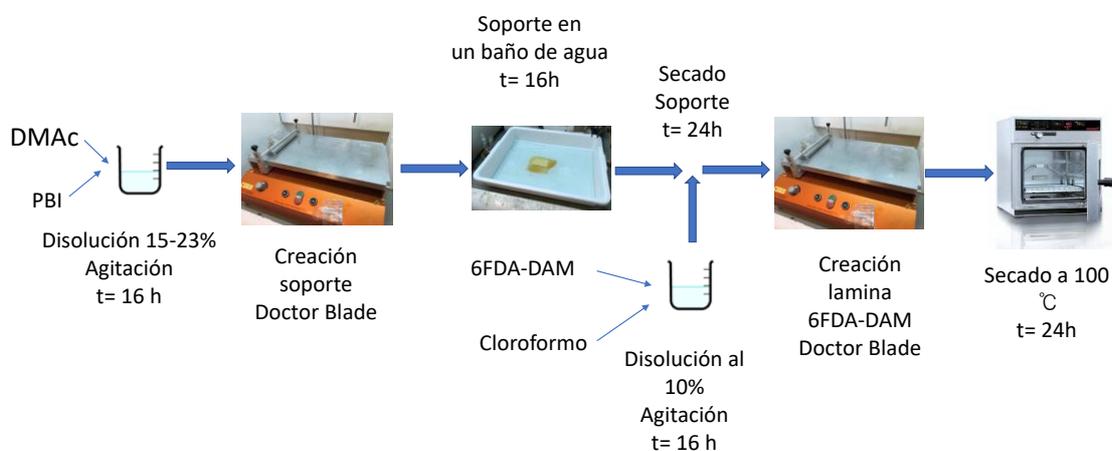


Figura 10. Esquema de preparación de membranas soportadas

2.3 6FDA-DAM con ZIF-8 por infiltración

Como se ha explicado con anterioridad, una posible solución para mejorar las propiedades de separación de las membranas poliméricas es la de añadir MOFs. En el contexto de este trabajo fin de grado se ha utilizado el ZIF-8, perteneciente a la familia de los ZIFs.

Para incorporar el ZIF-8 en la matriz polimérica de 6FDA-DAM primero se prepararon membranas densas de este polímero. El proceso de preparación de estas membranas se

explicará a continuación en el apartado **Error! Reference source not found.**. Tras ello y partiendo de la membrana densa ya preparada, la infiltración del ZIF-8 en la estructura de la membrana constó de dos etapas:

- Deposición del ZIF-8 por *dip-coating*: la membrana de 6FDA-DAM se sumergió en una suspensión de ZIF-8 en MeOH con una concentración del 10% en peso durante 10 min a temperatura ambiente. Tras ello se secó el disolvente en una estufa a 100 °C.
- Infiltración del ZIF-8: Una vez seca, la membrana se colocó en una atmósfera de cloroformo para conseguir una disolución parcial del 6FDA-DAM y que el ZIF-8 penetrara en la estructura de la membrana por gravedad.

El proceso aparece esquematizado en la **Figura 11**.

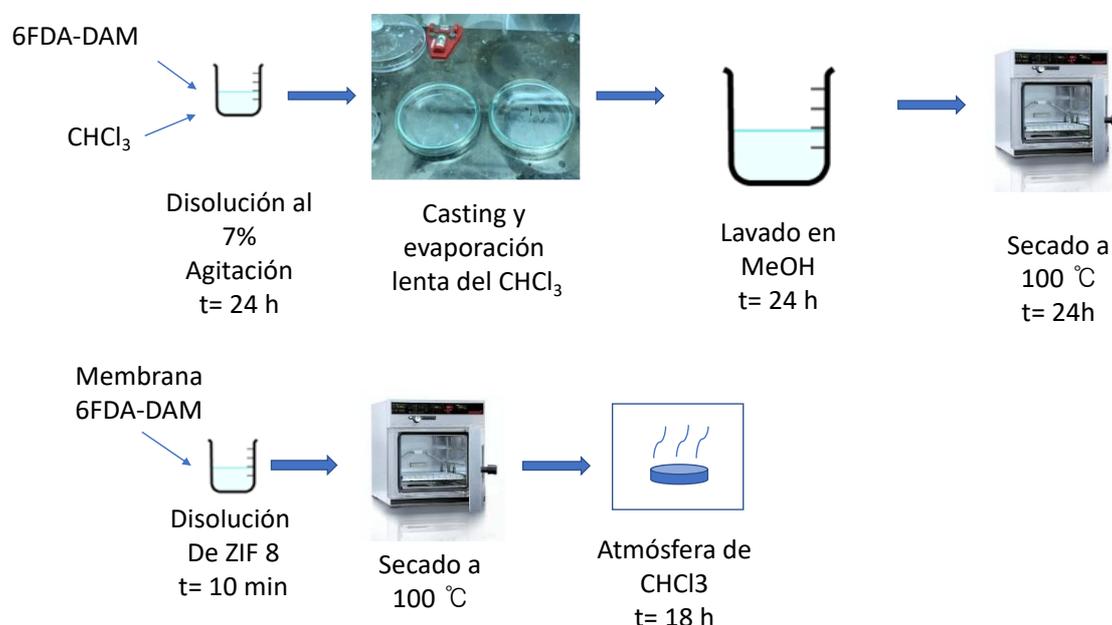


Figura 11. Proceso de preparación membranas con infiltración de ZIF-8

2.4 Preparación de blends 6FDA-DAM/PIM-1

2.4.1 Blends

En el proyecto se prepararon membranas densas que consistían en un *blend* de los dos polímeros, 6FDA-DAM y PIM-1, con el objetivo de obtener un nuevo material con mejores propiedades que los polímeros por separado. Dado que el PIM-1 es un polímero con una permeación muy alta, combinado con la alta selectividad para mezclas de CO₂ de la poliimida 6FDA-DAM cabe esperar que mejore las propiedades de separación de gases de las membranas.

Para la preparación de este tipo de membranas el primer paso fue la activación de los polímeros mediante tratamiento térmico, 24 h a 100 °C en estufa. Una vez que el polímero estaba activado se procedió a preparar la disolución de *casting* añadiendo la cantidad de polímero necesaria en cloroformo (CHCl₃) para obtener una concentración total de polímero del 7,5 % en peso, los porcentajes de PIM-1 en peso de los *blends* preparados fueron del 0, 10, 20, 35, 55, 90 y 100 % en peso (ver **Tabla 2**). La disolución se dejó en agitación durante 24 h.

Tabla 2. Blends preparados.

% en peso PIM-1	6FDA-DAM (g)	PIM-1 (g)	CHCl₃ (g)
0	0,40	0,00	4,93
10	0,36	0,04	4,93
20	0,32	0,08	4,93
35	0,26	0,14	4,93
55	0,18	0,22	4,93
90	0,04	0,36	4,93
100	0,00	0,40	4,93

La adición de polímeros a la disolución de *casting* siguió un orden, añadiendo primero el PIM-1 y cuando estuvo completamente disuelto, el 6FDA-DAM. La siguiente etapa fue llevar a cabo el *casting* (volcado de la disolución) en placa Petri dejando evaporar el disolvente lentamente durante 18 h. Las placas se colocaron sobre una superficie nivelada para obtener láminas de espesor constante.

Finalmente, el último paso consistió en lavar las membranas con metanol (MeOH) durante 24 h para eliminar los restos de disolvente (CHCl₃) alojado en los poros de la membrana. Tras el lavado se procedió al secado de las membranas en estufa a 100 °C durante 24 horas para eliminar el MeOH residual, obteniéndose la membrana activada y lista para medir. Ver proceso esquematizado en la **Figura 12**.

Debido al equilibrio ternario entre ambos polímeros con el CHCl₃ son inviables las cargas intermedias (**del 35 al 55 %**) ya que el PIM-1 presenta problemas de segregación y precipita (ver **Figura 35** en anexo **7.4**).

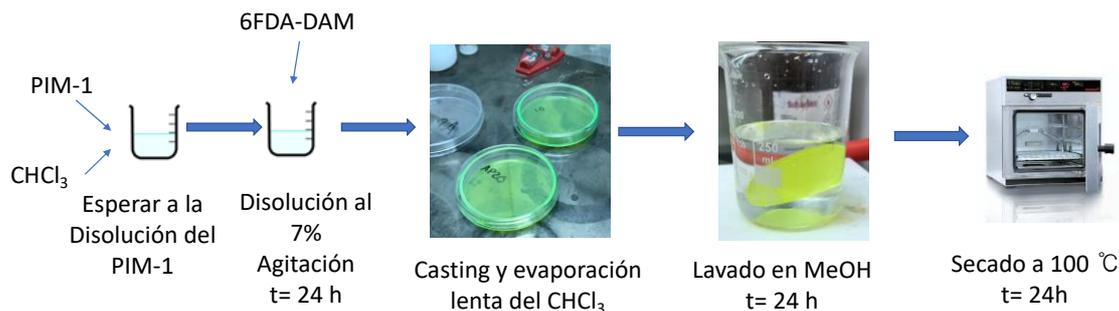


Figura 12. Esquema de preparación de “blends”.

2.4.2 Blends con ZIF-8

Para la preparación de membranas mixtas basadas en *blends* de PIM-1/6FDA-DAM, el primer paso fue dispersar de forma homogénea el ZIF-8 en la proporción de carga deseada en CHCl₃. En este proyecto se utilizaron cargas en peso del 1, 10 y del 20% para los *blends* del 10% de PIM; del 2 y 10% para los *blends* del 20% de PIM y del 1 y 10% para los *blends* del 90% de PIM (ver **Tabla 3**). Posteriormente se añadió la masa correspondiente de polímero y se dejó en agitación durante 18 horas. Una vez obtenida la disolución de *casting* se sometió a 3 ciclos de 15 min de agitación y baño de ultrasonidos, y tras esto el procedimiento de evaporación y activación fue análogo al descrito en el apartado **Error! Reference source not found.**. Ver proceso completo en la **Figura 13**.

Tabla 3. Blends preparados con ZIF-8.

Blends (6FDA-DAM/PIM-1)	% en peso ZIF-8	6FDA-DAM (g)	PIM-1 (g)	ZIF-8 (g)	CHCl₃ (g)
90/10	1	0,356	0,039	0,004	5,50
	10	0,324	0,036	0,040	5,50
	20	0,288	0,032	0,080	5,50
80/20	2	0,313	0,078	0,008	5,50
	10	0,288	0,072	0,040	5,50
10/90	1	0,039	0,356	0,004	5,50
	10	0,036	0,324	0,040	5,50

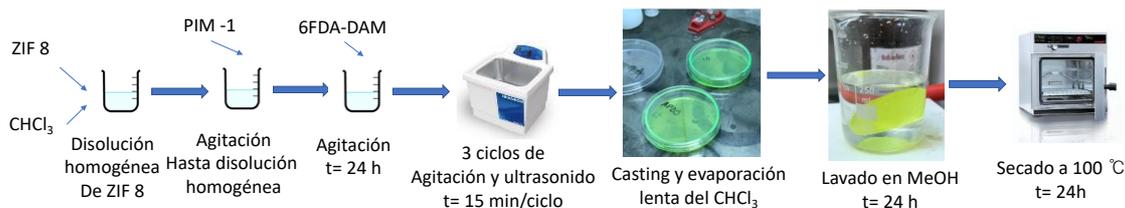


Figura 13. Preparación de blends con ZIF-8.

Con la preparación de estas membranas también se observó como el ZIF-8 acentuaba los problemas de segregación cuando la concentración de este sobrepasa el 20% en peso. Para mostrar de forma simplificada los problemas de segregación del PIM-1 se creó la **Figura 14**, la cual muestra el equilibrio ternario de los tres componentes de las membranas preparadas en este proyecto (6FDA-DAM, PIM-1 y ZIF-8), dejando claro las zonas donde es viable la preparación de membranas y las zonas en las que no.

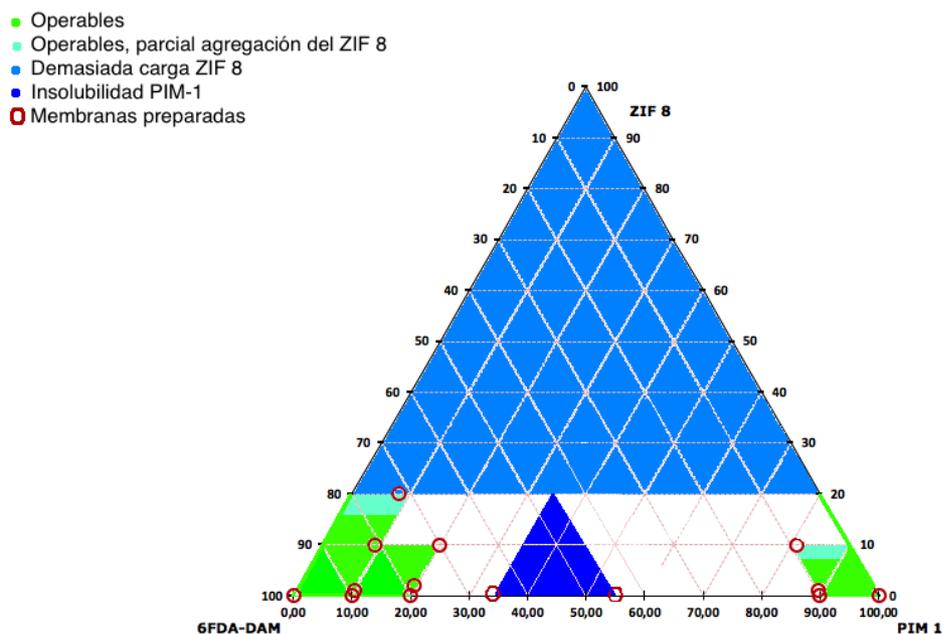


Figura 14. Equilibrio ternario en peso 6FDA-DAM/PIM-1/ ZIF-8.

2.5 Caracterización

Con el objetivo de conocer la naturaleza de las membranas preparadas en este proyecto, se llevaron a cabo las siguientes pruebas de caracterización:

- Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Difracción de rayos X (XRD)
- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

- Espectroscopia Raman
- Análisis termogravimétrico (TGA)
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

2.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica permitió conocer la morfología de las membranas preparadas, así como la distribución de los diferentes polímeros y cargas de ZIF-8 en los *blends* a lo largo de su sección transversal. Las imágenes de microscopía de barrido se obtuvieron en el microscopio de electrones Inspect 50 (FEI), operando a 20 kV. Para obtener las imágenes de la sección transversal de las membranas se prepararon las muestras por fractura fría mediante la inmersión de las mismas en nitrógeno líquido, el recubrimiento utilizado fue de Au/Pd. También se realizó microscopía electrónica de rastreo SEM-EDX permitiendo análisis químico elemental de la superficie. (Ver anexo 7.5.1)

2.5.2 Difracción de rayos-X (XRD)

La técnica XRD permitió conocer la cristalinidad de las muestras analizadas, tanto de las membranas como del ZIF-8 en polvo. Además, la información adquirida mediante esta técnica permitió también estimar el *espaciado* de los polímeros (ver Tabla 5). Los espectros de rayos-X se obtuvieron usando un difractómetro de rayos-X Max Rigaku con un ánodo de cobre y un monocromador de grafito para seleccionar la radiación CuK α ($\lambda = 1,540 \text{ \AA}$), en un rango de $2\theta = 2,5^\circ$ a 40° con una velocidad de adquisición de $0,03^\circ/\text{s}$. (ver anexo 7.5.2)

2.5.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se llevó a cabo mediante un espectrómetro FTIR Bruker Vertex 70 equipado con un detector DTGS y un accesorio ATR con punta de diamante Golden Gate. Los espectros se realizaron con un promedio de 40 escaneos en el rango de número de onda $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ y con una resolución de 4 cm^{-1} . Esta técnica permitió conocer la naturaleza de los enlaces químicos presentes en la estructura de las membranas utilizadas. (Ver anexo 7.5.3)

2.5.4 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se realizó para obtener información molecular de las membranas, esta técnica consiste en el estudio de los modos de vibración de las diferentes moléculas que componen las membranas. Para esto se empleó un microscopio Confocal Raman WiTec Alpha300 con un haz laser a 785 nm .

2.5.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos de las membranas empleadas en el proyecto se realizaron con el instrumento Mettler Toledo TGA/STDA 851e. Las muestras de entre 3 y 7 mg se colocaron en crisoles de alúmina de 70 μ L que se calentaron en una atmósfera de aire desde 25 °C hasta 900 °C con una rampa controlada de 10 °C/min. Esta técnica se empleó para determinar la estabilidad térmica de las membranas preparadas además de para conocer la carga real de ZIF-8 en las membranas. (Ver anexo 7.5.4)

2.5.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para conocer la temperatura de transición vítrea (T_g) de las distintas membranas preparadas se llevaron a cabo ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC). El equipo empleado fue el Mettler Toledo DSC822e. Se prepararon unos crisoles de aluminio de 40 μ L con unos 10 mg de muestra de membrana y se cerraron herméticamente. Las muestras se midieron desde temperatura ambiente hasta 500 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C/min. Este método se ejecutó dos veces consecutivas para cada una de las muestras. La T_g se tomó como punto medio de la pendiente de transición en las curvas de DSC medidas en la segunda ejecución del método. (Ver anexo 7.5.5)

2.6 Medidas de separación de gases

Los análisis de separación de gases para las mezclas CO₂/CH₄ y CO₂/N₂ se realizaron con todas las membranas preparadas y descritas anteriormente. El espesor de las membranas se midió con un micrómetro digital con un rango de medida de 0 a 30 mm y una precisión de ± 1 μ m. Para el análisis, las membranas se recortaron en círculos con un área de 2,12 cm².

Los recortes de membrana se introdujeron en un módulo que consistía en dos piezas de acero inoxidable y un soporte macroporoso 316LSS (de Mott Corp.) con un tamaño de poro 20 μ m. (Ver Figura 15)



Figura 15. Módulo de permeación.

El módulo de permeación se colocó en una estufa UNE 200 Memmert que controlaba la temperatura del experimento (fijada a 35° C). Las medidas de separación de gases se llevaron a cabo con dos alimentaciones diferentes. Para la mezcla CO₂/CH₄ la alimentación era equimolar (25/25 ml(STP)/min) y para la mezcla de CO₂/N₂ con una proporción de 10/90 (10/90 ml(STP)/min). El flujo de alimentación era controlado por dos controladores máscicos Alicat Scientific MC-100CCM-D a una presión de 3 bar, mientras que en el lado del permeado se barría con un flujo de He de 2 ml/min a una presión de 1,2 bar con un controlador máscico Alicat Scientific MC-5CCM-D. Las concentraciones de CH₄, N₂ y CO₂ en el gas de salida se analizaron utilizando un microcromatógrafo Agilent 3000A equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Una vez alcanzado el estado estacionario en el gas de salida, la permeabilidad se calculó en unidades de GPU, y teniendo en cuenta el espesor se convirtieron a Barrer (ver ecuación 2). La selectividad se calculó mediante el cociente entre la permeabilidad del CO₂ y del CH₄ o N₂. Ver planta de separación de gases en la **Figura 16**.

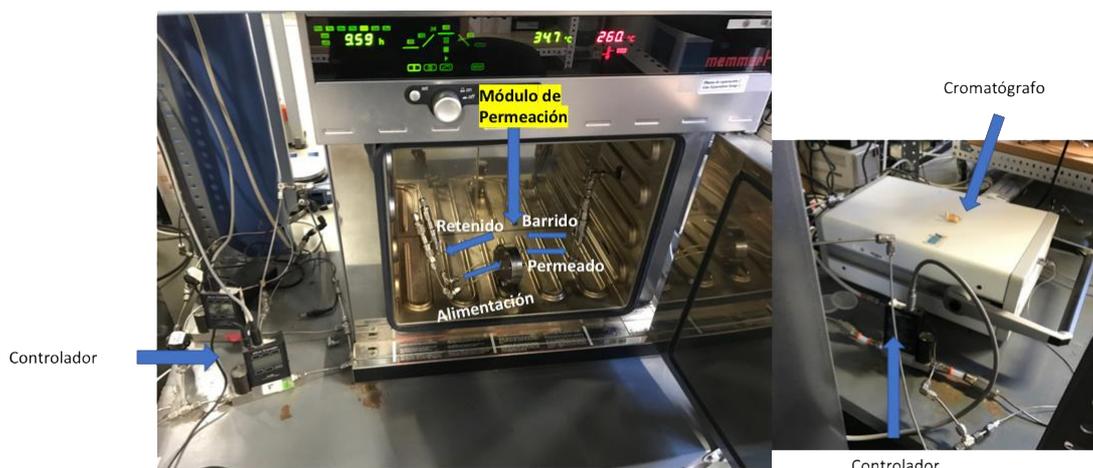


Figura 16. Planta de separación de gases.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Membranas finas soportadas de 6FDA-DAM

3.1.1 Caracterización

La caracterización se realizó mediante microscopía electrónica (ver apartado 2.5) con el objetivo de determinar la interacción entre las capas de los distintos polímeros utilizados en este tipo de membranas, preparadas según el procedimiento experimental explicado en el apartado 2.2. En la **Figura 17** se observa una interacción entre las distintas capas de polímero, con clara interpenetración del 6FDA-DAM, haciendo defectuosas las membranas.

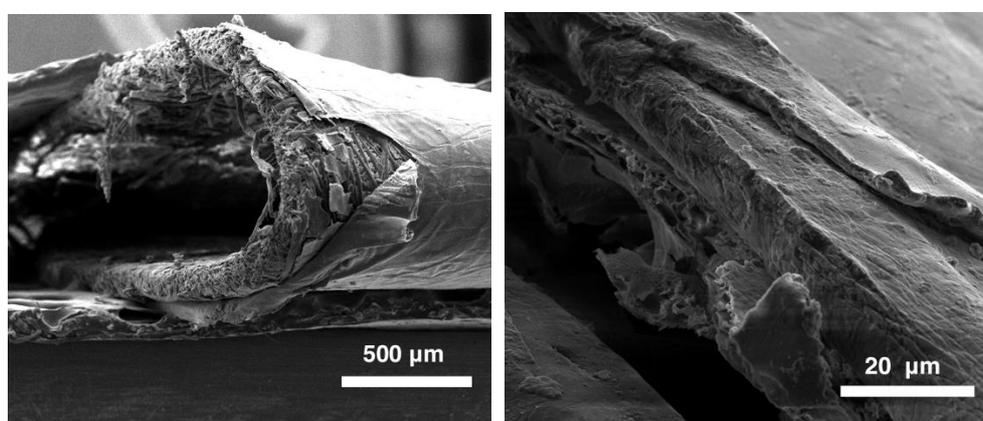


Figura 17. Imagen SEM de la sección transversal de membranas finas de 6FDA-DAM soportadas sobre PBI

3.1.2 Resultados separación de gases

Los experimentos realizados para medir la separación de gases son la mejor prueba de calidad de las membranas. Estos se llevaron a cabo a 35 °C y presiones de alimentación de 1 y 3 bar, siguiendo el procedimiento experimental explicado en el apartado 2.6. En este caso, las membranas medidas fueron las finas soportadas sobre PBI y P84®.

Como se puede observar tanto en la **Tabla 14** del anexo **7.7** como en la **Figura 18**, los resultados están por debajo de los valores que se esperarían, ya que el valor de selectividad del 6FDA-DAM para CO₂/CH₄ es de 23 frente a al valor obtenido de 14 soportado en PBI. Esto se debe a que la interacción entre las diferentes capas de polímero es excesiva y no tiene lugar la formación de dos láminas paralelas y homogéneas, ya que el 6FDA-DAM se queda entre los poros de la membrana taponándolos y por ello las membranas resultan defectuosas. Cambiando el material polimérico del soporte, los resultados obtenidos para el soporte de P84® fueron mejores, pero no se continuó por esa vía ya que la permeación del gas es menor que la

reportada para el 6FDA-DAM puro²⁴ y se pasó a preparar membranas densas de 6FDA-DAM con el fin de evitar problemas de interacción/interpenetración entre polímeros.

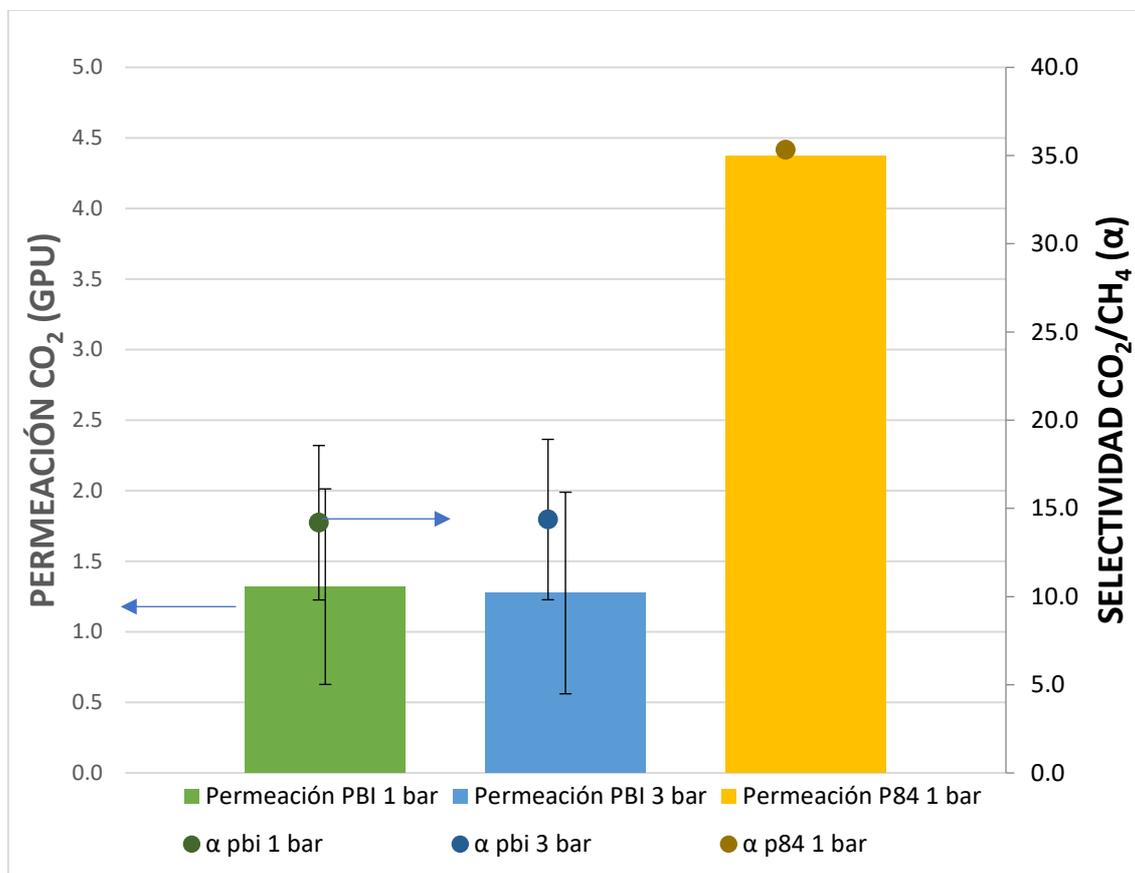


Figura 18. Resultados de separación de gases de mezcla equimolar CO₂/CH₄ con membranas finas soportadas de 6FDA-DAM sobre PBI y P84. Temperatura: 35°C y presión de la alimentación 1 o 3 bar. Las barras de error indican las desviación en la medida de al menos 3 membranas

3.2 Membranas de 6FDA-DAM con ZIF-8 preparadas por infiltración

3.2.1 Caracterización

Este tipo de membranas fueron preparadas siguiendo el procedimiento explicado en el apartado 2.3. Comparando las imágenes de 6FDA-DAM con ZIF-8 disuelto en la matriz polimérica (*casting* tradicional), ver Figura 19, en esta figura se puede observar como el ZIF-8 se distribuyó de forma homogénea en el *casting* tradicional (imagen b), mientras que añadiéndolo por infiltración no se logró una distribución homogénea formándose agregados de ZIF-8.

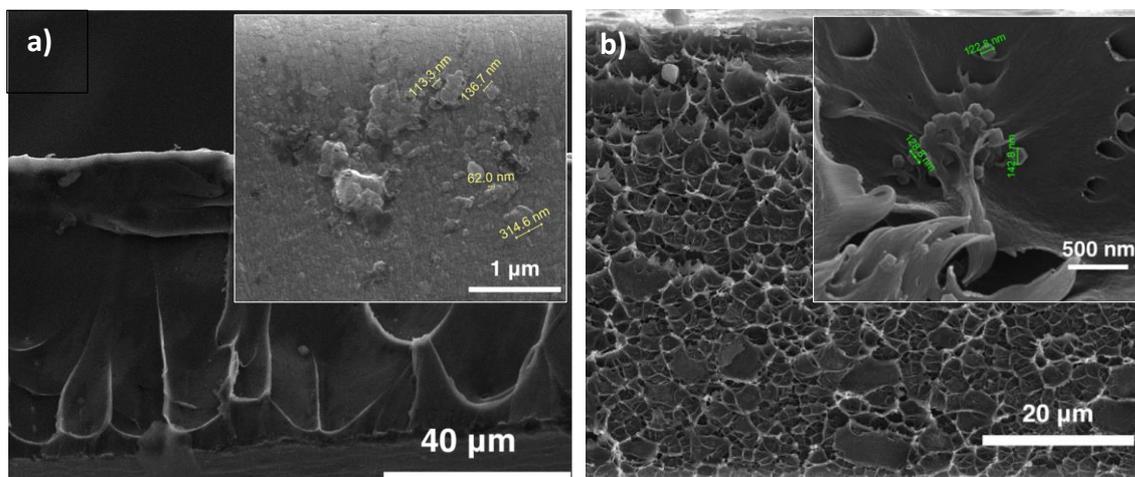


Figura 19. Imágenes SEM de la sección transversal de membranas de 6FDA-DAM con ZIF-8 preparado por infiltración (a) y siguiendo un casting tradicional (b).

3.2.2 Resultados separación de gases

En el grupo ya se habían fabricado con anterioridad membranas densas de 6FDA-DAM incorporándole ZIF-8 como material de relleno durante el proceso de disolución de polímero (preparación tradicional) como en el apartado 2.4.2. Tratando de mejorar las propiedades del 6FDA-DAM, se fabricaron membranas con este polímero incorporando ZIF-8 por infiltración mediante el procedimiento experimental descrito en el apartado 2.3.

Los resultados de separación de gases se muestran en la **Tabla 15** del anexo **7.7** y **Figura 20**. El problema de estas membranas fue que, como se ha visto en la caracterización SEM anterior, el proceso de infiltración no funcionó y la capa de ZIF-8 no se quedó perfectamente adherida, siendo la membrana defectuosa. Es por ello que los resultados de separación de gases no fueron satisfactorios obteniéndose valores de permeabilidad de 1480 barrer por lo que no se incrementó la permeabilidad del 6FDA-DAM puro.

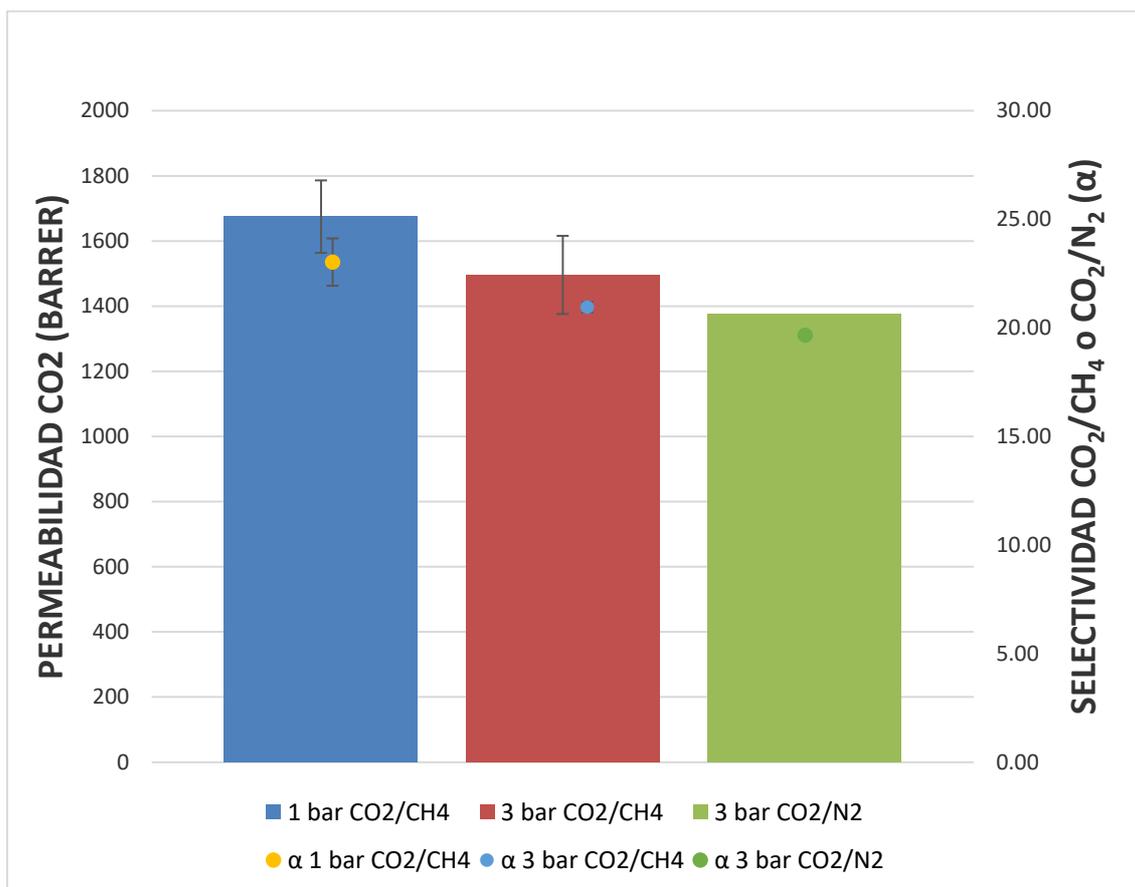


Figura 20. Resultados de separación de gases para membranas de 6FDA-DAM con ZIF-8 preparadas por infiltración Temperatura: 35°C y presión de la alimentación 1 o 3 bar. Las barras de error indican las desviación en la medida de al menos 3 membranas

Los resultados obtenidos por el grupo anteriormente para membranas densas de 6FDA-DAM con ZIF-8 incorporado en la síntesis se muestran en la **Tabla 4** y como se observa no se mejoraron, ya que tanto la permeabilidad como la selectividad es menor.

Tabla 4. Resultados de separación de gases para membranas de 6FDA-DAM con ZIF-8

Membrana	Mezcla	Presión (bar)	Permeabilidad CO ₂ (Barrer)	Selectividad CO ₂ /CH ₄	Selectividad CO ₂ /N ₂
Infiltración	CO ₂ /CH ₄	1	1480±111	23,1±1,1	-
	CO ₂ /N ₂	3	1258±120	-	19,7
Tradicional	CO ₂ /CH ₄	3	1962±249	18,4±2,0	-
	CO ₂ /N ₂	3	2310±183	-	18,3±0,5

3.3 Blends de 6FDA-DAM y PIM-1

3.3.1 Caracterización

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Como se ha explicado anteriormente se prepararon *blends* con cargas de PIM-1 del 0, 10, 20, 90 y del 100 % en peso. Las cargas del 0 y 100 % corresponden a membranas de 6FDA-DAM y PIM-1 puros, respectivamente. En la **Figura 21** observamos las imágenes SEM correspondientes a la sección transversal de los *blends* del 90 (a), 80 (b) y 10 % en peso (c) de 6FDA-DAM. A la vista de las imágenes de la **Figura 21** podemos concluir que la morfología de las membranas consta de dos partes bien diferenciadas: la matriz, que es el polímero mayoritario y las “esferas”, que son la fase dispersa del polímero minoritario y se reparten de forma homogénea en la matriz. La falta de mezcla a nivel molecular por la presencia de dos fases diferenciadas determina que el *blending* entre estos dos polímeros es heterogéneo. (En el caso del 10% de 6FDA-DAM la forma de la fase dispersa no es el de una esfera)

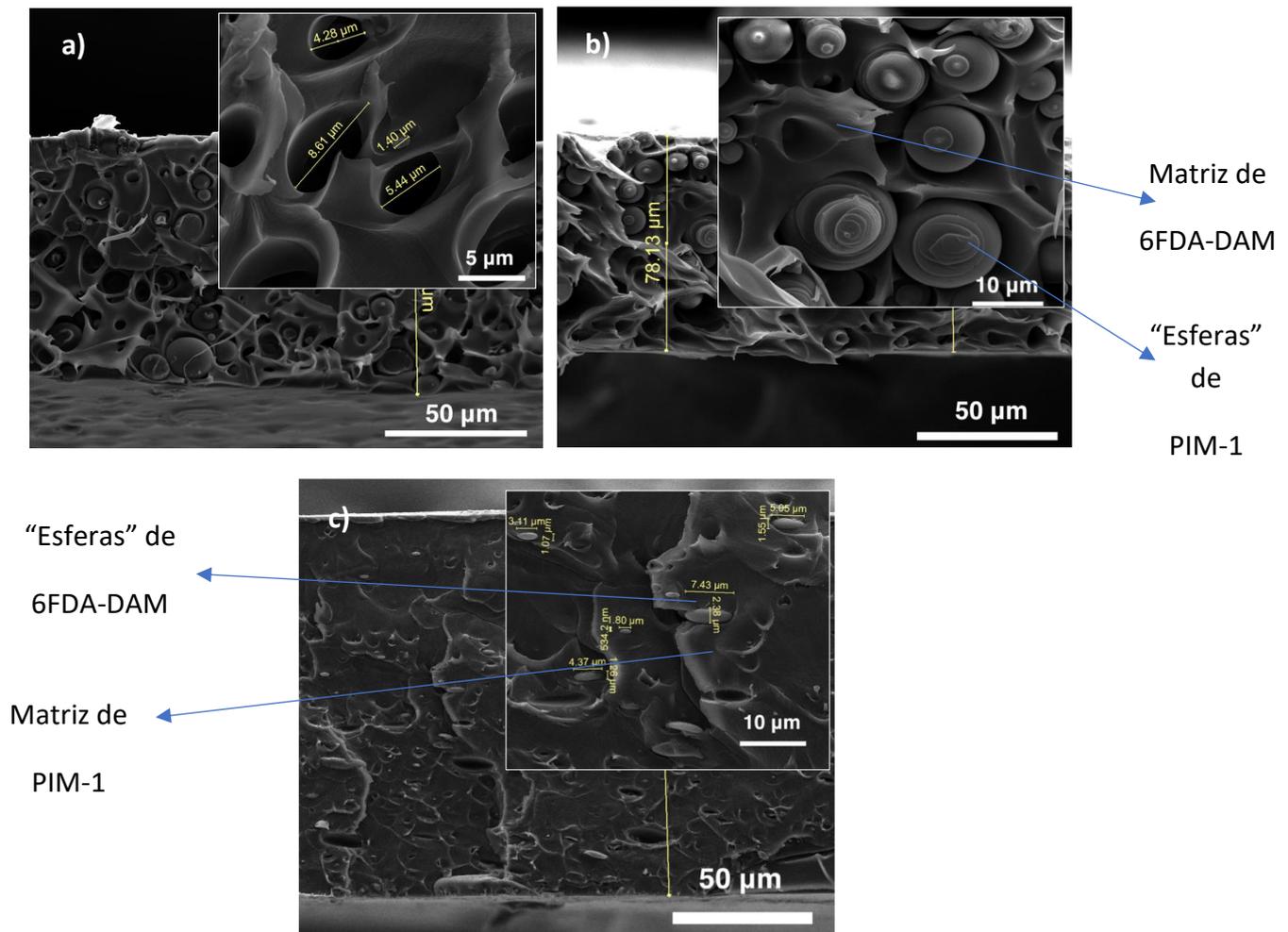


Figura 21. Imágenes SEM de la sección transversal de blends de 6FDA-DAM y PIM-1 con 6FDA-DAM del 90 (a), 80 (b) y 10 % en peso (c)

Se intentó reducir el tamaño de las “esferas” en los *blends* con un 10 % de PIM-1 para lograr una distribución más homogénea de la fase dispersa de PIM-1 en la matriz de 6FDA-DAM. Con diferentes medidas se trató de que el tiempo de evaporación del disolvente tras el *casting* fuera menor:

- Dejando secar las membranas destapadas (sin usar la parte superior de la placa Petri).
- Realizando el secado en estufa a 40, 50 y 70 °C, haciendo que el cloroformo (CHCl₃) se eliminara de forma más rápida.
- Cambiando el disolvente por diclorometano (CH₂Cl₂), ya que es más volátil que el CHCl₃ haciendo el secado más rápido. Hay que tener en cuenta que la temperatura de ebullición del CHCl₃ es de 61,2 °C frente a la del CH₂Cl₂ que es de 39,6 °C.²⁵

Con los cambios indicados, la distribución de tamaños en las esferas es muy dispar (ver Figura 41 del anexo 7.6.1), aunque sí que se puede concluir que se logró la reducción de tamaño de las esferas aumentando la temperatura de secado. Los cambios en el disolvente tanto con evaporación rápida de CHCl₃ como cambiándolo por CH₂Cl₂ no funcionaron (ver Figura 41 del anexo 7.6.1), los tamaños de las esferas están dentro del mismo rango. Además, el CH₂Cl₂ no es una opción ya que el PIM-1 no se disolvió completamente. Cabe destacar que las membranas no eran operables secadas con tratamiento térmico, ya que la evaporación rápida del CHCl₃ provocó defectos importantes (ver Figura 42 del anexo 7.6.1).

Difracción de rayos X (XRD)

Para estudiar la naturaleza de las membranas preparadas se caracterizaron por difracción de rayos X (Figura 22) siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.5.2. Como era de esperar estos *blends* presentan una banda amorfa^{17,20} en todo el rango de medición ya que ambos polímeros carecen de cristalinidad. Las bandas amorfas de ambos polímeros presentan diferentes máximos indicados en la Figura 22.

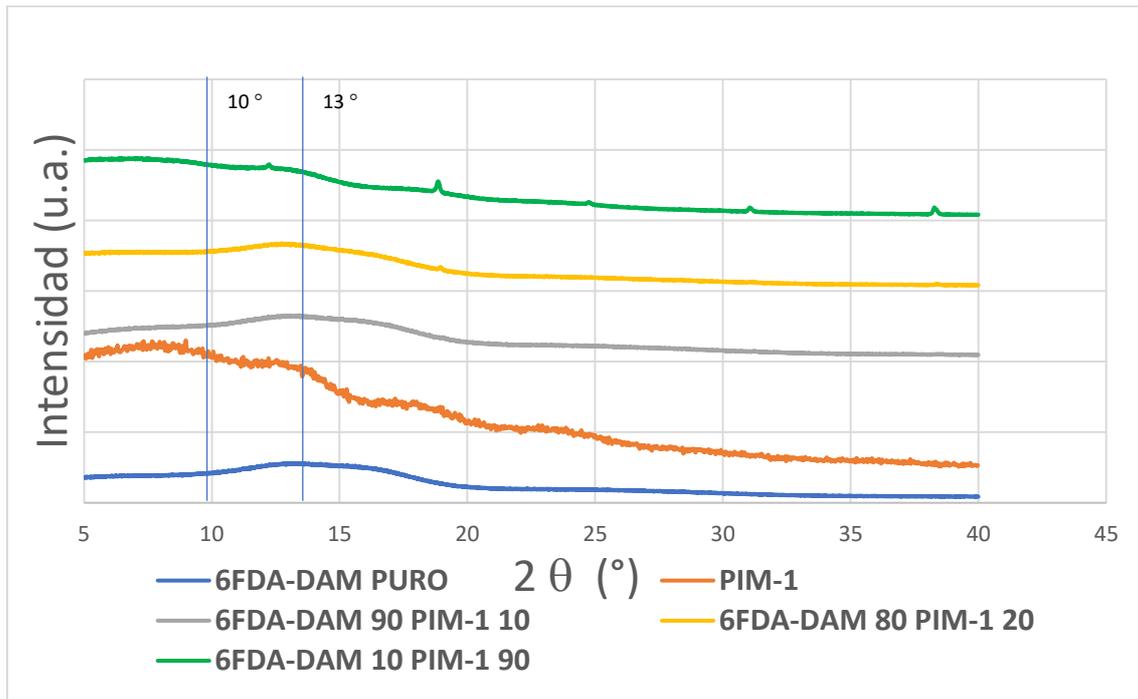


Figura 22. Espectros XRD de los distintos blends de 6FDA-DAM y PIM-1 preparados

Con la información obtenida de la **Figura 22**, se calculó el espaciado entre cadenas poliméricas mediante la ley de Bragg. Esta permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos, ver ecuación 6).²⁶ En materiales poliméricos permite estimar la distancia entre los segmentos de polímero que conforman la red.

Ecuación 6:
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta)$$

Donde:

- n es un número entero, en este caso 1.
- λ es la longitud de onda de los rayos X en este caso su valor es de 1,4 Å.
- d es la distancia entre los segmentos poliméricos, cuyas unidades son Å.
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. Aquí el máximo de la banda amorfa.

Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 5**, que recoge los ángulos a los que la banda amorfa alcanza su máximo y el espaciado d calculado. En ella puede verse como al aumentar la cantidad de PIM-1 en el *blend* también lo hace el espaciado d, con el consiguiente aumento de distancia entre cadenas poliméricas.

Tabla 5. Cálculo del espaciado *d* con la ley de Bragg.²⁶

Membrana	2 θ (°)	Espaciado <i>d</i> (Å)
6FDA-DAM PURO	13,48	5,96
6FDA-DAM/PIM-1 (90/10)	12,49	6,43
6FDA-DAM/PIM-1 (80/10)	12,30	6,53
6FDA-DAM/PIM-1 (10/90)	12,25	6,56
PIM-1 PURO	10,36	7,75

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para conocer la naturaleza de los enlaces químicos de las membranas se realizaron ensayos de espectroscopia infrarroja (FTIR) tal y como se describe en el apartado 2.5.3, obteniéndose los espectros mostrados en la Figura 23.

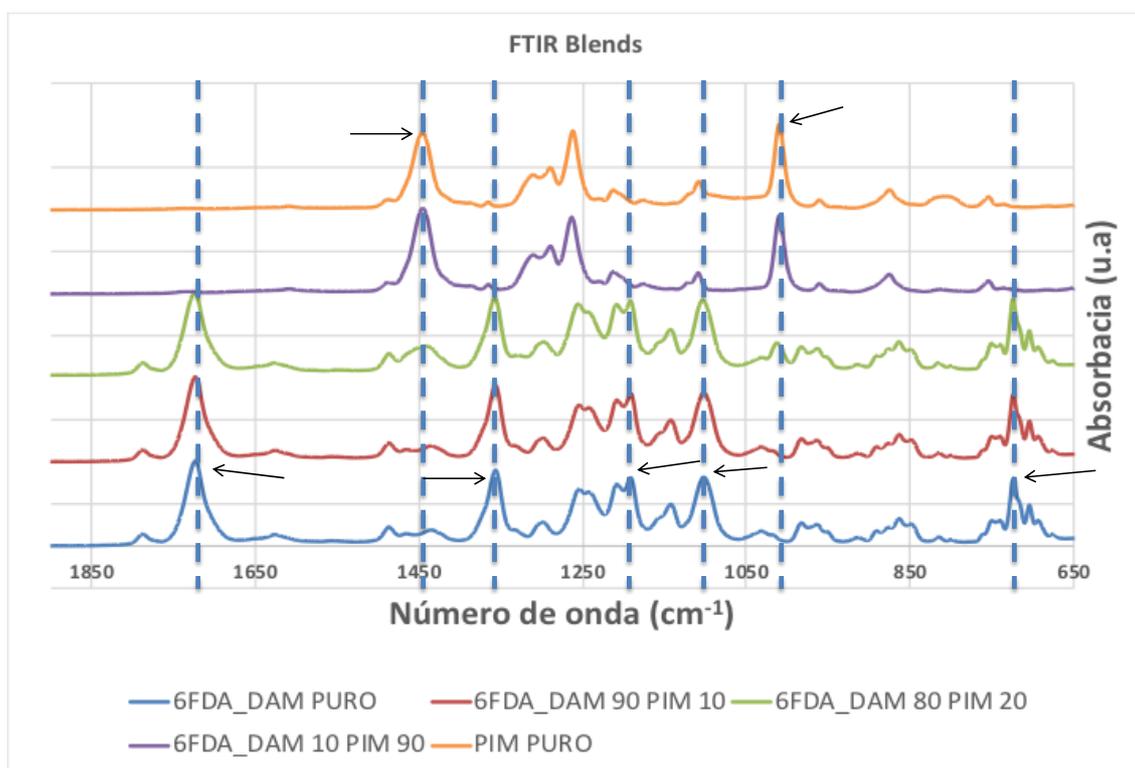


Figura 23. Espectros FTIR de los diferentes blends preparados

Como muestra la Figura 23 los picos más característicos para el 6FDA-DAM, y distintos a los del PIM-1, son los que se manifiestan a los siguientes números de onda: 1722, 1356, 1190, 1101 y 723 cm⁻¹. Mientras que para el PIM-1 solo se observan dos picos característicos diferentes al resto de espectros, con los números de onda de 1445 y 1009 cm⁻¹.

Estas bandas características son perfectamente visibles en los diferentes *blends*, a medida que aumenta la carga de cada polímero en el *blend* las bandas se hacen más reconocibles asemejándose a las de cada polímero puro. En la **Tabla 6** se muestra el posible significado de cada pico característico.^{27,28}

Tabla 6. Significado de las bandas FTIR^{27,28}

Nº de onda (cm ⁻¹)	Significado
6FDA-DAM	
1722	C=O, estiramiento
1356	C–N, estiramiento
1190	C-C aromático
1101	C-C aromático
723	Deformación del anillo imida
PIM-1	
1445	Imida C-N, estiramiento
1009	Imida C-N-C, estiramiento

Espectroscopia Raman

Con el fin de entender mejor la segregación de los polímeros en la estructura de las membranas se realizaron ensayos de espectroscopia Raman en la sección transversal de una de las membranas con un 20% de PIM-1 en peso. Para ello se enfocó el láser en dos espacios diferentes: en la matriz de la membrana y en las esferas correspondientes a la fase PIM. Los resultados se pueden ver en la **Figura 24**, la cual muestra dos espectros diferentes correspondientes al PIM-1 y al 6FDA-DAM. Como se observa en el espectro el PIM-1 tiene dos picos característicos a 1381 y 2720 cm⁻¹ mientras que el 6FDA-DAM los presenta a 1117 y 2430 cm⁻¹. Además, cabe destacar que el PIM-1 presenta fluorescencia y el 6FDA-DAM no, por la deriva que se observa en la línea base del espectro.

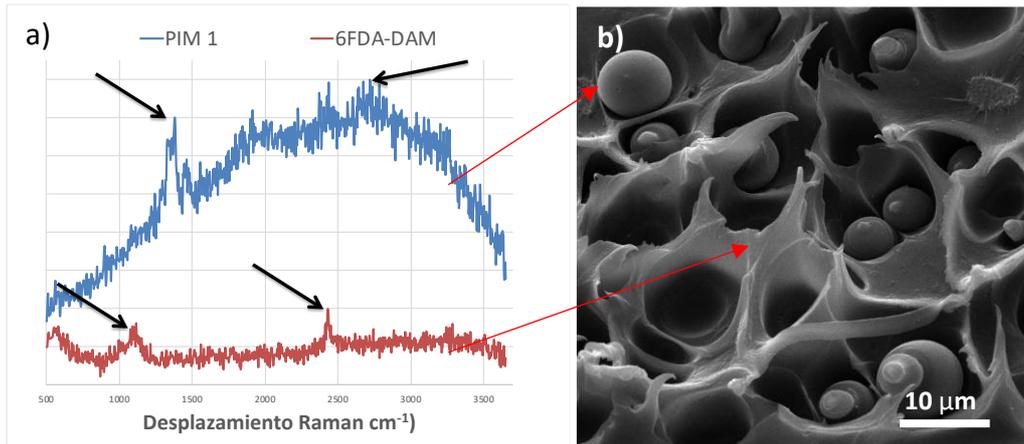


Figura 24. Análisis Raman a la sección transversal de un blend de 6FDA-DAM/PIM-1(20%) (a) e imagen de SEM de la misma membrana (b)

Análisis termogravimétrico (TGA)

Con el objetivo de conocer la estabilidad térmica de los *blends* se realizaron análisis termogravimétricos de todos ellos mediante el procedimiento explicado en el apartado 2.5.5. La Figura 25 muestra la variación en peso de los *blends* conforme aumenta la temperatura en la imagen (a) y en la imagen (b) se muestra la derivada de la variación en peso, es decir la velocidad de descomposición, frente a la temperatura. Los termogramas muestran como el 6FDA-DAM es un polímero térmicamente más estable que el PIM-1, ya que sus temperaturas de descomposición (la cual se encuentra en el punto donde es máxima la velocidad de descomposición, imagen b de la Figura 25) son de 561 y 502 °C, respectivamente. Además el PIM-1 muestra dos tramos de descomposición, el primero ya citado y uno posterior a 608 °C, también se observa una pérdida de peso en el tramo de 200-300 °C provocada por una cantidad de disolvente residual, mientras que el 6FDA-DAM sólo posee uno. Los distintos *blends* muestran una resistencia térmica intermedia entre los dos polímeros relacionada con la cantidad de cada uno en la membrana.

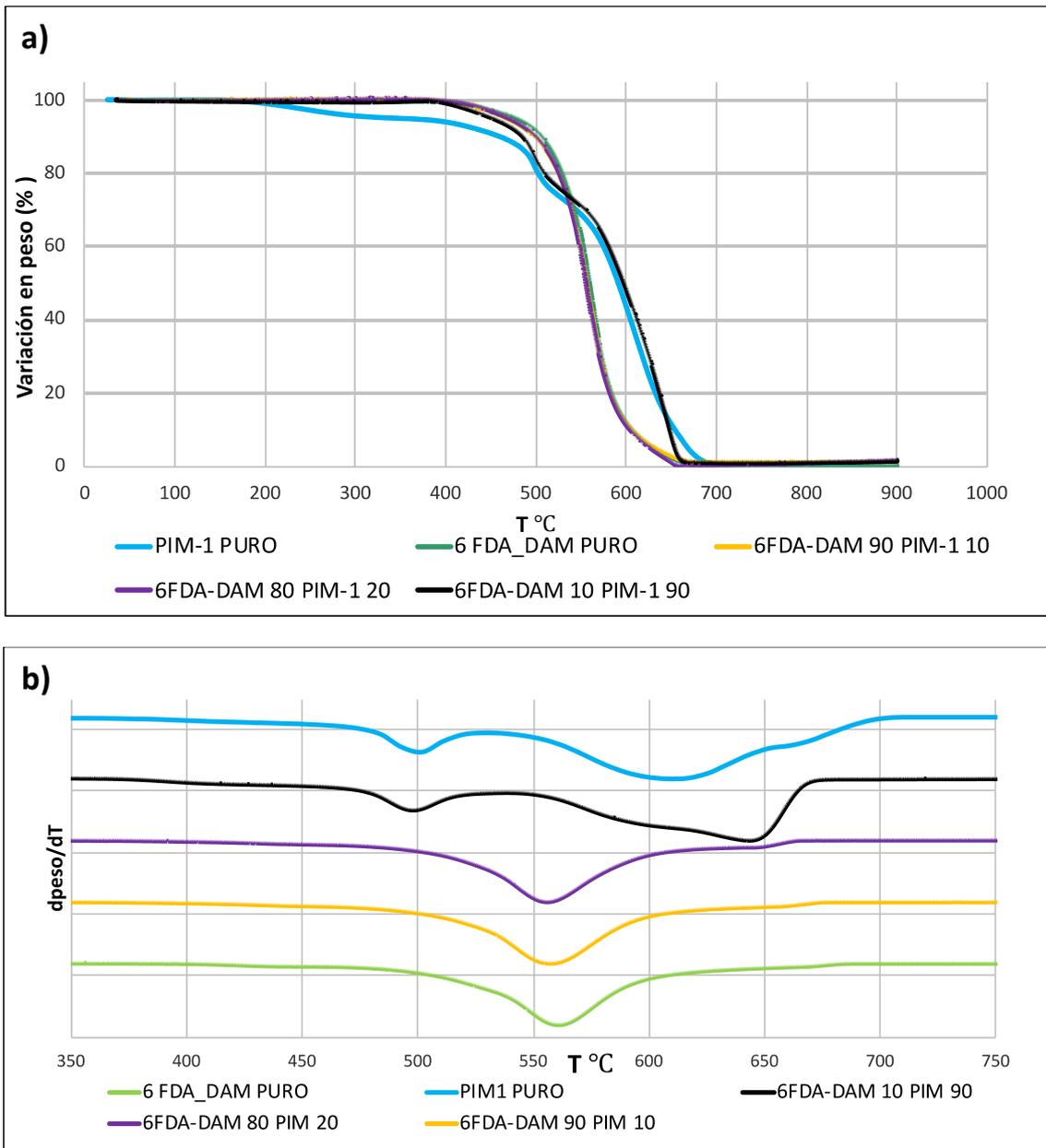


Figura 25. Análisis termogravimétrico de los blends preparados. Descomposición de los blends con la temperatura (a) y velocidad de descomposición (derivada) (b).

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Mediante el procedimiento explicado en el apartado 2.5.6 se calculó la temperatura de transición vítrea (T_g) de los *blends* preparados en el proyecto (Tabla 7).

Tabla 7. Temperaturas de transición vítrea para los blends de polímeros

% PIM-1	Temperatura de transición vítrea (° C)
0	317
10	322
20	323
100	-

Puede verse como la Tg medida da un valor similar independientemente de la cantidad de PIM incorporada en el *blend*. Además este valor esta dentro del mismo rango que la Tg del 6FDA-DAM puro reportado, el cual es de 339 °C.¹⁹ Esto es indicativo de que el *blending* llevado a cabo entre el PIM-1 y el 6FDA-DAM es de tipo heterogéneo (como ya se intuía en las imágenes SEM de la [Figura 21](#)), ya que un *blending* heterogéneo daría lugar a un nuevo polímero con una Tg intermedia entre los dos polímeros que lo constituyen. Por otro lado, el PIM-1 no posee Tg, ya que su valor supera a la temperatura de degradación del polímero, siendo imposible de medir.

3.3.2 Resultados separación de gases

Como se ha comentado anteriormente la adición de PIM-1 busca una mejora en la permeación de las membranas, por lo que para conocer qué carga de PIM-1 es la óptima se realizaron ensayos de separación de gases mediante el procedimiento experimental explicado en el apartado 2.6. Los resultados obtenidos medidos a una presión de alimentación de 3 bar y 35 °C se muestran en la [Figura 26](#) (ver valores en la [Tabla 16](#) del anexo [7.7](#)) para las dos mezclas de gases que se emplearon en el proyecto.

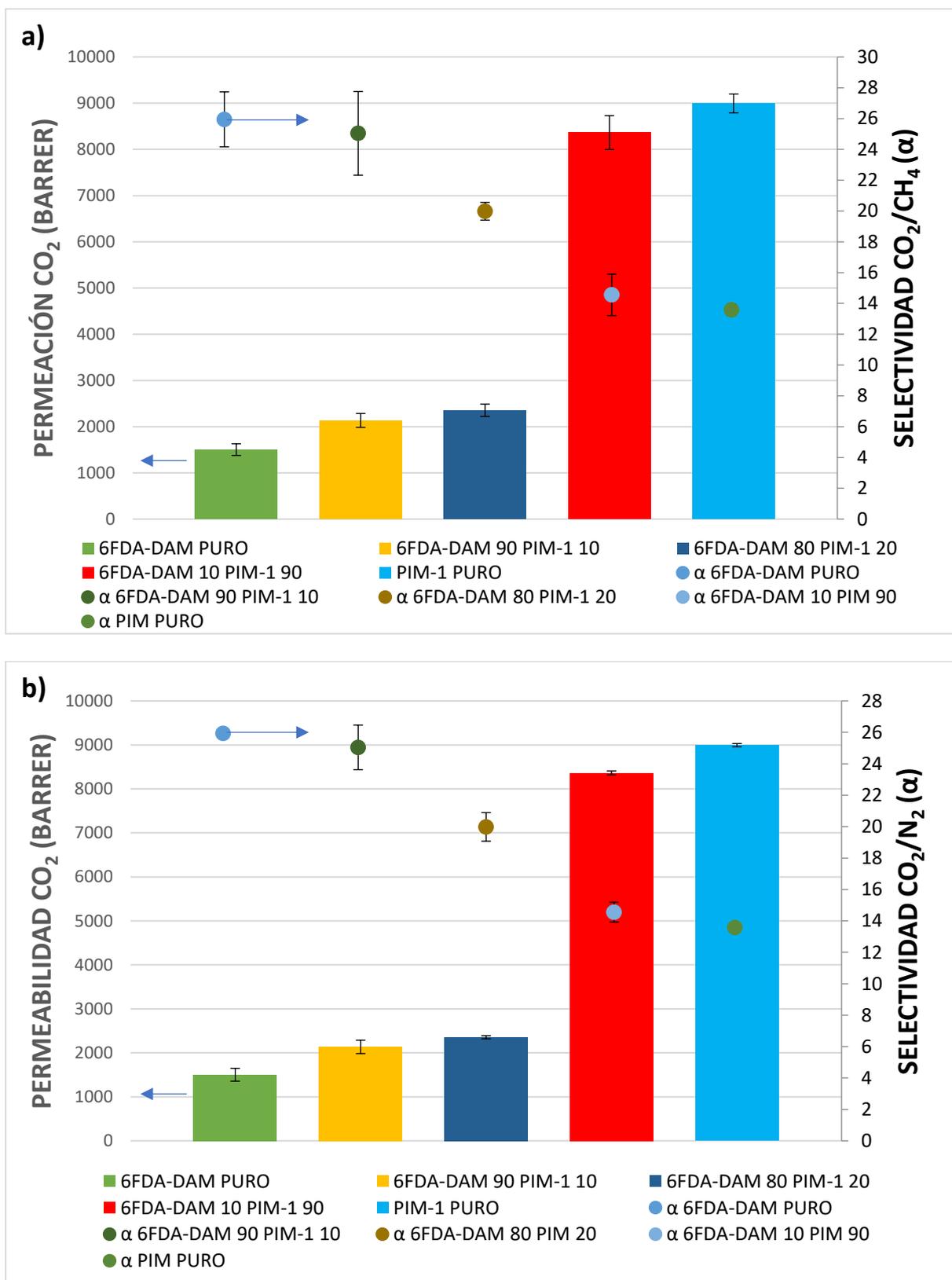


Figura 26. Resultados separación de gases los blends 6FDA-DAM/PIM-1 para las mezclas gaseosas CO₂/CH₄ (a) y CO₂/N₂ (b). Temperatura: 35°C y presión de la alimentación 3 bar. Las barras de error indican las desviación en la medida de al menos 3 membranas.

Como se puede observar en la **Figura 26** la incorporación PIM-1 en los *blends* aumenta la permeabilidad del 6FDA-DAM, pero no la selectividad, ya que los valores de separación tienden hacia los del polímero puro. Por ejemplo los valores de permeabilidad del 6FDA-DAM puro son de 1503 Barrer de CO₂ con una selectividad CO₂/CH₄ y CO₂/N₂ de 25,9 y 20,1 respectivamente, mientras que la permeabilidad del PIM-1 puro era de 8994 Barrer de CO₂ con una selectividad CO₂/CH₄ y CO₂/N₂ de 13,5 y 14,8. Con el aumento de la carga de PIM-1 hasta el 20% en peso se llegaron a valores de permeabilidad de 2355 Barrer de CO₂ con selectividades de 19,9 y 19,6 para CO₂/CH₄ y CO₂/N₂. Por esto se buscará mejorar la selectividad con la incorporación de ZIF-8 a los *blends*.

La adición de PIM-1 parece afectar de igual forma para mezclas con N₂ que con CH₄ ya que un aumento del porcentaje en peso de este aumenta la permeación y penaliza la selectividad. Aunque cabe indicar que los valores de selectividad no se ven tan afectados en nitrógeno como como para la mezcla de CH₄, por lo que la mejor combinación de polímeros es el que está cargado con 20 % en peso de PIM-1, ya que no hay una disminución notable de la selectividad y sí un aumento considerable de la permeabilidad. Las razones de que sea más permeable y más selectivo para una mezcla que para otra es porque tanto el CO₂ como el CH₄ son gases muy adsorbibles, con lo que hay una competencia entre ellos por un mecanismo de adsorción preferencial, mientras que para el N₂ los fenómenos de adsorción no son tan importantes. Además para los dos polímeros es más permeable el CH₄ que el N₂.^{28,29}

Cabe resaltar que estos resultados concuerdan con la información obtenida del cálculo del *d-spacing* entre cadenas poliméricas mediante la ley de Bragg, ya que los resultados en la **Tabla 5**, muestran que al disminuir la cantidad de PIM en el *blend* también lo hace el *d-spacing*, lo que se traduce en menor permeabilidad (dada la menor difusividad) concordando con los valores experimentales. En general los resultados concuerdan con la caracterización donde la segregación de ambos polímeros era evidente sin interacción química lo que responde a que la separación de gases sea similar a realizar una mezcla física de ambos polímeros.

3.4 Blends de 6FDA-DAM y PIM-1 con ZIF-8 como material de relleno

3.4.1 Caracterización

Los *blends* a los que se les incorporó material de relleno (ZIF-8) fueron los que eran operativos estructuralmente de acuerdo con el diagrama ternario mostrado en el apartado **2.4.2**.

Microscopía electrónica (SEM)

La **Figura 27** muestra todos los *blends* cargados con ZIF-8. Los *blends* con las proporciones de polímeros 90/10 con cargas nominales de ZIF-8 al 1, 10 y 20 % en peso son las imágenes (a), (b) y (c). En todas estas imágenes se observa que pese a dispersarse en la síntesis el ZIF-8 junto con el PIM-1, el 6FDA-DAM desplaza el material de relleno fuera de las esferas de PIM-1. Cabe destacar que la membrana cargada al 20% (carga nominal) sobrepasa el límite de carga, observándose problemas de segregación respecto a los polímeros del ZIF-8 (ver **Figura 35 del anexo 7.5.1**), perjudicando las propiedades de separación de las membranas tanto de selectividad como permeación.

Las imágenes (d) y (e) de la **Figura 27** son las correspondientes a los *blends* con la proporción 80/20. La distribución de los componentes en la estructura de la membrana es exactamente la misma que la observada en el *blend* anterior, el 6FDA-DAM expulsa al material de relleno del PIM-1 y el ZIF-8 se coloca en la matriz de 6FDA-DAM alrededor de las esferas de PIM-1. Al igual que para el *blend* con la proporción 90/10 la carga de ZIF-8 tiene un óptimo y en el *blend* 80/20 con la carga nominal del 10% comenzaron los problemas segregación y aglomeración del material de relleno.

El último *blend* al que se realizó esta caracterización fue el que se preparó con las proporciones inversas, 10/90 (6FDA-DAM/PIM-1), y sirvió para confirmar lo ya dicho anteriormente y es que como se observa en la imagen (f) de la **Figura 27** el PIM-1 pasó a ser la matriz del *blend* y en ella se formaron óvalos de 6FDA-DAM. El material de relleno (ZIF-8) se repartió en la interfase del 6FDA-DAM con la matriz del PIM-1.

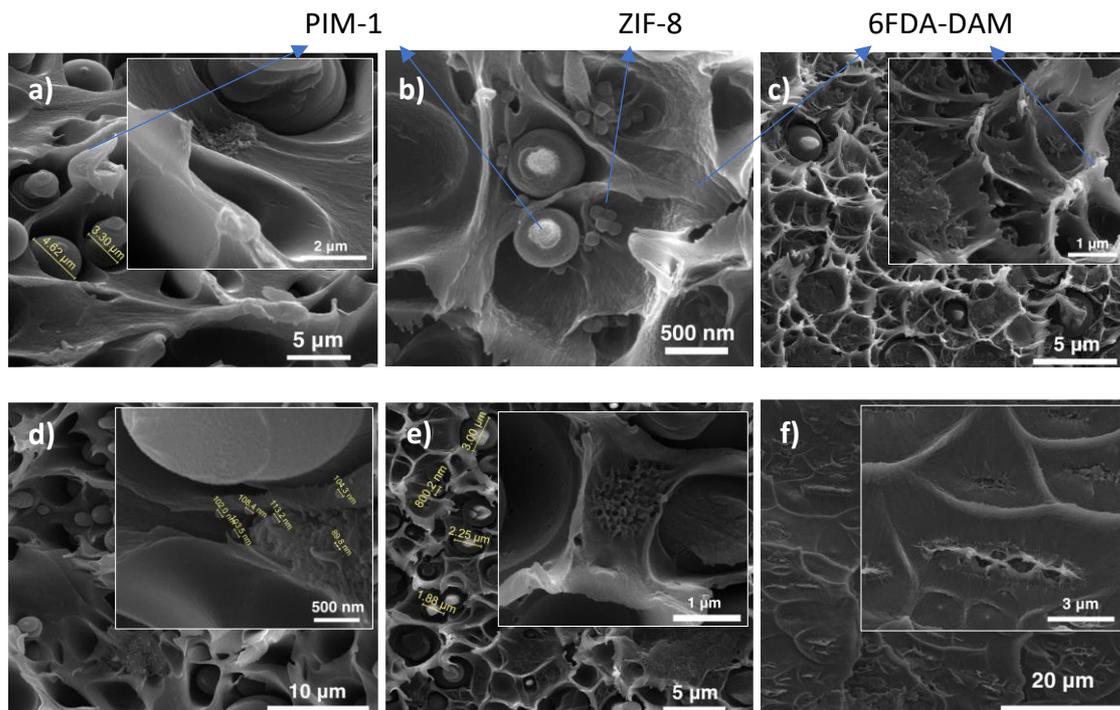


Figura 27. Imágenes SEM de la sección transversal de blends de polímeros con ZIF-8: blends 6FDA-DAM/PIM-1 (90/10) cargados al 1% (a), 10% (b) y 20% (c) en peso de ZIF-8, blends 6FDA-DAM/PIM-1 (80/20) cargados al 2% (d) y 10% (e) en peso de ZIF-8 y blends 6FDA-DAM/PIM-1 (10/90) cargado al 10% en peso de ZIF-8 (f).

De las distintas imágenes puede concluirse como el ZIF-8 tiene una mayor afinidad por la fase 6FDA-DAM que por la fase PIM-1. Esto hace que el MOF difunda del PIM-1, polímero en el que se dispersa en la síntesis, al 6FDA-DAM alojándose principalmente en la interfase entre polímeros. Este realojamiento resulta beneficioso, ya que ayuda a la dispersión del material de relleno en la membrana.

Para corroborar lo anterior se utilizó la técnica SEM-EDX obteniéndose [la Figura 28](#) que muestra el *blend* con la proporción 10/90 (6FDA-DAM/PIM-1) con una carga nominal del 10 % en peso de ZIF-8. En la Figura 29b se observa como el Zn del ZIF-8 sólo se detecta en los óvalos, demostrando la afinidad del MOF por el 6FDA-DAM frente al PIM-1. Además el 6FDA-DAM contiene F y la señal de este elemento (Figura 29c) coincide perfectamente con la del Zn.

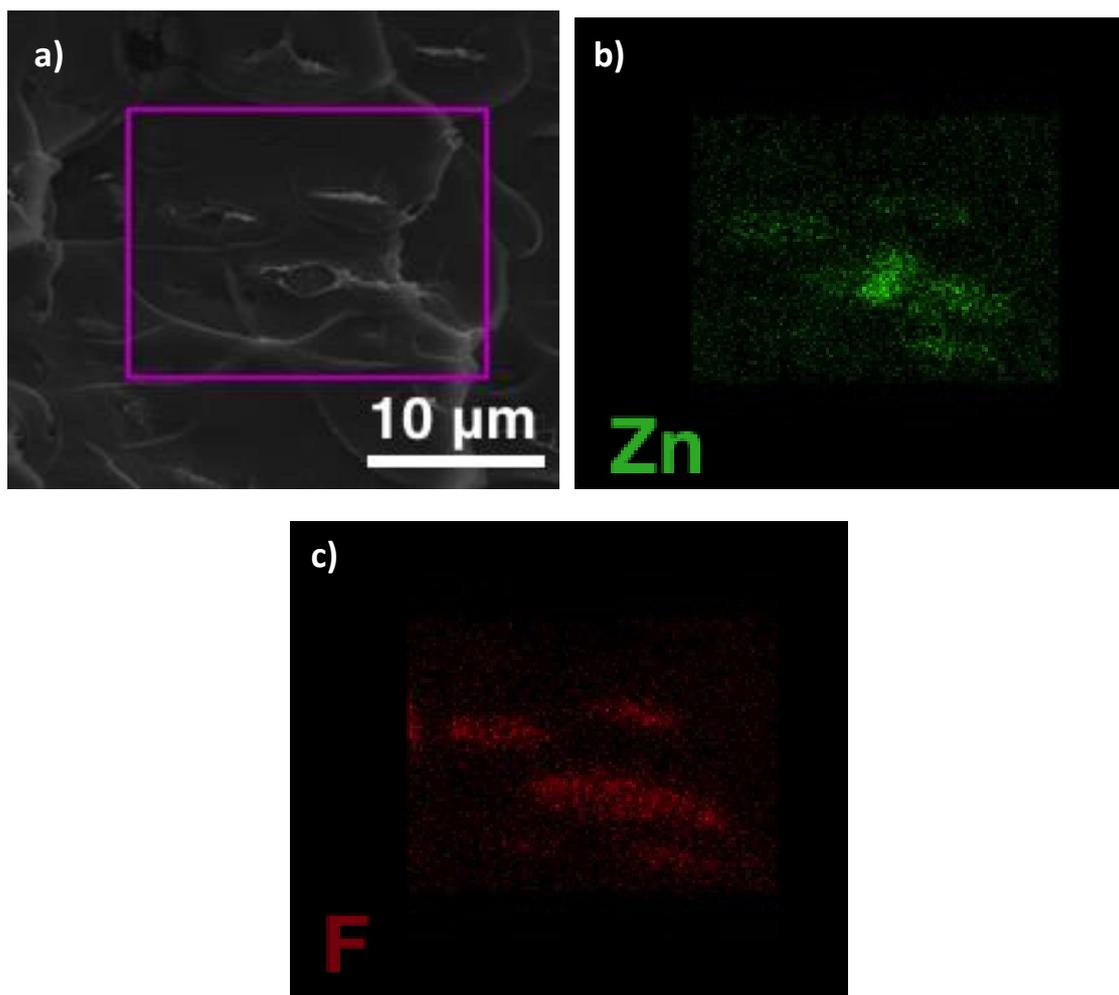


Figura 28. EDX a un blend 10/90 cargado al 10 % de ZIF-8 en peso. Zona de mapeo (a), análisis elemental del Zn (b) y análisis elemental del F (c).

Spectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la [Figura 43](#) del anexo [7.6.2](#) se muestra el espectro para el *blend* 90/10 (6FDA-DAM/PIM-1) con las distintas cargas de ZIF-8 (1, 10, 20% en peso). La similitud en los modos de vibración del ZIF-8 con los de los polímeros hace difícil apreciar señales diferentes en los espectros de los *blends* que incorporan este material de relleno.

Difracción de rayos-X (XRD):

Se realizaron ensayos de difracción de rayos-X (XRD) para observar la cristalinidad del ZIF-8 añadido a en los *blends* con las proporciones 90/10, 80/20 y 10/90 (6FDA-DAM/PIM-1), obteniéndose los espectros mostrados en la [Figura 44, imágenes \(a\), \(b\) y \(c\)](#) del anexo [7.6.3](#)

En el caso de los *blends* cargados con ZIF-8 puede apreciarse claramente la presencia de este ZIF en todos ellos, ya que en todas las *blends* con diferentes cargas se observan los picos más característicos del ZIF-8 a valores de $2:\theta$ de $7,4^\circ$; $10,5^\circ$; $12,8^\circ$; $18,15^\circ$ y $27,1^\circ$,

asegurando que el material de relleno es el ZIF-8, que está en todas las membranas preparadas y que su estructura ha permanecido inalterada durante el proceso de preparación de las mismas.

Análisis termogravimétrico (TGA)

Con el objetivo de conocer la estabilidad térmica de los *blends* con ZIF-8 además de su carga real de material de relleno se realizaron análisis termogravimétrico, en los que se concluyó que la carga de ZIF-8 no presenta ninguna influencia en la estabilidad térmica que se mantiene constante (ver **Figura 45 46 y 47** del anexo **7.6.4**).

En la , la diferencia entre la carga nominal y la carga real se debe a errores experimentales durante la fase de síntesis.

Tabla 8 se muestra la carga real de ZIF-8 calculada como se indica en el anexo **7.6.4**, la diferencia entre la carga nominal y la carga real se debe a errores experimentales durante la fase de síntesis.

Tabla 8. Cargas de ZIF-8 en los blends.

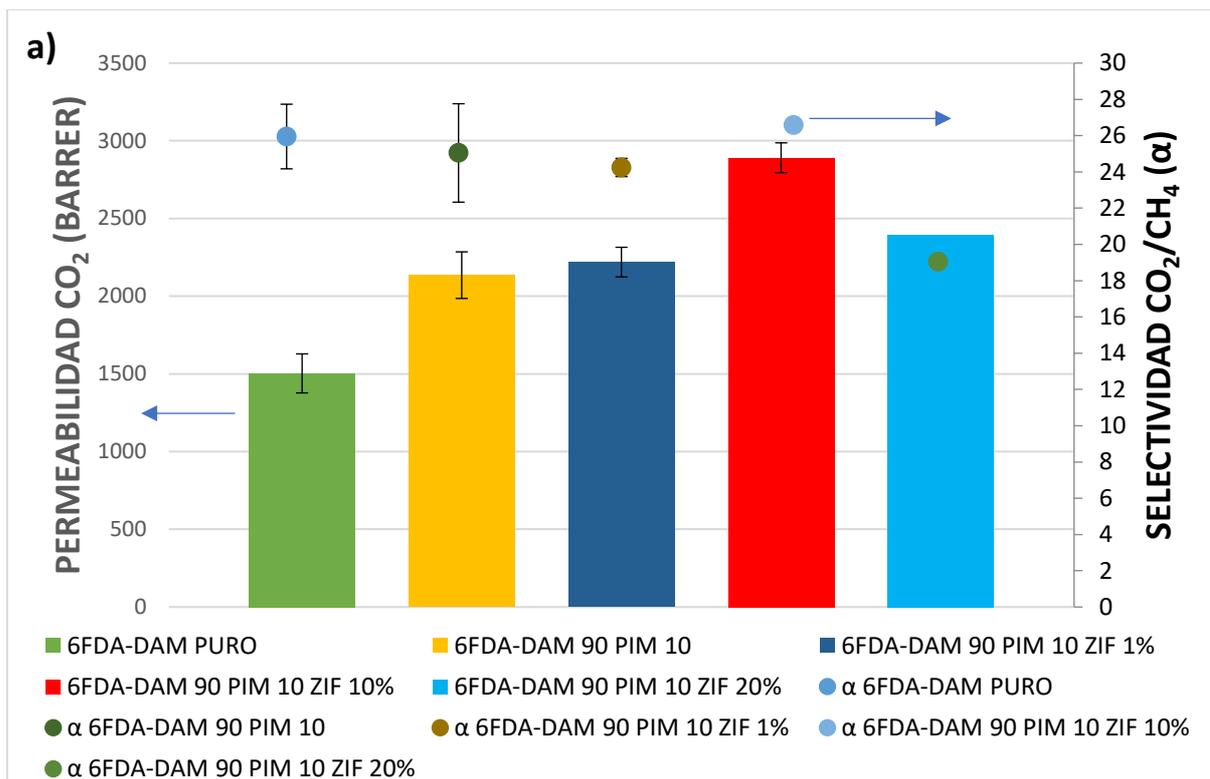
Blends (6FDA-DAM/PIM-1)	Carga Nominal (%)	Carga real (%)
90/10	1	0,58
	10	11,14
	20	22,21
80/20	2	3,06
	10	7,83
10/90	1	1,86
	10	13,41

3.4.2 Resultados separación de gases

Como se ha comentado anteriormente una opción para mejorar las propiedades de separación de las membranas es la dispersión de MOFs. En este proyecto en concreto se usó el ZIF-8, que gracias a su porosidad y tamizado molecular tiene propiedades de separación, además con respecto a otros tamizados moleculares tiene la ventaja de que el MOF dado su carácter orgánico-inorgánico es más compatible con los polímeros que son orgánicos. Para conocer la carga óptima de material de relleno en los *blends* se realizaron ensayos de separación de gases mediante el procedimiento experimental explicado en el apartado 2.6. Los resultados se muestran a continuación agrupados por la cantidad de PIM-1 en el *blend*:

- Blend 90/10 (6FDA-DAM/PIM-1):

Estos *blends* se cargaron con las proporciones nominales de ZIF-8 mencionadas anteriormente (1, 10, 20 % en peso). Cargas del 20% y superiores comenzaron a dar problemas de agregación del ZIF-8 como ya se ha mostrado con anterioridad. Los resultados de separación de gases se muestran muestra en la **Figura 29** para las mezclas CO₂/CH₄ y CO₂/N₂ (ver valores de la **Tabla 17** del anexo **7.7**).



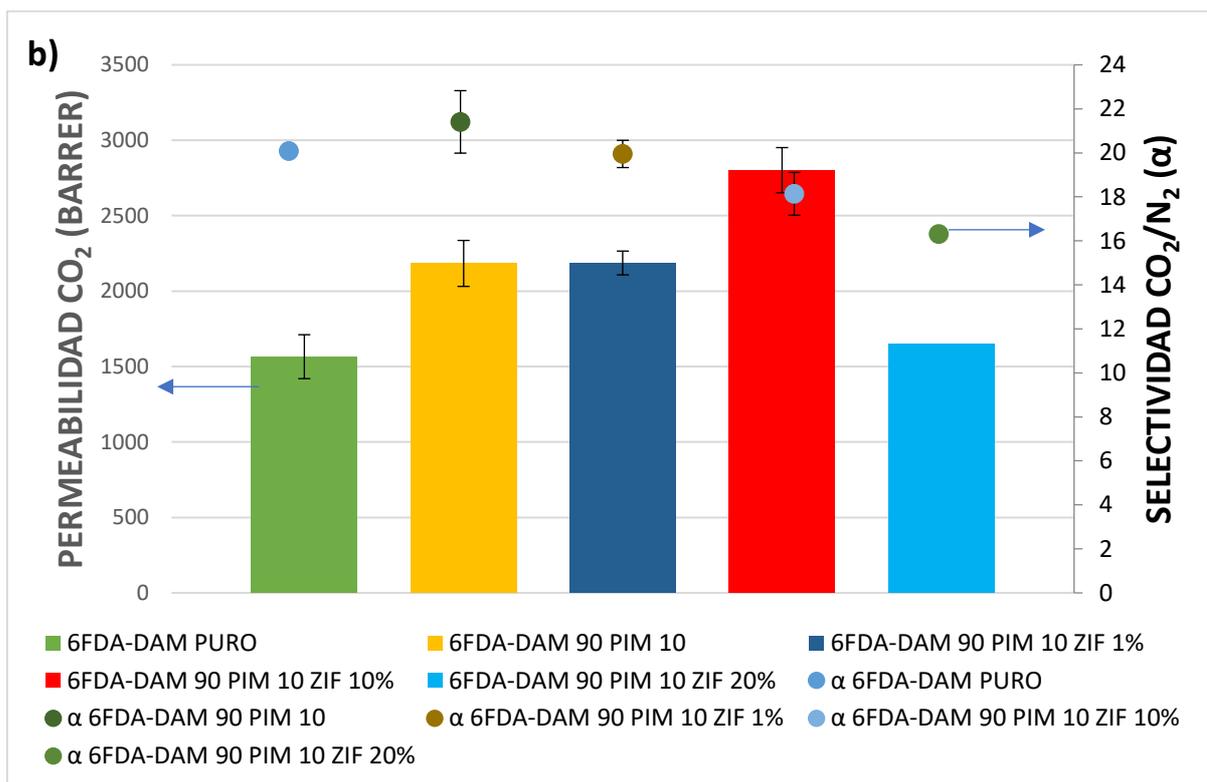


Figura 29. Resultados separación de gases de los blends: 90/10 con distintas cargas de ZIF-8 para las mezclas gaseosas CO₂/CH₄ (a) y CO₂/N₂ (b). Temperatura: 35°C y presión de la alimentación 3 bar. Las barras de error indican las desviación en la medida de al menos 3 membranas.

Como se muestra en la **Figura 29** para el CO₂/CH₄ la adición de ZIF-8 a las membranas incrementa significativamente la permeabilidad de CO₂, que empieza con un valor de 1503 Barrer para el 6FDA-DAM puro y termina alcanzando los 2395 Barrer para el *blend* con 20% de ZIF-8, siendo está una de las propiedades más importantes a la hora de implantar esta tecnología en la industria. Además se consiguió estabilizar la selectividad CO₂/CH₄, incluso llegándose a mejorar para la carga del 10% de ZIF-8 respecto a la selectividad del polímero puro. Se debe indicar que los *blends* cargados al 20% de ZIF fueron defectuosas y el único valor que se logró medir de separación es atípico en la tendencia. La existencia de un valor de carga óptimo es típico en membranas mixtas (MMMs), ya que una cantidad elevada de material de relleno deriva en problemas de compatibilidad entre este y la matriz polimérica, apareciendo huecos no selectivos a la separación de gases.

Los resultados para la mezcla de gases CO₂/N₂ son análogos a los de la otra mezcla de gases CO₂/N₂. La adición de material de relleno mejora notablemente la permeabilidad de las membranas con una pérdida de selectividad conforme aumenta la carga pero manteniendo los valores de selectividad estables en el rango de 18-20

A la vista de los resultados obtenidos para ambas mezclas de gases la carga óptima de ZIF-8 fue la del 10% en peso ya que mejoró los valores de permeabilidad (llegando al valor de 2890 Barrer de CO₂) sin perjudicar demasiado la selectividad de las membranas. De esta manera la MMMs de ZIF-8 basada en un *blend* de 6FDA-DAM/PIM-1 90/10 consigue mejorar la capacidad de separación del 6FDA-DAM puro tanto en términos de permeabilidad como de selectividad.

- *Blend* 80/20 (6FDA-DAM/PIM-1):

Estos *blends* se cargaron con las proporciones nominales de ZIF-8 mencionadas anteriormente (2 y 10 % en peso), los resultados de separación de gases se muestran en la **Tabla 18** y en la **Figura 48** del anexo **7.7** para ambas mezclas de gases.

Como se muestra en la **Tabla 18** y en la **Figura 48** la adición de ZIF-8 a las membranas incrementa la permeación, pero su efecto es menor ya que tienen más contenido de PIM-1 cuyo valor de permeabilidad es muy alto. El valor máximo de flujo alcanzado son **2866 Barrer** de CO₂ para la carga máxima de ZIF-8. Además en este caso se consigue una mejora en los valores de selectividad con la adición de material de relleno al 2% en peso, ya que con un 10% de ZIF-8 la selectividad es prácticamente la misma que sin material de relleno pero se ha mejorado la permeación. Cargas mayores del 10% para estas proporciones en el *blend* son inviables ya que comienza a haber problemas de agregación del material de relleno.

Para la mezcla de CO₂/N₂, el comportamiento es análogo. El incremento de permeabilidad es mucho menos notable y los valores de selectividad CO₂/N₂ se mantienen estables en el rango de 18-20, ya antes comentado.

A la vista de los resultados la carga óptima para este *blend* es la del 2% de ZIF -8, ya que se consigue la máxima selectividad manteniendo un flujo de gases elevado.

- *Blend* 10/90 (6FDA-DAM/PIM-1):

Estos *blends* se cargaron con una cantidad de ZIF-8 correspondiente al 10% en peso. Los resultados de separación de gases se muestran muestra en la **Tabla 19** y en la **Figura 49** del anexo **7.7** para ambas mezclas de gases. Al igual que en los *blends* anteriores se logra una mejora de la permeación a costa de perjudicar la selectividad pero en este caso los valores de selectividad son muy bajos debido a que el polímero PIM-1, ahora la fase mayoritaria, tiene una permeabilidad muy alta pero una selectividad muy baja.

3.5 Resumen general de los resultados

Con el objeto de recoger todos los resultados de separación de gases obtenidos en un gráfico resumen, se han introducido los valores de permeabilidad de CO₂ y los de selectividad para las mezclas CO₂/CH₄ y CO₂/N₂ de los apartados 3.3.2 y 3.4.2 en distintos

gráficos de Robeson, una para cada mezcla de gases, recogidos en la **Figura 30** y la **Figura 31**, respectivamente.

Los gráficos de Robeson muestran el compromiso entre selectividad y permeabilidad, ya que al aumentar la selectividad de la membrana disminuye la permeabilidad y viceversa comentado en el apartado **1.3**. Este comportamiento lo corroboró Robeson en 1991 al representar la selectividad frente a la permeabilidad en escala logarítmica de las diferentes membranas poliméricas reportadas hasta la fecha para diferentes mezclas gaseosas, mostrando así un límite superior (“upper bound”), el cual ninguna membrana polimérica sobrepasaba. En 2008 actualizó estas gráficas, obteniendo un nuevo límite.^{11,15,16}

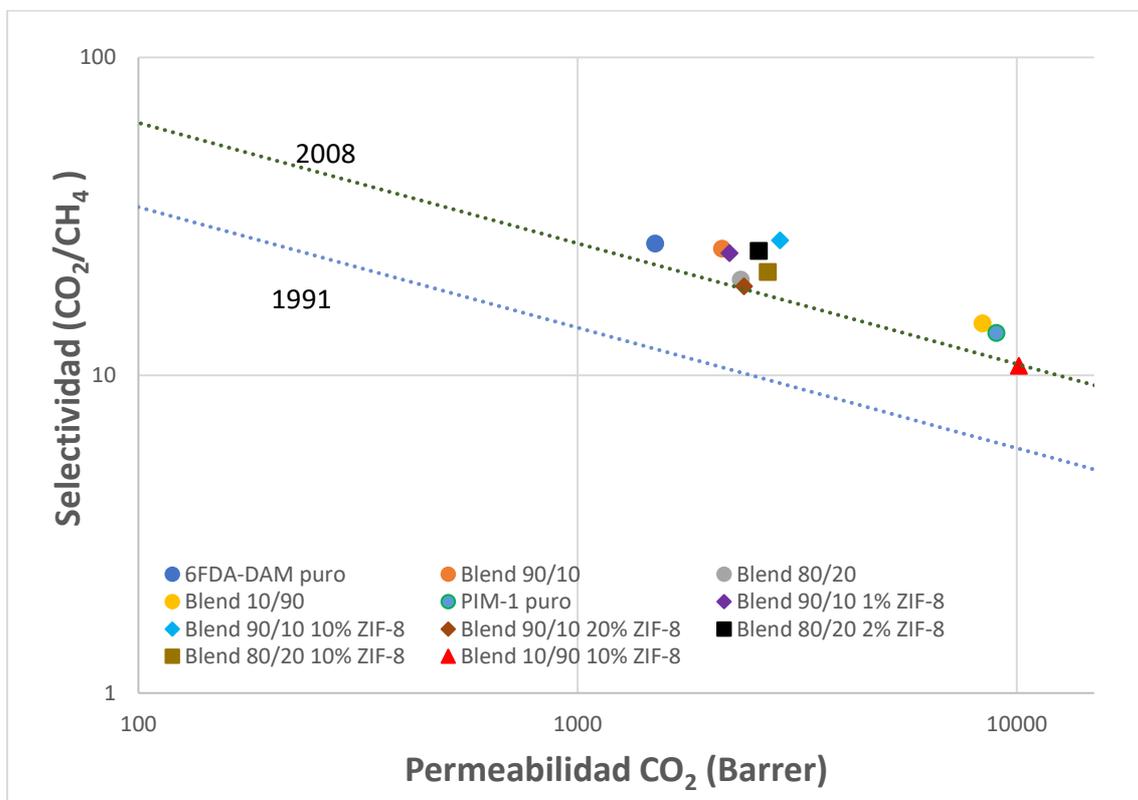


Figura 30. Gráfico de Robeson con los blends de 6FDA-PIM-1 y cargas de ZIF-8 preparados en este proyecto para la separación de la mezcla gaseosa CO_2/CH_4 .

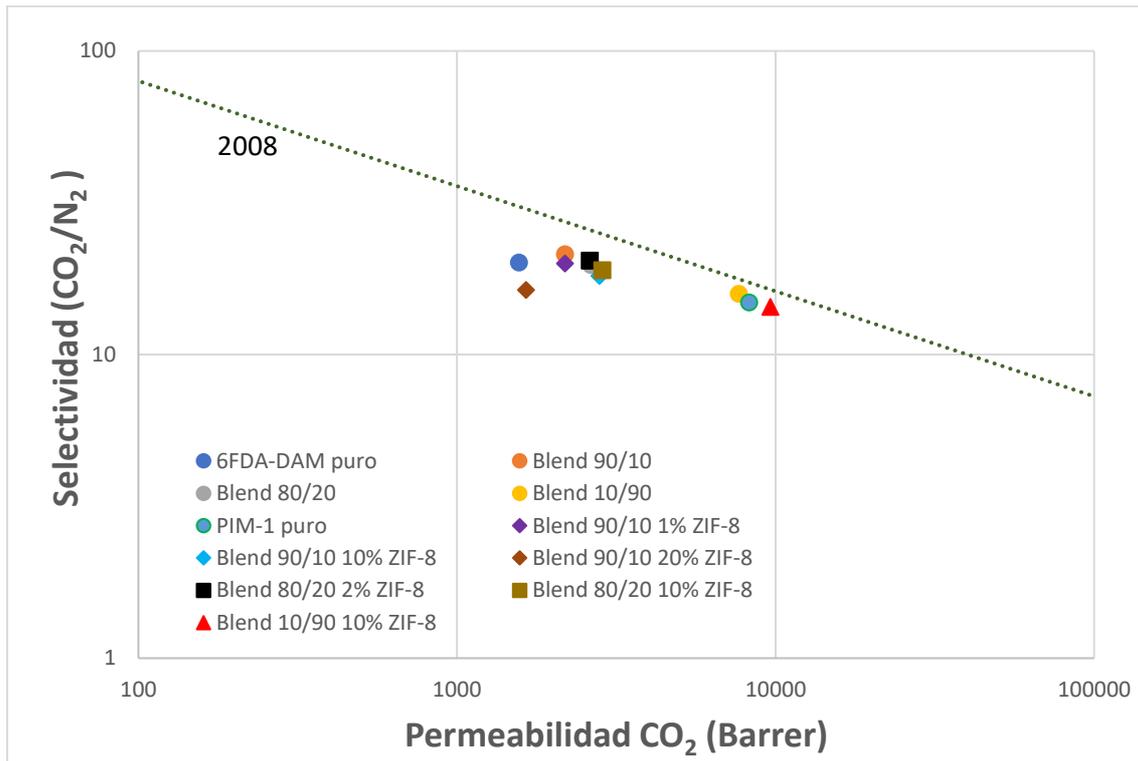


Figura 31. Gráfico de Robeson con los blends de 6FDA-PIM-1 y cargas de ZIF-8 preparados en este proyecto para la separación de la mezcla gaseosa CO₂/N₂.

La región atractiva para los procesos de separación tanto CO₂/CH₄ como CO₂/N₂ se localiza en la parte superior derecha de los gráficos de la Figura 30 y la Figura 31, puesto que esto significa una gran permeabilidad con una alta selectividad. Alcanzar este región implica superar los límites definidos por Robeson para los polímeros existentes entre los años 1991 y 2008.¹⁶ Como puede observarse en la Figura 31 los blends preparados quedan cerca del límite impuestos por Robeson para la mezcla CO₂/N₂, ya que como se ha comentado en apartados anteriores aunque se conseguía incrementar la permeabilidad de las membranas la selectividad permanecía estable entre los valores de 18-21.

Por otro lado, para la mezcla CO₂/CH₄ todos los blends preparados superan los límites de Robeson, a excepción del blend con la proporción 10/90 (6FDA-DAM/PIM-1) y 10% de ZIF-8, que quedan de nuevo cerca. Cabe destacar que los mejores blends, como ya se ha comentado en apartados anteriores, son los de la proporción 90/10 (6FDA-DAM/PIM-1) y 10% de ZIF-8, ya que muestran un compromiso entre una permeabilidad alta y una selectividad adecuada.

A modo resumen se muestra la Tabla 9, que contiene los valores de partida del proyecto de separación de gases para el polímero puro 6FDA-DAM sin y con material de relleno junto con los mejores resultados de los blends preparados. Como refleja la tabla 9 la

mejor membrana preparada es el *blend* con la proporción 90/10 de los polímeros y 10% en peso de ZIF-8.

Tabla 9. Resumen de los mejores resultados del proyecto.

Membranas	Permeación CO ₂ (mezcla CO ₂ /CH ₄) (Barrer)	Permeación CO ₂ (mezcla CO ₂ /N ₂) (Barrer)	Selectividad CO ₂ /CH ₄ (-)	Selectividad CO ₂ /N ₂ (-)
6FDA-DAM	1258	1370	20,9	19,7
6FDA-DAM con 10% de ZIF-8	1962	2310	18,4	18,3
Blend 90/10	2135	2183	25,0	21,4
Blend 90/10 con 10% de ZIF-8	2890	2801	26,5	18,1
Blend 80/20	2355	2638	19,9	19,6
Blend 80/20 con 2% de ZIF-8	2586	2863	21,1	18,9

4 MODELADO DE LA SEPARACIÓN DE GASES CON MEZCLAS DE POLÍMEROS

Con el objetivo de analizar los resultados experimentales obtenidos se trató de modelarlos probando a ajustar los resultados empíricos de separación de gases a los modelos de “Maxwell”, “Bruggeman” y “Bottecher y Higuchi”, (ver anexo 7.8) y el modelo logarítmico que se muestra a continuación.

El modelo logarítmico es utilizado en mecanismos de transporte sobre mezclas de polímeros y se basa en la ecuación 7, que explica como el logaritmo de la permeabilidad de una mezcla es proporcional al logaritmo de la permeabilidad de cada polímero puro³⁰ lo que estaría de acuerdo con lo observado en la caracterización de poca interacción entre los polímeros:

Ecuación 7:
$$\ln (P_{eff}) = \phi_1 \cdot \ln(P_1) + \phi_2 \cdot \ln(P_2)$$

Teniendo en cuenta que ϕ_1 y ϕ_2 deben sumar uno, la ecuación 7 puede reagruparse como se muestra en la ecuación 8:

Ecuación 8:
$$\ln (P_{eff}) = \ln(P_2) + \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) \cdot \phi_1$$

Donde:

- P_{eff} es la permeabilidad del *blend*.
- P_1 y P_2 son las permeabilidades de ambas fases (siendo el 1 la fase continua y 2 la fase dispersa).
- ϕ es la fracción volumétrica del polímero minoritario (fase discontinua o dispersa).

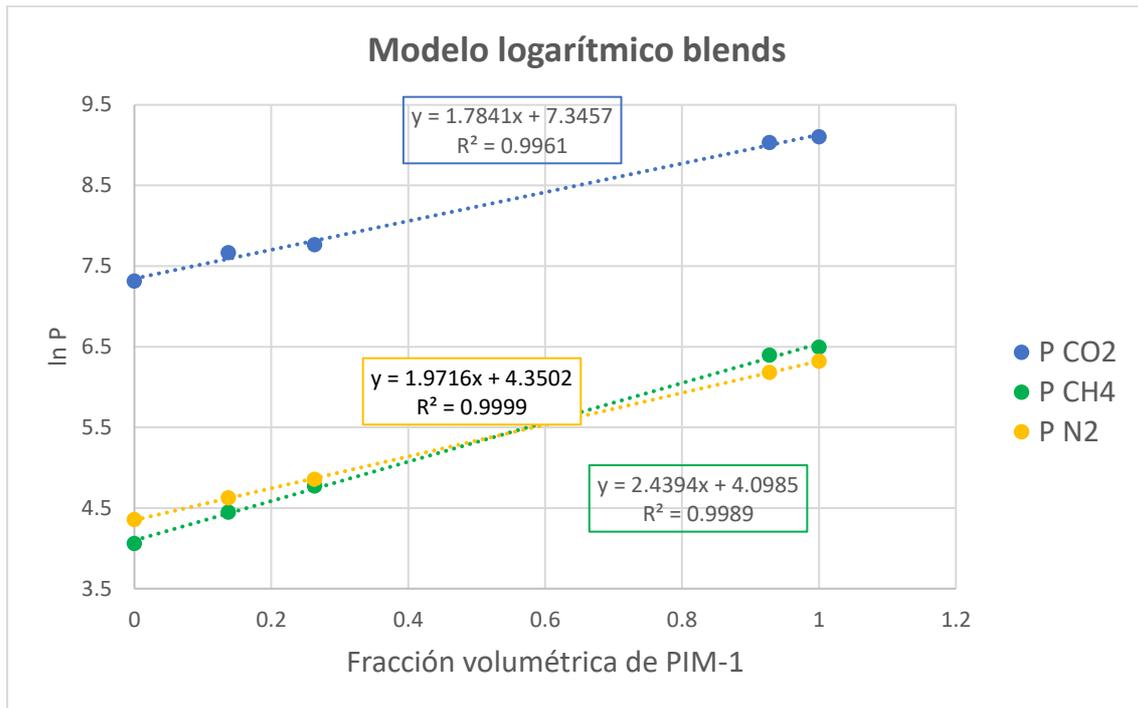


Figura 32. Ajuste al modelo logarítmico para los blends..

Como queda reflejado en la **Figura 32**, los parámetros estadísticos muestran como el modelo logarítmico se ajusta perfectamente a los resultados de los *blends* siendo la ordenada en el origen el logaritmo de la permeabilidad de la fase discontinua (PIM-1).

Los modelos de “Maxwell”, “Bruggeman” y “Bottecher y Higuchi”, que se encuentran en el anexo **7.8**, se ajustan peor a los datos experimentales, y se propone el modelo logarítmico como modelo válido en todo el rango de fracciones volumétricas.

5 CONCLUSIONES

En este proyecto se ha estudiado la mejora del polímero 6FDA-DAM para la separación de las mezclas de gases CO₂/CH₄ y CO₂/N₂ que son los principales componentes de las corrientes de gas natural y biogás y los gases de poscombustión.

Para lograr la mejora del polímero 6FDA-DAM se han utilizado diversos procedimientos, en ocasiones combinados: a) La formación de capas finas de 6FDA-DAM para aumentar la permeación. b) La obtención de *blends* de polímeros con el polímero más permeable PIM-1 y c) La adición de cargas de un MOF con propiedades de separación como es el ZIF-8. Tras la caracterización de las membranas preparadas por diversas técnicas y la realización de ensayos de permeación, para determinar su calidad, se pueden extraer las siguientes conclusiones para este Trabajo Fin de Grado.

- La preparación de membranas finas soportadas de 6FDA-DAM sobre PBI o P84® es inviable debido a la excesiva interacción entre ambas capas de polímero, que da lugar a membranas defectuosas.
- La adición de ZIF-8 a las membranas de 6FDA-DAM ya sea por infiltración del material de relleno o de forma tradicional (durante la preparación de la disolución de *casting*) es ineficaz a la hora de mejorar las propiedades de separación del polímero puro, ya que siempre disminuye la selectividad a CO₂.
- El PIM-1 y el 6FDA-DAM forman un *blend* heterogéneo de acuerdo con la existencia de una única Tg y a segregación de fases vista en las imágenes SEM. Por ello, los resultados de separación de gases en los *blends* se pueden explicar gracias a su ajuste con el modelo logarítmico.
- La adición del polímero PIM-1 al 6FDA-DAM mediante la realización de *blends* de ambos polímeros mejora notablemente la permeabilidad de las membranas. Sin embargo perjudica su selectividad porque el PIM penaliza esta variable al aumentar el espaciado de las cadenas de polímero. Cargas intermedias de PIM-1 (35-55 % en peso) son inviables debido a los límites de solubilidad de los polímeros.
- La adición de ZIF-8 a los *blends* preparando MMMs mejora las propiedades de separación de gases de las membranas, aumentando notablemente su permeabilidad y ligeramente la selectividad.
- El ZIF-8 muestra una mayor afinidad por la fase 6FDA-DAM que por la fase PIM-1 haciendo que se aloje en la interfase entre polímeros, lo que logra una

distribución más homogénea del material de relleno en comparación con la de una membrana mixta clásica.

- Las membranas que mostraron los mejores resultados de separación de gases fueron los *blends* con un 10 % de PIM y 10 % de ZIF-8 (1962 Barrer de CO₂ con una selectividad CO₂/CH₄ de 18,4 y CO₂/N₂ de 18,3) y los *blends* con un 20 % de PIM y 2 % de ZIF-8 (2586 Barrer de CO₂ con una selectividad CO₂/CH₄ de 21,1 y CO₂/N₂ de 18,9). Con estos resultados se sobrepasan los límites de Robeson en el compromiso existente entre selectividad y permeabilidad en busca de membranas potencialmente comerciales.

A la vista de estas conclusiones existen posibles líneas de trabajo futuro a desarrollar tras la finalización de este proyecto:

- Buscar un soporte más compatible con el 6FDA-DAM que el PBI o el P84® para que puedan fabricarse membranas finas soportadas de este polímero.
- Estudiar otros *blends* de polímeros que puedan ser más compatibles y exista una sinergia entre ellas.
- Ensayar otros MOFs que puedan mejorar la compatibilidad con los dos polímeros y mejoren las propiedades de separación tanto en cuanto a permeabilidad y selectividad.
- Modelar la separación de gases con *blends* de polímeros y cargas de MOF.

6 BIBLIOGRAFÍA:

1. Solimando, X. *et al.* Highly selective multi-block poly(ether-urea-imide)s for CO₂/N₂ separation: Structure-morphology-properties relationships. *Polym. (United Kingdom)* **131**, 56–67 (2017).
2. Jian, Y. *et al.* Facile synthesis of highly permeable CAU-1 tubular membranes for separation of CO₂/N₂ mixtures. *J. Memb. Sci.* **522**, 140–150 (2017).
3. Esteves, I. A. A. C., Lopes, M. S. S., Nunes, P. M. C. & Mota, J. P. B. Adsorption of natural gas and biogas components on activated carbon. *Sep. Purif. Technol.* **62**, 281–296 (2008).
4. Composición del gas natural obtenido de: Available at: <http://maquinasdebarcos.blogspot.com/2014/07/buques-de-transporte-de-gas-natural.html>.
5. Composición del biogás obtenido de: Available at: <http://canningtonbioenergy.co.uk/index.php?id=9>.
6. Debski, B., Cichowska-Kopczynska, I., Joskowska, M. & Gdansk, R. A. Carbon dioxide separation from CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ mixtures in dynamic flow using supported ionic liquid membranes. *Procedia Eng.* **44**, 762–763 (2012).
7. He, X. & Hagg, M. B. Hybrid fixed-site-carrier membranes for CO₂/CH₄ separation. *Procedia Eng.* **44**, 118–119 (2012).
8. Evolución de las emisiones del CO₂, obtenido de: Available at: <https://earthobservatory.nasa.gov/Features/CarbonCycle/page4.php?src=twitter>.
9. Feron, P. H. M. & Hendriks, C. A. CO₂ Capture Process Principles and Costs. **60**, 451–459 (2005).
10. Jawad, Z. A., Ahmad, A. L., Low, S. C., Lee, R. J. & Tan, P. C. The Role of Solvent Mixture, Acetic Acid and Water in the Formation of CA Membrane for CO₂/N₂ Separation. *Procedia Eng.* **148**, 327–332 (2016).
11. Sánchez-Laínez, J. *et al.* Influence of ZIF-8 particle size in the performance of polybenzimidazole mixed matrix membranes for pre-combustion CO₂ capture and its validation through interlaboratory test. *J. Memb. Sci.* **515**, 45–53 (2016).
12. García-Abuín, A., Gómez-Díaz, D., López, A. B. & Navaza, J. M. Permeabilidad de gases en membranas de zeolita ZSM-5 Gases permeability un ZSM-5 membranes. **70**, 41–45 (2013).
13. Dai, Z., Ansaloni, L. & Deng, L. Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO₂ separation: A review. *Green Energy Environ.* **1**, 102–128 (2016).
14. Martínez, L. P. Caracterización Estructural y Superficial de Membranas

- Microscópicas. (1998).
15. Sánchez-Laínez, J. *et al.* Tuning the Separation Properties of Zeolitic Imidazolate Framework Core-Shell Structures via Post-Synthetic Modification. *J. Mater. Chem. A* (2017). doi:10.1039/C7TA08778K
 16. Robeson, L. M. The upper bound revisited. *J. Memb. Sci.* **320**, 390–400 (2008).
 17. Sánchez-Laínez, J., Zornoza, B., Téllez, C. & Coronas, J. On the chemical filler-polymer interaction of nano- and micro-sized ZIF-11 in PBI mixed matrix membranes and their application for H₂/CO₂ separation. *J. Mater. Chem. A* **4**, 14334–14341 (2016).
 18. Sánchez-Laínez, J. *et al.* Beyond the H₂/CO₂ upper bound: One-step crystallization and separation of nano-sized ZIF-11 by centrifugation and its application in mixed matrix membranes. *J. Mater. Chem. A* **3**, 6549–6556 (2015).
 19. Xu, L. *et al.* Formation of defect-free 6FDA-DAM asymmetric hollow fiber membranes for gas separations. *J. Memb. Sci.* **459**, 223–232 (2014).
 20. Hao, L., Li, P. & Chung, T.-S. PIM-1 as an organic filler to enhance the gas separation performance of Ultem polyetherimide. *J. Memb. Sci.* **453**, 614–623 (2014).
 21. Salehian, P., Yong, W. F. & Chung, T. S. Development of high performance carboxylated PIM-1/P84 blend membranes for pervaporation dehydration of isopropanol and CO₂/CH₄ separation. *J. Memb. Sci.* **518**, 110–119 (2016).
 22. Castro-Muñoz, R., Fíla, V. & Dung, C. T. Mixed Matrix Membranes Based on PIMs for Gas Permeation: Principles, Synthesis, and Current Status. *Chem. Eng. Commun.* **204**, 295–309 (2017).
 23. Kattula, M. *et al.* Designing ultrathin film composite membranes: The impact of a gutter layer. *Sci. Rep.* **5**, 1–9 (2015).
 24. Cui, L., Qiu, W., Paul, D. R. & Koros, W. J. Responses of 6FDA-based polyimide thin membranes to CO₂ exposure and physical aging as monitored by gas permeability. *Polymer (Guildf)*. **52**, 5528–5537 (2011).
 25. Temperaturas de ebullición del CHCl₃ y CH₂Cl₂, obtenido de: Available at: <https://es.wikipedia.org/wiki/Cloroformo>
https://es.wikipedia.org/wiki/Cloruro_de_metileno.
 26. Ley de Bragg. Available at: http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html.
 27. Safak Boroglu, M. & Yumru, A. B. Gas separation performance of 6FDA-DAM-ZIF-11 mixed-matrix membranes for H₂/CH₄ and CO₂/CH₄ separation. *Sep. Purif. Technol.* **173**, 269–279 (2017).
 28. Yong, W. F. *et al.* Molecular engineering of PIM-1/Matrimid blend membranes for



- gas separation. *J. Memb. Sci.* **407–408**, 47–57 (2012).
29. Bae, T. H. *et al.* A high-performance gas-separation membrane containing submicrometer-sized metal-organic framework crystals. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49**, 9863–9866 (2010).
 30. Paul, D. R. Gas transport in homogeneous multicomponent polymers. *J. Memb. Sci.* **18**, 75–86 (1984).

