

Javier Benito Simón

Fabricación de películas ultradelgadas de redes metal- orgánicas y polímeros para procesos de separación

Departamento
Química Física

Director/es
MARTÍN SOLÁNS, SANTIAGO
GASCÓN SABATE, IGNACIO

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Reconocimiento – NoComercial – SinObraDerivada (by-nc-nd): No se permite un uso comercial de la obra original ni la generación de obras derivadas.

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctora

FABRICACIÓN DE PELÍCULAS ULTRADELGADAS DE REDES METAL- ORGÁNICAS Y POLÍMEROS PARA PROCESOS DE SEPARACIÓN

Autor

Javier Benito Simón

Director/es

MARTÍN SOLÁNS, SANTIAGO
GASCÓN SABATE, IGNACIO

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Química Física

2017

PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA FÍSICA

Fabricación de películas ultradelgadas de
redes metal-orgánicas y polímeros para
procesos de separación

Tesis doctoral

Autor: Javier Benito Simon

Directores: Dr. Ignacio Gascón Sabaté y Dr. Santiago Martín Soláns



Universidad
Zaragoza

*A mis padres y a mi hermano,
porque ellos me lo han dado todo.*



Universidad de Zaragoza
Departamento de Química Física
Instituto de Nanociencia de Aragón
Grupo de Investigación PLATÓN

Facultad de Ciencias

Departamento de Química Física

IGNACIO GASCÓN SABATÉ, Profesor Titular del Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza.

SANTIAGO MARTÍN SOLÁNS, Profesor Ayudante Doctor del Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza.

CERTIFICAN:

Que la memoria de la Tesis Doctoral titulada: “Fabricación de películas ultradelgadas de redes metal-orgánicas y polímeros para procesos de separación” que presenta Javier Benito Simón, ha sido realizada en el departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, bajo la dirección de ambos, autorizando la presentación de la misma para que pueda ser juzgada por el Tribunal correspondiente.

Y, para que así conste, expiden el presente certificado, en Zaragoza, a 23 de octubre de 2017.

Fdo.: Ignacio Gascón Sabaté.

Fdo.: Santiago Martín Soláns.

AGRADECIMIENTOS

La realización de una tesis doctoral es una carrera de fondo. Una experiencia larga y difícil, pero a la vez gratificante y enriquecedora. Un trabajo de estas características precisa de un alto grado de autonomía. Sin embargo, en mi caso, su consecución habría sido imposible de no ser por toda esa gente con la que he tenido la grandísima suerte de encontrarme. Por ello, quiero agradecer en estas líneas a todo el mundo que me ha animado y me ha sacado una sonrisa durante todo este tiempo. En especial quiero destacar a:

El Dr. Ignacio Gascón Sabaté, uno de los directores de esta tesis y, académicamente hablando, uno de mis principales apoyos durante todo este tiempo. Quiero agradecerte tu trabajo, tu ayuda, tus consejos y por estar ahí cada vez que las cosas no salían como cabían esperar. Gracias también por todos los momentos vividos fuera de la universidad.

El Dr. Santiago Martín Solans, también mi director de tesis. Por tu paciencia en las largas sesiones de AFM, por tus enseñanzas, por tus comentarios, tus consejos y tu asistencia. Gracias por todos los momentos fuera del laboratorio y por no rechazar nunca un torrezno a la hora de almorzar.

La Dra. M^a Carmen Lopez Montanya, directora de esta tesis durante los primeros años. Quiero agradecer tu disposición a la hora de resolver cualquier problema y por la sonrisa con la que nos recibías todas las mañanas.

La Dra. Pílar Cea Mínguez, por ser una trabajadora incansable que siempre me ha atendido cuando lo he necesitado a pesar de tus muchos

quehaceres. Eres un ejemplo de compromiso para todos los miembros del grupo.

El Dr. Carlos E. Lafuente Dios, por tu ayuda y tus consejos, especialmente durante mi breve estancia en Termo. Gracias también por tu simpatía y afecto.

El Dr. Héctor Artigas Lafaja, por tu buen humor, hacías que los largos días de trabajos fueran algo menos largos.

Los Drs. Joaquín Coronas y Carlos Téllez, del grupo de investigación CREG, por su ayuda y consejos en todo lo relacionado con los materiales porosos y las técnicas de separación y adsorción de gases. También a las Dras. Beatriz Zornoza, Sara Sorribas y Marta Navarro y a Javier Sánchez, por estar ahí siempre que los he necesitado.

La Comisión Europea y los responsables del proyecto M⁴CO₂ (FP7/2007-2013, contrato n° 608490) por la financiación que ha hecho posible la realización de este trabajo.

El personal técnico del Instituto de Nanociencia de Aragón (en especial a los Drs. Carlos Cuestas, y Guillermo Antorrena y a Íñigo Echániz) por su asistencia en el manejo de equipos.

El personal a cargo de la línea SIRIUS del sincrotrón SOLEIL, en especial a Philippe Fontaine y a Natalie., por su ayuda en la obtención de los difractogramas GIXD.

La Comisión Académica de Doctorado del Programa de Doctorado en Química Física, por la labor de seguimiento realizada.

Todos los investigadores que han pasado por el grupo PLATON: Henry M. Osorio, Marta Fenero, Miguel Ángel Andrés, Víctor Antón, Lucía Herrero, Silvia Ruiz, Aitor García... y seguro que me dejó a alguien. Sin vosotros esto habría sido imposible. Gracias por todos los momentos, las pausas para el café, los juepinchos, las fiestas de la cerveza... por todo. Hago extensivo este agradecimiento a todos los TFG y TFM que han pasado por el grupo, es especial a Julio Vidal y Rosa Griñón, porque todos me han enseñado algo valioso.

No puedo olvidarme de mi gente: mis amigos, mis compañeros y mi familia. No puedo olvidarme de:

Mis compañeros de clase durante la Licenciatura en químicas, especialmente a los integrantes del grupo de Whatsapp Uní II. Siempre os llevo en mi corazón, aunque últimamente no haya mantenido mucho el contacto con vosotros. Fuisteis una parte muy importante de mi vida durante muchos años y eso, no se olvida.

Todos los Nanoweirdos (compañeros de clase durante el Master NANOMAT), aquel fue un año especial en el que conocí gente que realmente merecía la pena. Allí donde estéis, gracias a todos.

Mis amigos: Jesús Ferrando, Aitor Romero, Félix Fernández, David Marqueta, Javier Olivan, Javi y Sergio Bonafonte, Diego Alonso, etc. Son muchos los momentos vividos con todos y cada uno de vosotros. Siempre habéis estado ahí tanto a las buenas como a las malas y eso es algo por lo que os estaré agradecido toda la vida. Soy lo que soy gracias a vosotros.

Todos los losquinos y losquinas porque con vosotros he pasado los mejores veranos, fiestas de Halloween, semanas santas, etc. En esta

vida, ser de Loscos es un privilegio del que solo unos pocos podemos presumir.

Mi amor, mi vida, mi corazón. Si hay una persona en la vida a la que tengo que agradecerle el mero hecho de existir es a tí. Porque desde que te conozco soy más feliz de lo que nunca habría soñado que podría ser. Porque tú me has regalado momentos únicos e inigualables. Porque contigo he reído y he llorado. Porque eres mi confidente, la persona a la que acudo cuando busco consuelo, ayuda o desahogo. Por tantas razones que no puedo enumerar. Gracias por todo Mónica.

Mis padres, mi hermano mis abuelos... en resumen, mi familia. Por la vida que me habéis dado. Por enseñarme lo que me habéis enseñado. Por haber hecho de mí la persona que soy. Por darme seguridad y consuelo en los momentos en los que lo necesitaba. Por haberme aconsejado siempre de la mejor manera posible. Gracias por estar siempre ahí.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	i
Competencias	ii
Estructura de la memoria	iii
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABLAS	xvii
SÍMBOLOS	xix
ACRÓNIMOS	xxi

CAPÍTULO I: Introducción a la tecnología de membranas

I.1. LA PROBLEMATICA DE LAS EMISIONES DE CO ₂	I-1
I.2. MÉTODOS DE CAPTURA Y SEPARACIÓN DE CO ₂	I-7
I.2.1. Post-combustión	I-8
I.2.2. Pre-combustión	I-9
I.2.3. Oxi-combustión	I-10
I.3. PROCESOS DE CAPTURA DE CO ₂	I-11
I.3.1. Absorción	I-11
I.3.2. Adsorción	I-13
I.4. MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE CO ₂	I-15
I.4.1. Membranas poliméricas	I-17
I.4.2. Membranas inorgánicas	I-22
I.4.3. Membranas de matriz mixta	I-22
I.5. MEMBRANAS PARA NANOFILTRACIÓN EN FASE LÍQUIDA DE DISOLVENTES ORGÁNICOS	I-24
I.6. REDES METAL-ORGÁNICAS (MOF)	I-26
I.6.1. Síntesis de los MOF	I-29

I.6.1.1. Síntesis tradicional -----	I-29
I.6.1.2. Síntesis en microondas -----	I-30
I.6.1.3. Síntesis electroquímica -----	I-32
I.6.1.4. Síntesis mecanoquímica -----	I-33
I.6.1.5. Síntesis sonoquímica -----	I-33
I.6.2. Aplicaciones de los MOF -----	I-34
I.6.2.1. Almacenamiento de gases -----	I-34
I.6.2.2. Catálisis -----	I-35
I.6.2.3. Liberación controlada de fármacos -----	I-36
I.6.2.4. Sensores -----	I-37
I.6.2.5. Magnetismo -----	I-38
I.7. MEMBRANAS DE MATRIZ MIXTA CON MOF -----	I-40
I.8. PELÍCULAS ULTRADELGADAS DE MOF Y POLÍMEROS: INTERÉS Y ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA DE LANGMUIR-BLODGETT -----	I-43
I.9. REFERENCIAS -----	I-46

CAPÍTULO II: Técnicas experimentales

II.1. INTRODUCCIÓN -----	II-1
II.2. LA TÉCNICA DE LANGMUIR-BLODGETT (LB) -----	II-2
II.2.1. Introducción a la técnica -----	II-2
II.2.2. Películas de Langmuir -----	II-3
II.2.2.1. Preparación de películas de Langmuir -----	II-4
II.2.2.2. Fases de una película de Langmuir -----	II-7
II.2.3. Películas de Langmuir-Blodgett -----	II-11
II.2.3.1. Preparación de las películas de Langmuir-Blodgett -----	II-12
II.2.3.2. Factores que influyen en la fabricación de las películas de Langmuir-Blodgett -----	II-15

II.2.4. Deposición horizontal: técnica de Langmuir-Schaefer	II-17
II.2.5. Dispositivos y procedimientos experimentales	II-18
II.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE LANGMUIR	II-23
II.3.1. Potencial superficial	II-23
II.3.2. Microscopía de ángulo Brewster	II-25
II.3.3. Espectroscopía de reflexión UV-Vis	II-26
II.3.4. Difracción de Rayos X de incidencia rasante conradiación sincrotrón	II-28
II.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT	II-30
II.4.1. Microscopía electrónica de barrido	II-30
II.4.2. Microscopía electrónica de transmisión	II-32
II.4.3. Microscopía de fuerza atómica	II-33
II.4.4. Espectroscopía de absorción UV-Vis	II-35
II.4.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	II-37
II.4.6. Difracción de rayos X de incidencia rasante	II-38
II.4.7. Tensiómetro para la determinación del ángulo de contacto	II-38
II.5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	II-40
II.5.1. Síntesis microondas	II-40
II.5.2. Análisis termogravimétrico	II-41
II.6. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE ADSORCIÓN DE GASES DE PELÍCULAS FINAS	II-42
II.6.1. Introducción a la microbalanza de cuarzo	II-43
II.6.2. Dispositivo experimental	II-44
II.6.3. Procedimiento de medida	II-45
II.6.4. Validación del método	II-46
II.7. REFERENCIAS	II-50

CAPÍTULO III: Películas ultradelgadas del MOF MIL-101(Cr)

III.1. INTRODUCCIÓN	III-1
III.2. DESCRIPCIÓN DEL MATERIAL: MIL-101(Cr)	III-2
III.3. SÍNTESIS	III-5
III.4. ACTIVACIÓN	III-7
III.4.1. DMF + MeOH	III-7
III.4.2. EtOH + NH ₄ F	III-8
III.5. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DE LANGMUIR Y LB	III-10
III.5.1. Aglomeración de las nanopartículas	III-10
III.5.2. Modificación de la mezcla de disolventes	III-16
III.5.3. Co-dispersión del MIL 101(Cr) con Ácido Behénico	III-17
III.5.4. Caracterización complementaria de las películas de Langmuir y LB	III-19
III.6. ADSORCIÓN DE CO ₂	III-25
III.7. CONCLUSIONES	III-31
III.8. REFERENCIAS	III-32

CAPÍTULO IV: Películas poliméricas ultradelgadas

IV.1. INTRODUCCIÓN	IV-1
IV.2. MATERIALES UTILIZADOS	IV-1
IV.2.1. Poliimidas	IV-1
IV.2.1.1. Matrimida® 5218	IV-2
IV.2.1.2. 6FDA-DAM	IV-3
IV.2.2. Polímeros de microporosidad intrínseca	IV-4
IV.2.2.1. PIM-1	IV-5
IV.2.2.2. PIM-EA-TB(H ₂)	IV-7
IV.3. PROCEDIMIENTO GENERAL	IV-10

IV.4. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DE LANGMUIR, LB Y LS -----	IV-12
IV.4.1. Poliimididas -----	IV-12
IV.4.1.1. Películas de Langmuir de 6FDA-DAM -----	IV-13
IV.4.1.2. Películas LB -----	IV-17
IV.4.1.3. Películas ultrafinas de Matrimida® 5218 -----	IV-21
IV.4.2. Polímeros de microporosidad intrínseca -----	IV-24
IV.4.2.1. PIM-1 -----	IV-24
IV.4.2.1.1. Películas de Langmuir -----	IV-24
IV.4.2.1.2. Películas LB -----	IV-28
IV.4.2.1.3. Películas LS -----	IV-34
IV.4.2.2. PIM-EA-TB(H ₂) -----	IV-41
IV.4.2.2.1. Películas de Langmuir -----	IV-42
IV.4.2.2.2. Películas LB -----	IV-46
IV.4.2.2.3. Modificación del pH de la subfase -----	IV-49
IV.4.2.2.4. Películas LS -----	IV-52
IV.5. APLICACIONES EN SEPARACIÓN DE GASES -----	IV-56
IV.5.1. Preparación de soportes ultrapermeables (PTMSP) -----	IV-56
IV.5.2. Matrimida® 5218 -----	IV-59
IV.5.3. PIM-EA-TB(H ₂) -----	IV-62
IV.6. CONCLUSIONES -----	IV-71
IV.7. REFERENCIAS -----	IV-72

CAPÍTULO V: Sistemas mixtos MOF/polímero: preparación y aplicaciones

V.1. INTRODUCCIÓN -----	V-1
V.2. MATERIALES UTILIZADOS -----	V-2
V.2.1. NH ₂ -MIL-88B(Fe) -----	V-2

V.2.2. ZIF-8(Zn) -----	V-3
V.3. PELÍCULAS ULTRAFINAS MOF + POLÍMERO -----	V-5
V.3.1. Matrimida® + NH ₂ -MIL-88B(Fe)-----	V-5
V.3.1.1. NH ₂ -MIL-88B(Fe)-----	V-5
V.3.1.2. Películas mixtas -----	V-13
V.3.1.3. Deposición sobre sustratos de diferente naturaleza -----	V-19
V.3.2. Matrimida® + ZIF-8(Zn) -----	V-21
V.4. MEMBRANAS MIXTAS PARA APLICACIONES EN NANOFILTRACIÓN-----	V-24
V.4.1. Preparación del soporte P84®-----	V-27
V.4.2. Deposición de la película selectiva-----	V-28
V.4.3. Deposición de una monocapa de MIL-101(Cr) sobre el soporte P84® -----	V-28
V.4.4. Caracterización de las membranas LS-TFN-----	V-30
V.4.5. Resultados de la nanofiltración-----	V-37
V.5. PELÍCULAS MIXTAS PARA SEPARACIÓN DE GASES-----	V-40
V.6. CONCLUSIONES -----	V-41
V.7. REFERENCIAS -----	V-42

CAPÍTULO VI: Conclusiones y perspectivas de futuro

VI.1. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE FUTURO -----	VI-1
---	------

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La presente tesis doctoral, que lleva como título “Fabricación de películas ultradelgadas de redes metal-orgánicas y polímeros para procesos de separación” se ha realizado en el Departamento de Química Física de la Universidad de Zaragoza bajo la dirección de los doctores Ignacio Gascón Sabaté y Santiago Martín Soláns.

El trabajo que aquí se describe se ha realizado en el marco del proyecto europeo denominado “Energy efficient MOF-based Mixed Matrix Membranes for CO₂ Capture” con acrónimo “M⁴CO₂” contrato número 608490. El proyecto M⁴CO₂ se centra en el desarrollo de membranas de matriz mixta basadas en redes metal-orgánicas (MOF) para la captura de CO₂ en industrias de alto consumo energético (como por ejemplo las centrales eléctricas) tanto en procesos de pre-combustión como de post-combustión. Los objetivos principales del consorcio son:

- Alcanzar los objetivos fijados por la Comisión Europea en el Plan Estratégico Europeo de Tecnología Energética, lo cual implica el desarrollo de una tecnología capaz de recuperar el 90 % del CO₂ generado por la industria a un coste menor a 25 €/MWh.
- El desarrollo de MOF de 2ª y 3ª generación que propicien un avance significativo en el área de separación por membranas.
- El desarrollo de nuevos polímeros que interaccionen de forma favorable con los MOF.
- La optimización de las técnicas de preparación de membranas.
- La adquisición de un entendimiento profundo de las características fisicoquímicas de estos materiales y su relación con las propiedades de separación de gases que poseen.
- El desarrollo de modelos que describan la permeación de ciertos gases a través de las membranas.

- La evaluación económica y el desarrollo conceptual para la aplicación de las membranas desarrolladas en la industria.

En el marco de dicho proyecto, esta tesis tiene como objetivo la preparación de películas ultradelgadas de polímeros, MOF y mezclas de estos que sean de interés para el consorcio. Para ello se utiliza la técnica de Langmuir-Blodgett o una variante de la misma conocida como técnica de Langmuir-Schaefer. De esta forma se pretende profundizar en las propiedades fisicoquímicas de las componentes que forman las películas y en las interacciones que se dan entre los distintos materiales. Asimismo, se pondrá en marcha un dispositivo basado en la microbalanza de cuarzo a fin de llevar a cabo el estudio de las propiedades de adsorción de CO₂ de las películas preparadas. Finalmente, se estudiará la aplicabilidad de las películas delgadas de MOF y polímeros en otro campo donde el uso de membranas está ganando interés en los últimos tiempos, como es la nanofiltración de disolventes orgánicos.

Competencias

El programa de doctorado en Química Física tiene como objetivo la formación de investigadores altamente cualificados. Para ello, se busca adquirir una serie de competencias, las cuales se detallan a continuación:

- Adquirir una comprensión sistemática del campo de estudio y las habilidades investigadoras relacionadas con el mismo.
- Adquirir la capacidad de concebir, diseñar, poner en práctica y adoptar un proceso de investigación.
- Contribuir al conocimiento científico general mediante la realización de una investigación original.
- Analizar críticamente y evaluar nuevas y complejas ideas.

- Comunicar, ante la comunidad científica y académica y ante la sociedad en general, sobre los ámbitos de conocimiento adquiridos en un lenguaje apropiado.
- Fomentar el avance científico y tecnológico en contextos académicos y profesionales en una sociedad basada en el conocimiento.

Adicionalmente, en el marco de la investigación desarrollada en este periodo de tiempo, se han adquirido las siguientes competencias:

- Dominar los métodos de preparación de nanoestructuras conocidos como bottom-up (de abajo a arriba), principalmente las técnicas de Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer.
- Utilizar diferentes técnicas experimentales e interpretar los datos obtenidos tanto en el estudio de películas de Langmuir (isotermas π -A y ΔV -A, BAM, espectroscopía de reflexión UV-Vis), como en el estudio de películas depositadas sobre sustratos sólidos (espectroscopías UV-Vis y XPS, microbalanza de cuarzo, SEM, AFM, etc).
- Aplicar métodos adecuados para llevar a cabo estudios de adsorción y separación en fase líquida y gaseosa.
- Realizar la preparación y caracterización de materiales porosos híbridos metal-orgánicos.
- Conocer y aplicar los procedimientos de seguridad en un laboratorio.

Estructura de la memoria

Esta memoria está estructurada en 6 capítulos, cuyos contenidos se describen brevemente a continuación:

- Capítulo I, introducción a la tecnología de membranas: En el capítulo introductorio a la tesis, se realiza una revisión de la problemática de la emisión de gases de efecto invernadero, poniendo especial hincapié en el CO₂. Se hace

una breve descripción de las principales técnicas de captura y separación de CO₂ en la que se trata, entre otras, la tecnología de separación por membranas. En relación con el uso de membranas en procesos de separación, se introducirá el tema de su uso en la nanofiltración en fase orgánica. También se comentan algunas propiedades, aplicaciones y métodos de síntesis de los MOF, los cuales son una parte central del proyecto M⁴CO₂ y de esta tesis doctoral. Finalmente, se realiza una discusión del interés y los antecedentes en la preparación de películas ultradelgadas basadas en MOF y polímeros.

- Capítulo II, técnicas experimentales: En este capítulo se describen las técnicas experimentales y los procedimientos empleados en el desarrollo de esta tesis, poniendo el foco en la técnica de Langmuir-Blodgett.
- Capítulo III, películas ultradelgadas del MOF MIL-101(Cr): Este capítulo se centra en la preparación y caracterización de las películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett del MOF MIL-101(Cr). Se exponen las razones por las cuales se elige este material como objeto del estudio y se detallan las estrategias seguidas para la optimización de las películas obtenidas. Por último, se realiza un estudio de las propiedades de adsorción de CO₂ de este material mediante el uso de un dispositivo basado en la microbalanza de cuarzo.
- Capítulo IV, películas poliméricas ultradelgadas: Se exponen los resultados en la preparación y caracterización de películas de Langmuir, Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer de dos poliimidas (la Matrimida® 5218 y el 6FDA-DAM) y dos polímeros de microporosidad intrínseca (PIM-1 y PIM-EA-TB(H₂)). Asimismo, se estudian las propiedades de separación de gases en condiciones de post-combustión de las películas finas de Matrimida® 5218 y PIM-EA-TB(H₂) depositadas sobre un soporte ultrapermeable (la membrana polimérica PTMSP)
- Capítulo V, sistemas mixtos MOF/polímero: preparación y aplicaciones: En este capítulo se estudia la formación de películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett mixtas de sistemas formados por un MOF y un polímero y su deposición sobre

substratos de diferente naturaleza. Además, se exploran las aplicaciones de las películas finas del MOF MIL-101(Cr), embebido en poliamida, en el campo de la nanofiltración de disolventes orgánicos.

- Capítulo VI, conclusiones y perspectivas de futuro: Finalmente, en el sexto y último capítulo se destacan las principales conclusiones del trabajo realizado durante esta tesis. También se reflexiona acerca de las perspectivas de futuro de las líneas de trabajo abiertas y los nuevos horizontes que se abren en este campo.

LISTA DE FIGURAS

Figura I-1: El efecto invernadero.

Figura I-2: Porcentaje sobre el total de emisiones de CO₂ por los países más contaminantes.

Figura I-3: Variación temporal de la concentración de CO₂ (—) y la temperatura global (—).

Figura I-4: Etapas en un proceso de captura y almacenamiento de CO₂.

Figura I-5: Etapas en un proceso de captura de CO₂ basada en la post-combustión.

Figura I-6: Etapas en un proceso de captura de CO₂ basada en la pre-combustión.

Figura I-7: Etapas en un proceso de captura de CO₂ basada en la oxi-combustión.

Figura I-8: Esquema de una planta de permeación de gases a escala de laboratorio.

Figura I-9: Esquema de una membrana de matriz mixta (MMM).

Figura I-10: Estructura típica de un MOF.

Figura I-11: Número de artículos publicados en revistas científicas relacionados con los MOF según la plataforma Web of Science.

Figura I-12: Principales aplicaciones de los MOF.

Figura II-1: Proceso de a) dispersión, b) compresión y c) formación de una película de Langmuir en la interfase aire-agua.

Figura II-2: Aspecto general de una isoterma π -A con sus fases y transiciones de fase.

Figura II-3: Deposición de tipo Y.

Figura II-4: a) Deposición de tipo X y b) deposición de tipo Z.

Figura II-5: Diferentes etapas en la transferencia de películas ultrafinas mediante la técnica LS: a) aproximación del sustrato a la película, b) contacto y c) separación del sustrato transferido de la subfase.

Figura II-6: Imagen de la cuba NIMA 702BAM situada en el laboratorio del grupo PLATON en el Departamento de Química Física.

Figura II-7: Imagen de la cuba KSV-NIMA KN 2003 situada en el laboratorio del grupo PLATON en el INA.

Figura II-8: Equipo de la marca KSV-NIMA utilizado para la determinación del potencial superficial (izquierda) y esquema del método del condensador de placa vibratoria (derecha).

Figura II-9: Descripción del funcionamiento de la microscopía de ángulo Brewster.

Figura II-10: Dispositivo experimental de la marca KSV-NIMA usado para adquirir imágenes de BAM.

Figura II-11: Luz reflejada por la subfase en ausencia de monocapa (R_s) y en presencia de la misma ($R_{D,s}$).

Figura II-12: Imagen del espectrofotómetro de reflexión UV-Vis.

Figura II-13: Imagen del sincrotrón nacional francés SOLEIL.

Figura II-14: Microscopio de barrido electrónico FEI Inspect F50.

Figura II-15: Equipo de doble haz o *Dual Beam* Nova 200.

Figura II-16: Microscopio electrónico de transmisión Tecnai F30.

Figura II-17: Escaneo de una muestra para formar una imagen de AFM.

Figura II-18: Espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 50 Bio.

Figura II-19: a) Dispositivo Attension modelo Theta Lite y representación del ángulo de contacto formado por una gota y un substrato a) cuando las fuerzas de cohesión superan a las de adhesión, b) cuando estas se igualan y c) cuando las fuerzas de adhesión superan a las de cohesión.

Figura II-20: Reactor microondas Anton-Paar Multiwave 3000.

Figura II-21: Equipo Mettler Toledo TGA/SDTA 851e.

Figura II-22: Substratos de QCM.

Figura II-23: Esquema del dispositivo basado en la QCM puesto a punto durante esta tesis.

Figura II-24: Evolución de la solubilidad del CO₂ en la poliimida Matrimida® 5218 a lo largo de la determinación de la curva de solubilidad.

Figura II-25: Curva de solubilidad de CO₂ en Matrimida® 5218.

Figura III-1: Estructura porosa del MOF MIL-101(Cr).¹

Figura III-2: Imágenes de SEM de nanocristales de MIL-101(Cr) recién sintetizados.

Figura III-3: Isoterma π -A obtenida usando NP de MIL-101(Cr) en CHCl_3 :MeOH 4:1 (V:V) partiendo del material en polvo una vez secado.

Figura III-4: Imágenes de BAM a $\pi = 0$ (izquierda), 2 (centro) y $5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (derecha) de una película de Langmuir de NP de MIL-101(Cr).

Figura III-5: Imágenes de SEM de películas LB preparadas utilizando dispersiones en CHCl_3 :MeOH 4:1 (V:V) partiendo del material en polvo a la presión superficial de $7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Figura III-6 Imágenes de SEM de películas LB preparadas utilizando dispersiones en CHCl_3 :MeOH 4:1 (V:V) partiendo del material en polvo a la presión superficial de $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Figura III-7: Isotermas π -A registradas para el MOF en polvo una vez secado (—) y cuando partimos del MOF en MeOH (—) ambas dispersadas en cloroformo:metanol (4:1).

Figura III-8: Imágenes de SEM de películas LB obtenidas a la presión superficial de $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ partiendo del MIL-101(Cr) en MeOH dispersado en CHCl_3 :MeOH (4:1).

Figura III-9: Imágenes de SEM de películas LB de NP de MIL-101(Cr) obtenidas cuando se dispersa el material en mezclas de disolventes CHCl_3 :MeOH 4:1 (a), 1:1 (b) y 1:2 (c).

Figura III-10: Isotermas π -A de MIL-101(Cr) sin BA (—), con un 1% en masa de BA (—) y con un 5% en masa de BA (—).

Figura III-11: Imágenes de SEM de películas LB de NP de MIL-101(Cr) obtenidas sin añadir BA (a), añadiendo 1% en masa de BA (b) y añadiendo 5% en masa de BA (c).

Figura III-12: Isotermas π -A y ΔV -A de películas de Langmuir de NP de MIL-101(Cr) sin BA y con un 1% en masa de BA.

Figura III-13: Espectros UV de películas LB de 1 (—), 2 (—) y 3 capas (—) de NP de MIL-101(Cr) + 1% BA sobre sustratos de cuarzo transferidas a $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Figura III-14: Patrones de GIXRD de NP de MIL-101(Cr) + 1% BA depositadas mediante *drop-cast* (—) y la técnica LB (3 capas) (—). También se incluyen el patrón XRD simulado (—) y el del material en polvo (—).

Figura III-15: Patrones de GIXRD de una película LB de 3 capas de MIL-101(Cr) + 1% BA (—), del MIL-101(Cr) en polvo (—) y del MIL-101(Cr) + 1% BA en la interfase aire-agua a una presión superficial de $0,3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (—), $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (—) y $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (—).

Figura III-16: Esquema de una película LB de MIL-101(Cr) sobre substrato de QCM para adsorción de CO_2 .

Figura III-17: Isotermas de adsorción de CO_2 para NP de MIL-101(Cr) determinadas mediante ASAP 2020 (▪) y QCM depositado por *drop-cast* (◄). También se incluyen las isotermas de NP de MIL-101(Cr) + 1% BA determinadas por QCM y depositadas en los substratos mediante *drop-cast* (▼) y LB (2 capas) (▲).

Figura III-18: Cantidad de CO_2 adsorbido durante la determinación de la isoterma de adsorción de CO_2 de una película LB (2 capas) de MIL-101(Cr) + 1% BA.

Figura IV-1: Estructura química de la poliimida Matrimida® 5218.

Figura IV-2: Estructura química de la poliimida 6FDA-DAM.

Figura IV-3: Estructura química del polímero de microporosidad intrínseca PIM-1.

Figura IV-4: Estructuras químicas del PIM-EA-TB(H_2) y el PIM-EA-TB(Me).

Figura IV-5: Esquema del proceso de síntesis del PIM-EA-TB(Me).²⁵

Figura IV-6: Espectro UV-Vis del 6FDA-DAM en disoluciones de clorofomo y ajuste lineal de la absorbancia de la banda con máximo a 290 nm frente a la concentración.

Figura IV-7: Isotermas π -A para las poliimidias: Matrimida® (—) y 6FDA-DAM (—).

Figura IV-8: Isotermas π -A (—) y ΔV -A (—) para la poliimida 6FDA-DAM.

Figura IV-9: Imágenes de BAM de una película de Langmuir de 6FDA-DAM tomadas a varias presiones superficiales.

Figura IV-10: Imágenes de AFM para una película LB de 6FDA-DAM depositada sobre mica a 10 y $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Figura IV-11: Imagen de AFM (izquierda) y perfil de alturas (derecha) empleados para determinar el espesor de una película LB de 6FDA-DAM.

Figura IV-12: Espectros de absorción UV-Vis para una transferencia (—) y dos transferencias (—) de 6FDA-DAM por la técnica LB sobre cuarzo.

Figura IV-13: Comparación entre el espectro de absorción de una película LB de 6FDA-DAM (—) con el de una disolución $4 \cdot 10^{-5}$ M en cloroformo (—).

Figura IV-14: Imágenes de AFM para una película LS de Matrimida® depositada sobre mica a $12 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

Figura IV-15: Comparación entre el espectro de absorción UV-Vis de una película LB (—) y una película LS (—) de Matrimida® depositada sobre cuarzo.

Figura IV-16: Espectros de absorción para varias transferencias de Matrimida® mediante la técnica LS sobre cuarzo.

Figura IV-17: Absorbancia frente al número de transferencias para una película LS de Matrimida® a la longitud de onda de 218 nm.

Figura IV-18: Espectro UV-Vis del PIM-1 en disoluciones de cloroformo y ajuste lineal de la absorbancia de la banda con máximo a 440 nm frente a la concentración.

Figura IV-19: Isotermas π -A y ΔV -A para el PIM-1.

Figura IV-20: Imágenes de BAM de una película de Langmuir de PIM-1 tomadas a las presiones superficiales indicadas.

Figura IV-21: Espectros de reflexión UV-Vis normalizados obtenidos durante la formación de una película de Langmuir de PIM-1.

Figura IV-22: Imágenes de AFM para películas LB de PIM-1 depositadas sobre mica a $7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

Figura IV-23: Imágenes de AFM para películas LB de PIM-1 depositadas sobre mica a $10 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

Figura IV-24: Comparación entre el espectro de absorción de una película LB de PIM-1 (—) con el de una disolución $4 \cdot 10^{-5}$ M en cloroformo (—).

Figura IV-25: Comparación entre el espectro de absorción de una disolución de PIM-1 en cloroformo (—) con el de una disolución en cloroformo-hexano (50% en volumen) (—) y una disolución cloroformo-etanol (50% en volumen) (—), todas ellas con una concentración $4 \cdot 10^{-5}$ M.

Figura IV-26: Imagen de AFM (izquierda) y perfil de alturas (derecha) empleados para determinar el espesor de una película LB de PIM-1.

Figura IV-27: Espectros de absorción UV-Vis para una película LB de PIM-1 transferida sobre cuarzo a $7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ para la primera (—) y la segunda transferencia (—).

Figura IV-28: Espectros de absorción UV-Vis de una película LB de PIM-1 transferidas por la técnica LB sobre cuarzo a $10 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ para la primera (—) y la segunda transferencia (—).

Figura IV-29: Comparativa entre los espectros UV-Vis de películas LB de PIM-1 transferidas a $7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ (—) y $10 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ (—).

Figura IV-30: Imágenes de AFM para películas LS de PIM-1 depositadas sobre mica a $7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

Figura IV-31: Imágenes de AFM para películas LS de PIM-1 depositadas sobre mica a $10 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

Figura IV-32: Perfil de alturas obtenido del raspado sobre una película LS de PIM-1 transferida a $10 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ e imagen de dicho raspado con la sección indicada en blanco.

Figura IV-33: Comparativa entre los espectros de absorción UV-Vis de películas LB (—) y LS (—) de PIM-1 transferidas a $10 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ con el de la disolución del mismo en cloroformo a $4 \cdot 10^{-5}$ M (—).

Figura IV-34: Comparativa entre los espectros de absorción de películas LS (—) y LSi (—) de PIM-1 transferidas a $10 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

Figura IV-35: Comparativa entre los espectros de absorción UV-Vis de películas LB (—) y LS (—) de PIM-1 transferidas a $10 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

Figura IV-36: Espectros UV-Vis obtenidos para la deposición de varias transferencias de PIM-1 por la técnica LS a $10 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

Figura IV-37: Ajuste lineal de la absorbancia de películas LS de PIM-1 frente al número de transferencias realizadas.

Figura IV-38: Comparación de los espectros de absorción UV-Vis para disoluciones en cloroformo de PIM-1 y PIM-EA-TB(H₂).

Figura IV-39: Espectro UV-Vis del PIM-EA-TB(H₂) en disoluciones de cloroformo y ajuste lineal de la absorbancia de la banda con máximo a 297 nm frente a la concentración.

Figura IV-40: Isotermas π -A y ΔV -A durante la formación de películas de Langmuir de PIM-EA-TB(H₂).

Figura IV-41: Comparativa entre las isotermas π -A obtenidas para el PIM-1 (—) y el PIM-EA-TB(H₂) (—).

Figura IV-42: Comparativa entre las isotermas ΔV -A obtenidas para el PIM-1 (—) y el PIM-EA-TB(H₂) (—).

Figura IV-43: Imágenes de BAM de una película de Langmuir de PIM-EA-TB(H₂) tomadas a varias presiones superficiales.

Figura IV-44: Imágenes de AFM registradas para películas LB de PIM-EA-TB(H₂) depositadas sobre mica a 20 y 30 mN·m⁻¹.

Figura IV-45: Imagen de AFM (izquierda) y perfil de alturas (derecha) empleados para determinar el espesor de una película LB de PIM-EA-TB(H₂).

Figura IV-46: Espectros UV-Vis obtenidos para varias transferencias de PIM-EA-TB(H₂) mediante el método LB a 30 mN·m⁻¹.

Figura IV-47: Comparación entre el espectro de absorción de una película LB de PIM-EA-TB(H₂) (—) con el de una disolución 4·10⁻⁵ M en cloroformo (—).

Figura IV-48: Esquema del proceso de protonación de los N presentes en la TB del PIM-EA-TB(H₂) al modificar el pH de la subfase acuosa.

Figura IV-49: Comparativa entre las isotermas π -A del PIM-EA-TB(H₂) usando un pH de 2 (—) o 7 (—) en la subfase.

Figura IV-50: Comparativa entre las isothermas ΔV -A del PIM-EA-TB(H₂) usando un pH de 2 (—) o 7 (—) en la subfase.

Figura IV-51: Imágenes de AFM para películas LS de PIM-EA-TB(H₂) depositadas sobre mica a 30 mN·m⁻¹.

Figura IV-52: Imagen de AFM (izquierda) y perfil de alturas (derecha) empleados para determinar el espesor de una película LS de PIM-EA-TB(H₂).

Figura IV-53: Comparativa entre los espectros de absorción de películas LS (—) y LSi (—) de PIM-EA-TB(H₂) transferidas a 30 mN·m⁻¹.

Figura IV-54: Comparativa entre los espectros de absorción UV-Vis de películas LB (—) y LS (—) de PIM-EA-TB(H₂) transferidas sobre cuarzo.

Figura IV-55: Espectros de absorción para distintas transferencias de PIM-EA-TB(H₂) mediante la técnica LS sobre cuarzo.

Figura IV-56: Absorbancia frente al número de transferencias realizadas para una película LS de PIM-EA-TB(H₂) y ajuste lineal de los datos experimentales.

Figura IV-57: TGA de una membrana densa de PTMSP.

Figura IV-58: Imágenes de AFM de la superficie de una membrana densa de PTMSP.

Figura IV-59: Imágenes de AFM de la superficie de una membrana densa de PTMSP/Matrimida_1.

Figura IV-60: Imágenes de AFM de la superficie de una membrana densa de PTMSP/PIM_1.

Figura IV-61: Imagen de SEM (izquierda) e imagen FIB-SEM con mapeo por EDX (N en verde y Si en rojo) (derecha) de la superficie de una membrana PTMSP/PIM (30 capas).

Figura IV-62: Imagen de TEM obtenida de una lamela extraída de una membrana de PTMSP/PIM (30 capas).

Figura IV-63: Propiedades de separación de membranas de PTMSP, PTMSP/PIM y PIM-EA-TB(H₂) para la mezcla CO₂/N₂. Presión de alimentación = 3 bar.

Figura IV-64: Valores de permeación de CO₂ (■) y de selectividad CO₂/N₂ (▪) frente al número de capas depositadas de PIM-EA-TB(H₂) en sistemas PTMSP_PIM. Los datos de permeación se ajustan mediante una función de decaimiento exponencial (—) y los datos de selectividad mediante una ecuación sigmoideal de tipo Boltzmann (—).

Figura IV-65: Valores de selectividad de CO₂/N₂ frente al número de capas de membranas de PTMSP/PIM a diferentes presiones de alimentación.

Figura V-1: Estructura típica de los MOF de la serie MIL-88.

Figura V-2: Comparación entre el ángulo formado por el puente imidazolato en un ZIF con el de los puentes oxígenos en las zeolitas.

Figura V-3: Topología tipo sodalita del MOF ZIF-8(Zn).

Figura V-4: Isoterma π -A e imágenes de BAM de la muestra NH₂-MIL-88B(Fe)_A.

Figura V-5: Imágenes de SEM de películas LB de la muestra NH₂-MIL-88B(Fe)_A transferidas a 12 mN·m⁻¹.

Figura V-6: Potencial zeta de la muestra NH₂-MIL-88B(Fe)_A.

Figura V-7: Isotermas π -A de la muestra NH₂-MIL-88B(Fe)_A con el pH de la subfase ajustado a distintos valores: pH = 5 (—), pH = 7 (—) y pH = 9 (—).

Figura V-8: Imágenes de SEM de películas LB de NH₂-MIL-88B(Fe)_A transferidas a $\pi = 12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ con el pH de la subfase ajustado a 5.

Figura V-9: Isotermas π -A del NH₂-MIL-88B(Fe)_A (—) y el NH₂-MIL-88B(Fe)_B (—).

Figura V-10: Imágenes de BAM de la formación de una película de Langmuir del NH₂-MIL-88B(Fe)_B.

Figura V-11: Imágenes de SEM de películas LB de NH₂-MIL-88B(Fe)_B transferidas a $\pi = 22 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Figura V-12: Isotermas π -A de la Matrimida® pura (—) y de mezclas de este polímero con el MOF NH₂-MIL-88B(Fe)_A con distintas proporciones en masa del MOF, concretamente el 13% (—), el 28% (—) y el 40% (—).

Figura V-13: Imágenes de SEM de películas LB de Matrimida® + NH₂-MIL-88B(Fe)_A con diferentes porcentajes de MOF transferidas a $\pi = 12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Figura V-14: Isotermas π -A de la Matrimida[®] pura (—) y de una mezcla de este polímero con el MOF NH₂-MIL-88B(Fe)_A al 90% en masa de MOF (—).

Figura V-15: Imagen de SEM de una película LB de Matrimida[®] + NH₂-MIL-88B(Fe)_A preparada a partir de una mezcla que contienen un 90 % de MOF en el polímero a la presión de transferencia de 12 mN·m⁻¹.

Figura V-16: Isotermas π -A de mezclas de Matrimida[®] con el MOF NH₂-MIL-88B(Fe)_B con distintas proporciones en masa del MOF, 10% (—), 50% (—) y 90% (—).

Figura V-17: Imágenes de SEM de películas LB de Matrimida[®] + NH₂-MIL-88B(Fe)_B con el 90 % en masa de MOF en el polímero transferidas a 12 mN·m⁻¹.

Figura V-18: Isotermas π -A de la Matrimida[®] pura (—) y de mezclas de este polímero con el MOF ZIF-8(Zn) con distintas proporciones en masa del MOF, 10% (—), 20% (—) y 30% (—).

Figura V-19: Imágenes de SEM de películas LB de Matrimida[®] + ZIF-8 (Zn) con diferentes porcentajes de MOF en el polímero transferidas a 12 mN·m⁻¹.

Figura V-20: Estructura química de la copoliimida Lenzing P84[®].

Figura V-21: Representación esquemática de los sistemas a estudiar.

Figura V-22: Imágenes de SEM de películas LS de MIL-101(Cr) + BA sobre substratos de P84[®] transferidas a 12 mN·m⁻¹.

Figura V-23: Imágenes de SEM de la superficie de una película LS de MIL-101(Cr) + BA depositada sobre un substrato de P84[®] (izquierda) y de una membrana LS-TFN.

Figura V-24: Región XPS del Cr2p para membranas LS-TFN antes y después de 20 ciclos de bombardeo con Ar⁺ y para una membrana de LS-P84.

Figura V-25: Imagen STEM de una lamela de una membrana LS-TFN.

Figura V-26: Imágenes de AFM de un soporte de P84[®] (izquierda) y una membrana LS-P84 (derecha).

Figura V-27: Imágenes de AFM de membranas TFC, LS-TFN y TFN.

Figura V-28: Comparación de la permeación de membranas LS-TFN y TFC para disoluciones en MeOH de SY y RB.

LISTA DE TABLAS

Tabla I-1: Abundancia, fuerza climática relativa y fuerza radiativa de algunos gases de efecto invernadero.

Tabla I-2: Nomenclatura de algunos de los MOF más conocidos.

Tabla II-1: Disolventes utilizados en la realización de esta tesis.

Tabla III-1: Capacidad de adsorción de CO₂ de NP de MIL-101(Cr), depositadas por *drop-cast*, activadas mediante diferentes procedimientos y sin activar.

Tabla III-2: Capacidad de adsorción de CO₂ de NP de MIL-101(Cr) (con y sin BA) depositadas sobre substratos de QCM mediante *drop-cast* y la técnica LB.

Tabla IV-1: Permeabilidad de algunos gases a través de membranas del PIM-1 y selectividad en una corriente de dicho gas con N₂.

Tabla IV-2: Permeabilidad de algunos gases a través de membranas del PIM-EA-TB(Me) y selectividad en una corriente de dicho gas con N₂.

Tabla IV-3: Porcentajes atómicos superficiales de C, N y Si en diferentes membranas de PTMSP y PTMSP/Matrimida.

Tabla IV-4: Valores de rugosidad cuadrática media (RMS) para membranas de PTMSP, PTMSP/Matrimida_1 y películas LS de Matrimida® depositadas sobre mica.

Tabla IV-5: Propiedades de separación de gases de membranas PTMSP/Matrimida (condiciones de medida: mezcla gaseosa CO₂/N₂ 90/10 en volumen, temperatura de 35 °C y presión de la alimentación de 3 bar). Los resultados se obtienen de la medida de, al menos, dos membranas.

Tabla IV-6: Porcentajes atómicos superficiales de C, N y Si en diferentes membranas de PTMSP y PTMSP/PIM.

Tabla IV-7: Valores de rugosidad cuadrática media (RMS) para membranas de PTMSP, PTMSP/PIM_1 y películas LS de PIM-EA-TB(H₂) depositadas sobre mica.

Tabla IV-8: Propiedades de separación de gases de membranas PTMSP/PIM (condiciones de medida: mezcla gaseosa CO₂/N₂ 90/10 en volumen, temperatura de

35 °C y presión de la alimentación de 1-3 bar). Los resultados se obtienen de la medida de al menos dos membranas.

Tabla V-1: Ángulo de contacto para sustratos de diferente naturaleza antes y después de haber sido modificados con una película LB de NH₂-MIL-88B(Fe)_A + Matrimida® (13 % en masa de MOF). Los valores reportados se calculan a partir de la media de cinco medidas en diferentes posiciones de cada muestra.

Tabla V-2: Composiciones atómicas, expresadas como porcentaje de C, N y Cr, en una membrana LS-P84 y una membrana LS-TFN después de un determinado número de ciclos de bombardeo con Ar⁺.

Tabla V-3: Rugosidad media (R_a) y rugosidad cuadrática media (RMS) de diferentes muestras estudiadas mediante AFM. Cada valor fue calculado a partir de 3 imágenes diferentes de tamaño 4x4 μm².

Tabla V-4: Resultados de permeación y retención de membranas LS-TFN y TFC utilizando disoluciones en MeOH de los colorantes Sunset Yellow y Rose Bengal. Los resultados aquí reportados se calculan a partir de la medida de al menos dos membranas.

SÍMBOLOS

A	Área por molécula
Abs	Absorbancia
A_D	Absorbancia de una película de Langmuir
A_I	Área ocupada por una película en la interfase aire-agua
A_{LE}	Área por molécula de la fase líquido expandido
A_m	Área efectiva de una membrana
A_s	Área de sustrato que es recubierto por una monocapa
α	Selectividad
c	Concentración molar
C_f	Factor de sensibilidad de un cristal de QCM
D	Difusión
D_p	Profundidad de penetración de la radiación microondas
ρ_q	Densidad del cuarzo
γ	Tensión superficial
γ_0	Tensión superficial de la subfase acuosa
E_B	Energía de enlace de un electrón
Φ	Función de trabajo de un material
Δf	Variación de la frecuencia de resonancia de un sustrato de QCM
f_0	Frecuencia de resonancia de un sustrato de QCM
θ	Ángulo de contacto
ε	Coefficiente de absorptividad molar
ε'	Factor de pérdida dieléctrica
ε_r	Permeabilidad relativa
$h\nu$	Energía de un fotón

i	-----	Ángulo Brewster
l	-----	Longitud de paso óptico
λ	-----	Longitud de onda
Δm	-----	Masa depositada en un substrato de QCM
n_i	-----	Índice de refracción del medio i
μ_q	-----	Módulo de rigidez del cuarzo
π	-----	Presión superficial
π_c	-----	Presión de colapso de una película de Langmuir
π_{tr}	-----	Presión superficial de transferencia
π_v	-----	Presión de vapor de una película de Langmuir
P	-----	Permeabilidad
P/L	-----	Permeación
ρ	-----	Presión
R_a	-----	Rugosidad media
$R_{D,S}$	-----	Radiación reflejada en presencia de película de Langmuir
R_S	-----	Radiación reflejada en ausencia de película de Langmuir
t	-----	Tiempo
T_g	-----	Temperatura de transición vítrea
τ	-----	Ratio de transferencia
τ^i	-----	Ratio de transferencia en un ciclo de inmersión
τ^e	-----	Ratio de transferencia en un ciclo de emersión
φ	-----	Parámetro que analiza la contribución de un tipo de deposición
S	-----	Solubilidad
V	-----	Volumen
ΔV	-----	Potencial superficial

ACRÓNIMOS

AFM	Microscopía de fuerza atómica
BAM	Microscopía de ángulo Brewster
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CCS	Captura y almacenamiento de dióxido de carbono
CFC	Compuesto clorofluorocarbonado
COV	Compuesto orgánico volátil
DEA	Dietanolamina
EA	Etanoantraceno
FIB	Haz de iones focalizado
GISAXS	Dispersión de rayos X de bajo ángulo con incidencia rasante
GIXD	Rayos X de incidencia rasante con radiación sincrotrón
GIXRD	Rayos X de incidencia rasante
HF	Fibra hueca
INA	Instituto de Nanociencia de Aragón
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
LB	Langmuir-Blodgett
LMA	Laboratorio de Microscopías Avanzadas
LS	Langmuir-Schaefer
M ⁴	Membrana de matriz mixta con MOF
M ⁴ CO ₂	Energy efficient MOF-based Mixed Matrix Membranes for CO ₂ Capture
MDEA	Metiletanolamina
MEA	Monoetanolamina
MMM	Membrana de matriz mixta
MOF	Red metal-orgánica
MOP	Polímero orgánico microporoso
NLO	Óptica no lineal

NP	Nanopartícula
ONU	Organización de las Naciones Unidas
OSN	Nanofiltración de disolventes orgánicos
PAET	Poli(3-acetoxietiltiofeno)
PBI	Polibenzimidazol
PBO	Polibenzoxazol
PBZ	Polibenzotiazol
PCP	Polímero de coordinación poroso
PDMS	Poli(dimetil siloxano)
PEO	Poli(óxido de etileno)
PIM	Polímero de microporosidad intrínseca
PLO	Phase Lock Oscillator
PMPS	Polimetilpenteno
PPL	Polipirrol
PSF	Polisulfona
PTMSP	Poli(1-trimetilsilil-1-propino)
PVA	Polivinilalcohol
PVAm	Polivinilamina
QCM	Microbalanza de cuarzo
RB	Rose Bengal
RMS	Rugosidad cuadrática media
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SET-Plan	European Strategic Energy Technology Plan
STEM	Microscopía electrónica de transmisión y barrido
STP	Condiciones normales de presión y temperatura
SY	Sunset Yellow
TB	Base de Tröger
TEM	Microscopía electrónica de transmisión

TFC -----	Thin film composite
TFN -----	Thin film nanocomposite
TGA -----	Análisis termogravimétrico
TR -----	Térmicamente reorientado
TRXF -----	Fluorescencia de rayos X de reflexión total
XPS -----	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X
ZEP -----	European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Plants

Capítulo I

Introducción a la tecnología de membranas

I.1. LA PROBLEMÁTICA DE LAS EMISIONES DE CO₂

El cambio climático, principalmente causado por la emisión de gases de efecto invernadero de origen antropogénico, es una de las mayores amenazas a las que se enfrenta la humanidad en el siglo XXI.

Los primeros estudios acerca de la intervención humana en el cambio climático datan de 1896. El conocido científico sueco Svante Arrhenius (1859-1927), premio Nobel de Química en 1903, ya investigó las causas de las eras glaciales que había sufrido el planeta y fue el primero en proponer un modelo matemático para explicar la influencia del CO₂ en la temperatura del planeta.¹ Más tarde, en los años 30, Guy Stewart Callendar (1898-1964) desarrolló otro modelo que relacionó, por primera vez, la quema de combustibles fósiles con el calentamiento global.²

El CO₂ es el residuo gaseoso más producido en la sociedad moderna.³ Cuando se encuentra presente en la atmósfera, las moléculas de CO₂ absorben la radiación infrarroja que proviene de los rayos solares que rebotan en la tierra. Esta radiación se transforma en movimientos de estiramiento y deformación de los enlaces de las moléculas CO₂. Al relajarse dicho movimiento, la energía previamente absorbida es reemitida parcialmente a la superficie terrestre. Este fenómeno da lugar al conocido como efecto invernadero, el cual se explica esquemáticamente en la **Figura I-1**.

El efecto invernadero no es solo debido al CO₂. En la atmósfera terrestre también existen otros gases como el metano (CH₄), el óxido nitroso (N₂O), el ozono (O₃) o los compuestos clorofluorocarbonados (CFC) que tienen una contribución relativa a dicho efecto incluso mayor que el CO₂.⁴ Estos gases, entre otros, son los conocidos como gases de efecto invernadero y sin ellos, la temperatura media del planeta sería de unos -18 °C en lugar de los aproximadamente 15 °C de los que disfrutamos en la actualidad y que hacen el planeta habitable para el ser humano⁵. Sin embargo, un exceso de estos gases puede provocar un incremento en la temperatura media del

planeta, lo que podría tener efectos devastadores para la vida tal y como la conocemos. Según la Comisión Europea, algunos de ellos son:⁶

- La fusión de los casquetes polares y el incremento del nivel del mar, lo que daría lugar a inundaciones y erosión de las costas y zonas de baja altitud.
- Climatología extrema y cambios en las precipitaciones: los fenómenos climáticos extremos (como las lluvias torrenciales) serían más frecuentes.
- Descenso en la calidad del agua y en la disponibilidad de agua potable.
- Extinción de muchas especies animales y vegetales.
- Impacto sobre la salud humana: se ha observado que el cambio climático ya es causante de un incremento de enfermedades cardiovasculares en algunas regiones del planeta.
- Impacto en los países en desarrollo, los cuales serían los más afectados ya que tienen una fuerte dependencia de su medio natural.



Figura I-1: El efecto invernadero.

Como se ha comentado anteriormente, el CO₂ no es el único gas de efecto invernadero presente en la atmósfera terrestre. De hecho, no es ni siquiera el que posee una mayor contribución relativa a este efecto. En la **Tabla I-1** se muestran datos de fuerza climática relativa (o contribución al efecto invernadero por unidad de

masa de gas) y fuerza radiativa (contribución total al efecto invernadero) de tres de los gases que contribuyen al calentamiento global. Se puede observar que el CH₄ y el N₂O tienen una fuerza climática relativa 64 y 114 veces mayor que el CO₂. Sin embargo, debido a que el CO₂ es unas 200 veces más abundante en la atmósfera que el CH₄ y unas 1000 veces más abundante que el N₂O, el efecto del CO₂ predomina sobre los demás.⁵

Tabla I-1: Abundancia, fuerza climática relativa y fuerza radiativa de algunos gases de efecto invernadero.⁵

	Abundancia en la atmósfera (ppm)	Fuerza climática relativa (W·m⁻²·ppm⁻¹)	Fuerza radiativa (W·m²)
CO₂	400	0,0044	1,8
CH₄	1,8	0,2706	0,49
N₂O	0,32	0,5106	0,16

Existen evidencias científicas del aumento de la presencia de CO₂ en la atmósfera desde el año 1765. Ese año está considerado como el inicio de la era conocida como Antropoceno. Dicha época se refiere al intervalo de la historia reciente en el que la actividad humana juega un papel fundamental en el aumento de la concentración de los gases de efecto invernadero en la atmósfera terrestre.⁷

El aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera desde ese año hasta principios del siglo XX se debió principalmente a la tala de árboles para el desarrollo de la agricultura.⁸ A partir de entonces, la quema de combustibles fósiles ha ido ganando importancia hasta el punto de, a partir de los años 20, convertirse en la primera fuente de emisión de CO₂.⁹

Por lo tanto, la concentración de CO₂ atmosférico ha aumentado desde aproximadamente 277 ppm en la era preindustrial (año 1750) hasta 399,4±0,1 ppm reportados en el 2015. Por países (**Figura I-2**), en el año 2015, el mayor productor de CO₂ fue China (29% sobre el total emitido), seguido de los Estados Unidos (15%), la Europa de los 28 (10%) y la India (6,3%). Se estima que las emisiones acumuladas desde el año 1870 hasta el 2015 debido a la quema de combustibles fósiles es de 410±20 Gigatoneladas de carbono (GtC) y de 145±50 GtC debido al cambio de uso de la tierra. Sumando un total de 555±50 GtC.⁹ En la **Figura I-3** se representa la evolución de la concentración de CO₂ desde el año 1990 hasta nuestros días y la consecuente variación de la temperatura del planeta.¹⁰

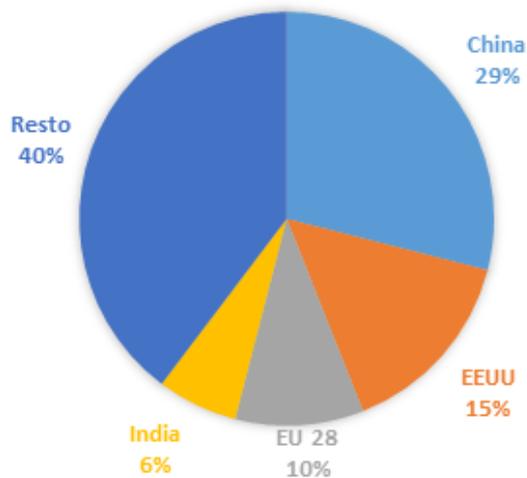


Figura I-2: Porcentaje sobre el total de emisiones de CO₂ por los países más contaminantes.

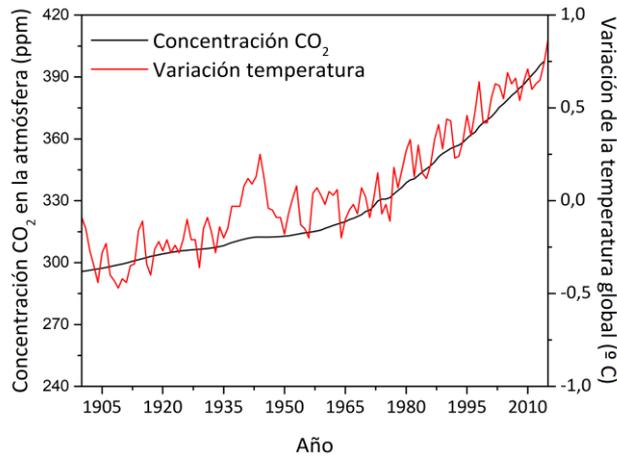


Figura I-3: Variación temporal de la concentración de CO₂ (—) y la temperatura global (—).

Este crecimiento de la presencia de CO₂, así como de los demás gases de efecto invernadero producidos por el ser humano, ha provocado un aumento apreciable de la temperatura media de la tierra de aproximadamente 1 °C con respecto a la era pre-industrial. Dentro de la comunidad científica, se considera que la relación de este calentamiento con el aumento de la población mundial y el incremento de los niveles de CO₂, CH₄ y N₂O es irrefutable.

La magnitud del problema exige una respuesta global. En el año 2015, se celebró en París la XXI Conferencia Internacional sobre Cambio Climático, organizada por la Organización de las Naciones Unidas (ONU).¹¹ En dicha conferencia, 195 países acordaron limitar la emisión de gases de efecto invernadero de tal forma que el calentamiento global no exceda de 1,5 °C (el objetivo) a 2 °C (como máximo) sobre los niveles pre-industriales. Para conseguir este objetivo, teniendo en cuenta los resultados de los modelos de predicción que definen como “probable” un aumento de temperatura mayor que 2 °C, es necesaria la disminución de las emisiones mundiales de carbono hasta niveles cercanos a cero.¹²

Con este fin, se han establecido multitud de estrategias por parte de gobiernos e industrias, entre las que se incluyen el European Strategic Energy Technology Plan (SET-Plan),¹³ el European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Plants (ZEP),¹⁴ el Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC),¹⁵ el United Nations Framework Commission on Climate Change,¹⁶ y el Global Climate Change Initiative.¹⁷ En estas iniciativas se establece que, junto con el desarrollo de fuentes de energía alternativas a la quema de combustibles fósiles, como son las energías eólica, solar, hidrotermal o geotermal, es necesario el desarrollo de tecnologías de captura y almacenamiento de dióxido de carbono (CCS por sus siglas en inglés) que sean económicamente viables.

I.2. MÉTODOS DE CAPTURA Y SEPARACIÓN DE CO₂

Los procesos de captura y almacenamiento de CO₂ ofrecen una alternativa realista y aplicable a corto plazo al desarrollo de energías limpias, aunque aún les queda un largo periodo de desarrollo para ser económicamente viables.¹⁸

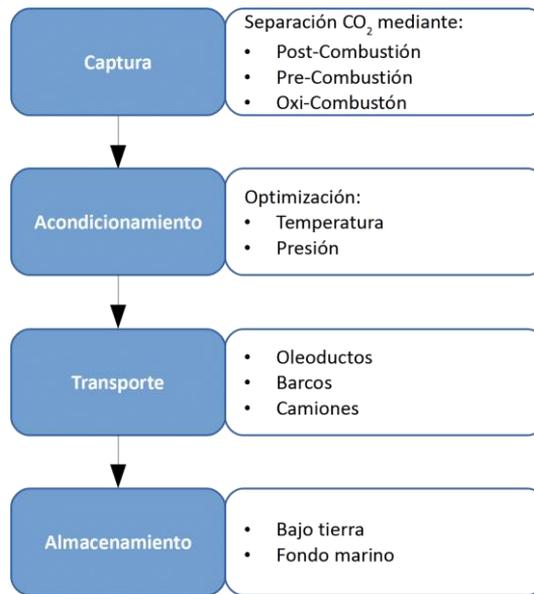


Figura I-4: Etapas en un proceso de captura y almacenamiento de CO₂.

Los métodos de CCS se dividen en 4 fases (**Figura I-4**):

- Captura: separación del CO₂ de diferentes mezclas gaseosas, las cuales se describirán posteriormente.
- Acondicionamiento: proceso en el cual, la temperatura y la presión de la corriente de CO₂ se optimizan para la etapa de transporte.
- Transporte: El CO₂ se transporta al lugar donde va a ser almacenado, en la mayoría de los casos mediante oleoductos, barcos o camiones.
- Almacenamiento: el CO₂ capturado puede ser almacenado bajo tierra o en el fondo marino.

Como se ha comentado anteriormente, las tecnologías existentes para la fase de captura de CO_2 se pueden dividir en tres: post-combustión, pre-combustión y oxi-combustión.

I.2.1. Post-combustión

En la post-combustión el proceso de captura de CO_2 se produce una vez que el combustible ya ha sido quemado. Se considera que esta tecnología es más fácil de implementar ya que no exige llevar a cabo cambios radicales en las plantas existentes (**Figura I-5**).¹⁸

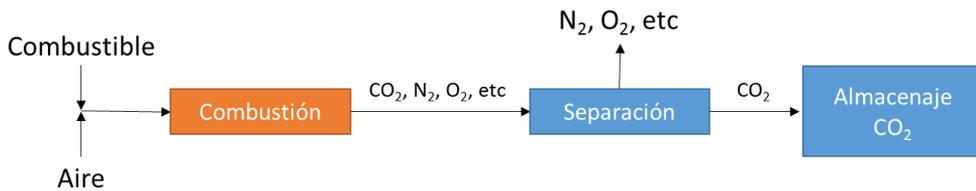


Figura I-5: Etapas en un proceso de captura de CO_2 basada en la post-combustión.

El gas resultante de la combustión en una planta energética típica basada en combustibles fósiles tiene una composición aproximada de 70 – 75% N_2 , 10 – 15% CO_2 , 8 – 10% H_2O , 3 – 4% O_2 y trazas de óxidos de azufre y nitrógeno, además de otros compuestos.¹⁹ Se puede observar que la proporción de CO_2 en la mezcla gaseosa es muy pequeña, por lo que se necesita que la especie que se encargue de separarlo tenga una gran afinidad por el CO_2 , lo cual implica que el coste de regeneración de dicha especie será alto; constituyendo la mayor dificultad a la hora de desarrollar esta tecnología.

Pese a la necesidad actual de mejorar esta tecnología, existen ya ejemplos de plantas piloto que incorporan tecnologías de post-combustión basadas en aminas (el método de captura más desarrollado hasta la fecha). Entre ellas podemos destacar la TMC

Mogstad en Noruega, con 300.000 toneladas de CO_2 capturadas al año, y la BD3 SaskPower en Canadá con un millón de toneladas capturadas al año.²⁰

1.2.2. Pre-combustión

Contrariamente a lo explicado hasta ahora, las tecnologías basadas en la pre-combustión tratan de capturar el CO_2 previamente a la quema del combustible. Para ello, este se somete a una etapa de gasificación con aire y O_2 a altas presiones y temperaturas, para obtener un combustible gaseoso (denominado gas de síntesis) que está básicamente formado por hidrógeno y monóxido de carbono (CO) en grandes concentraciones de este último. Tras transformar el CO en CO_2 mediante una reacción con vapor de agua, este es capturado dejando como resultado una corriente casi pura de H_2 que es quemado para generar electricidad (**Figura I-6**).²¹

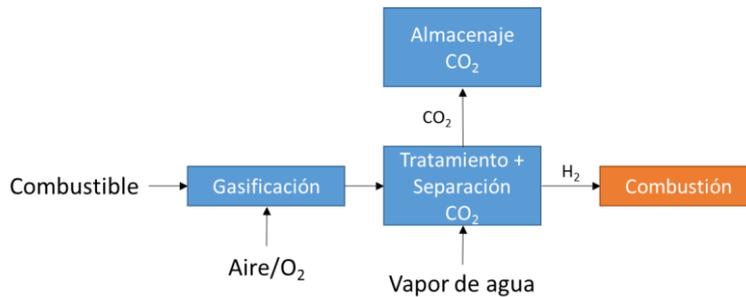


Figura I-6: Etapas en un proceso de captura de CO_2 basada en la pre-combustión.

Las tecnologías basadas en la pre-combustión tienen algunas ventajas sobre las basadas en la post-combustión, como es que el CO_2 en el gas de síntesis es mucho más fácil y barato de separar, ya que está en concentraciones mucho más altas que en el caso de la post-combustión. Sin embargo, los costes asociados al proceso de gasificación son mucho más altos. Por lo tanto, desde el punto de vista económico, los métodos basados en la post-combustión son más atractivos.¹⁸

I.2.3. Oxi-combustión

Una de las tecnologías más investigadas en los últimos tiempos es la denominada oxi-combustión. Esta tecnología se basa en la aplicación de un proceso de combustión con oxígeno puro, en vez de aire, al combustible, dando como resultado una corriente formada principalmente por vapor de agua y CO_2 . El agua se separa del CO_2 de esta corriente gaseosa mediante deshidratación y procesos de purificación a bajas temperaturas (**Figura I-7**).¹⁸

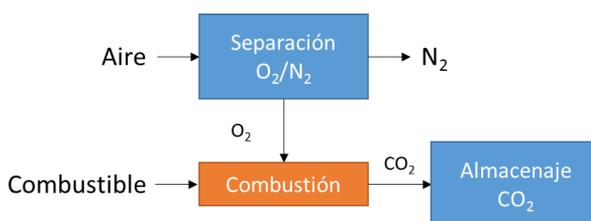


Figura I-7: Etapas en un proceso de captura de CO_2 basada en la oxi-combustión.

La oxi-combustión ha recibido mucho interés por parte de la comunidad científica en los últimos años. Sin embargo, aún le queda un largo camino por recorrer, ya que los procedimientos de obtención de O_2 puro y de procesado del CO_2 una vez separado del vapor de agua son demasiado costosos en términos energéticos. Para los próximos años, los principales retos a superar por este tipo de tecnologías incluyen:²²

- Una mayor integración en la planta.
- Una fuente de O_2 alternativo.
- El desarrollo de un proceso de combustión alternativo.
- Desarrollo de métodos que posibiliten un aumento en la eficiencia en la obtención de energía y un menor coste económico.

I.3. PROCESOS DE CAPTURA DE CO₂

Con lo expuesto en el apartado anterior, las tecnologías de post-combustión parecen ser las que cuentan con una mayor aplicabilidad en un futuro inmediato. Si ponemos el foco en la etapa de captura de CO₂ de la corriente gaseosa, existen principalmente tres métodos que pueden ser utilizados para este efecto: la absorción, la adsorción y la separación mediante membranas (la cual, debido a su interés en esta tesis, se explicará en otro apartado).¹⁸

I.3.1. Absorción

La absorción química es el método de captura más utilizado en la actualidad.²⁰ En los métodos de absorción, el CO₂ queda atrapado en el material absorbente. Esto se consigue, por ejemplo, disolviendo las moléculas del CO₂ en fase gas en una solución líquida del absorbente.

El proceso típico de absorción química suele involucrar una reacción de tipo ácido-base entre el CO₂, el cual tiene carácter ácido, con una solución básica.¹⁹ El absorbente suele ser una solución acuosa de monoetanolamina (MEA), aunque también hay ejemplos en el que se utilizan otras bases orgánicas con base amina como la dietanolamina (DEA) o la metiletanolamina (MDEA).²³ Una vez el gas queda atrapado en el absorbente, la disolución es regenerada mediante calentamiento. De esta forma, el CO₂ es liberado en forma gaseosa para ser recogido, deshidratado, comprimido y transportado a su lugar de almacenaje.

Otra de las opciones comercialmente más extendidas son los procesos de absorción física. En este caso, al no haber reacción química alguna implicada en el proceso, los costes de regeneración del disolvente se reducen significativamente.²⁴

En la absorción física, la fuerza impulsora que gobierna el proceso es la solubilidad del gas en el disolvente en lugar de la reacción química. Esta propiedad suele

aumentar a altas presiones. Por lo tanto, un proceso típico de absorción física consiste básicamente en dos etapas: En la primera, el gas queda absorbido en el disolvente en condiciones de altas presiones. En una segunda etapa, el disolvente se regenera eliminando el gas solubilizado a bajas presiones. Alternativamente, la regeneración del disolvente también puede llevarse a cabo mediante destilación o por arrastre con algún gas inerte.¹⁸

Como se ha comentado anteriormente, una de las principales ventajas de este procedimiento sobre la absorción química es la disminución de los costes relativos a la regeneración del disolvente. Sin embargo, para que la absorción del gas en el disolvente sea favorable, es necesario invertir una gran cantidad de energía en la compresión de la corriente de alimentación para alcanzar altas presiones.²⁴

La mayor parte de la investigación en este campo se centra en encontrar un disolvente con altos valores de solubilidad y selectividad de CO₂. En la actualidad, los más utilizados son Estasolvan[®], el Disolvente Fluor[®], Purisol[®], Rectisol e Ifpexol[®], Selexol[®] y Sepasolv-MPE[®].²⁵

Los métodos de captura de CO₂ mediante absorción son los más desarrollados, dado que actualmente son los más económicos y los más sencillos de incorporar en las instalaciones existentes. Uno de los aspectos a mejorar de estos métodos es la disminución de la energía de regeneración del disolvente. En este punto, la dificultad consiste en que utilizar disolventes con una menor energía de regeneración implica disminuir el calor de absorción de los mismos, lo que implica disminuir la afinidad del CO₂ por el disolvente. Otro de los problemas que presentan estas tecnologías es la evaporación del agua en la que está disuelto el absorbente.²⁰

Se están estudiando diferentes estrategias para mejorar los métodos de captura de CO₂ mediante absorción. Entre ellas se pueden destacar:¹⁹

- El incremento de la velocidad de absorción mediante el uso de catalizadores o incluso cambiando la naturaleza química del proceso mediante el uso de disolventes alternativos, como las “aminas rápidas” (como la piperacina).²⁶ También se está trabajando intensamente en el uso de líquidos iónicos como absorbentes, debido a su baja volatilidad, estabilidad térmica, menor degradación, ser poco corrosivos y la menor energía necesaria para su regeneración.²⁷
- El desarrollo de disolventes de bajo coste, dado que estos se degradan durante el proceso de captura y regeneración y deben ser repuestos. Actualmente algunos de los disolventes con mejor rendimiento (como los líquidos iónicos) son los más caros de producir.

I.3.2. Adsorción

Otra alternativa para la captura de CO₂ son los procesos de adsorción. En este caso, las moléculas del gas quedan atrapadas en la superficie de un sólido mediante fisisorción (por interacciones débiles o de Van der Waals) o quimisorción (enlaces fuertes de naturaleza covalente). La regeneración del adsorbente se suele conseguir mediante una reducción de la presión o un incremento de la temperatura.¹⁸

En un proceso de adsorción, el adsorbente puede disponerse en dos formas diferentes: en columnas de lecho fijo (o columnas empacadas), donde el adsorbente es colocado en columnas y el gas pasa a través de los huecos presentes entre las partículas de adsorbente hasta quedar atrapado en las mismas; y en columnas de lecho fluidizado (o columnas fluidizadas), en las cuales las partículas del adsorbente quedan suspendidas en la corriente gaseosa.

El diseño típico de una planta de adsorción consta de un compresor, un intercambiador de calor, una columna de adsorción y una columna de desorción. De este modo, el gas combustible es primeramente comprimido y enfriado. Una vez en

la columna de adsorción, el CO₂ es capturado y separado en la columna de desorción, donde se regenera el adsorbente.

El desarrollo de estas tecnologías de adsorción se centra principalmente en el desarrollo de nuevos materiales adsorbentes. Destaca en este campo el uso de las zeolitas, el carbón activo y las redes metal-orgánicas (en inglés MOF o Metal-Organic Frameworks).²⁸

I.4. MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE CO₂

Una membrana puede definirse como una interfase entre dos medios adyacentes que actúa como barrera y regula el paso de sustancias entre las dos fases.²⁹ Cuando se emplean como método de separación, las membranas suelen tener una buena selectividad en el transporte de sustancias a través de las mismas. Además, en principio, no se requiere ningún aditivo (aunque la inclusión de estos puede llevar a una mejora en las propiedades de la membrana, como se verá posteriormente), se pueden utilizar en condiciones suaves de presión y temperatura y su integración en otros procesos es fácil.²⁹

Hay una gran diversidad de campos en los que la separación mediante membranas tiene una gran importancia, desde la industria química hasta la medicina. Entre ellos, los más relevantes son en equipos médicos y en el tratamiento de aguas.²⁹

Las tecnologías de separación de CO₂ mediante membranas han evolucionado mucho en los últimos años debido a que ofrecen importantes ventajas con respecto a otros métodos de separación, entre las que destacan:³⁰

- No es necesario un cambio de fase de la mezcla gaseosa para que esta sea separada, algo que añade un coste energético significativo y es condición indispensable en otros métodos de separación (como la absorción por aminas).
- La reducción del tamaño de los equipos.
- Mayor simplicidad en la parte mecánica, ya que estas unidades trabajan en continuo.

A escala industrial, las plantas de separación de CO₂ basadas en membranas suelen estar compuestas de: compresores y bombas de vacío (necesarios para mantener la diferencia de presión entre la alimentación y el permeado, que actúa como fuerza impulsora), intercambiadores de calor (para enfriar la corriente gaseosa, la cual ha sido calentada en el proceso de compresión), y los módulos donde se alojan las

membranas y sistemas de expansión.¹⁸ Por otra parte, a escala de laboratorio, una planta de permeación típica (**Figura I-8**) suele estar compuesta por medidores de flujo (para medir el caudal de las corrientes de cada gas), un módulo donde se aloja la membrana, un gas de limpieza y un analizador para estudiar la composición de la mezcla de gases una vez ha pasado a través de la membrana (normalmente un cromatógrafo de gases).³¹

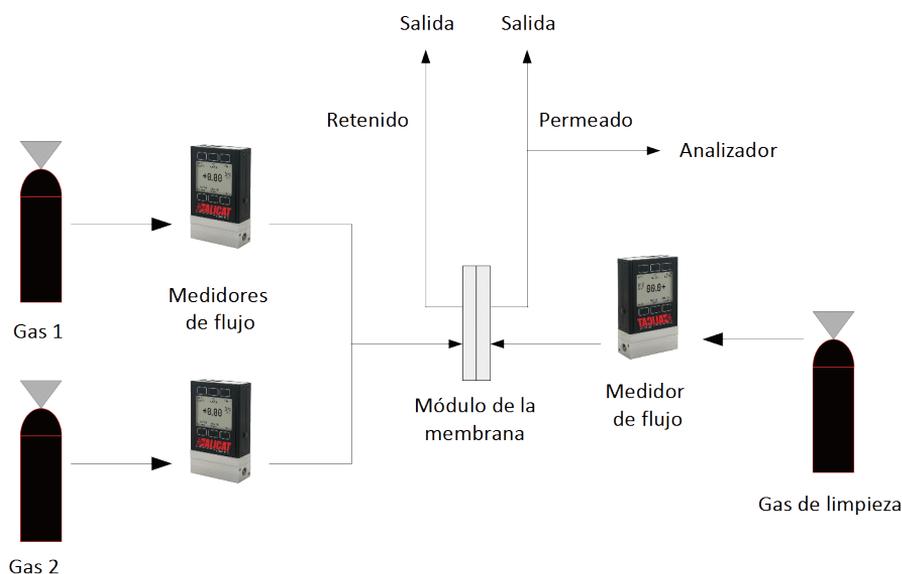


Figura I-8: Esquema de una planta de permeación de gases a escala de laboratorio.

Los parámetros clave que se suelen emplear para caracterizar las propiedades de una membrana son la permeabilidad y la selectividad.³² La permeabilidad (también conocida como coeficiente de permeabilidad) para un componente i de la mezcla gaseosa se define por la **Ecuación I-1**:

$$P_i = \frac{Flujo_i \cdot l}{\Delta p_i} \tag{I-1}$$

donde $Flujo_i$ es el volumen de gas i que fluye por la membrana por unidad de área de la misma, l es el espesor de la membrana y Δp_i el gradiente de presión del gas i a

través de la membrana. En bibliografía, los valores de permeabilidad se suelen reportar en Barrer (1 Barrer = $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1} = 3,344 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. STP = Condiciones normales de presión y temperatura).

Como se puede observar, la permeabilidad de un gas en una membrana es una magnitud dependiente del espesor de la misma. Sin embargo, dependiendo del tipo de membrana, este valor puede ser difícil de estimar. Es por eso que en ocasiones se utiliza la permeación (**Ecuación I-2**):

$$P_i/l = \frac{\text{Flujo}_i}{\Delta p_i} \quad (\text{I-2})$$

La permeación se suele expresar en GPU (Gas Permeation Unit, 1 GPU = $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1} = 0,344 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

La capacidad que tiene una membrana para separar una mezcla de gases se determina por la selectividad. Suponiendo que tenemos un gas, al que llamamos i , con una alta permeabilidad a través de una membrana y un gas j , con una permeabilidad más baja, la selectividad se define como el cociente de la permeabilidad del gas más permeable entre la del gas menos permeable (**Ecuación I-3**):

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (\text{I-3})$$

Existen tres tipos diferentes de membranas: las poliméricas, las inorgánicas y las membranas de matriz mixta (MMM)

I.4.1. Membranas poliméricas

Las membranas de carácter polimérico son las únicas que, hasta ahora, han conseguido superar la fase de estudio en laboratorio y llegar a la industria en algunos de los campos de aplicación.³³

El transporte de las moléculas del gas a través de la membrana se explica a través de un mecanismo de disolución-difusión, en el cual la afinidad entre las moléculas de gas y el material de la membrana determina la velocidad a la que difunde el gas en la misma.

En el caso de las membranas de naturaleza polimérica, se define la permeabilidad de las moléculas de un gas por el mecanismo de la disolución-difusión como un producto entre la difusión y la solubilidad (**Ecuación I-4**):³⁴

$$P=D \cdot S \quad (I-4)$$

Como se puede observar, tanto los coeficientes de difusión como los de solubilidad se deben tener muy en cuenta a la hora de caracterizar una membrana polimérica.

La difusividad generalmente es mayor en membranas cristalinas, con altas temperaturas de transición vítrea (T_g) y con un gran volumen libre. Esta última característica es la que domina el transporte en las membranas poliméricas cristalinas. Los huecos presentes entre el esqueleto orgánico de las mismas permiten la difusión de las moléculas de gas. Sin embargo, las membranas orgánicas cristalinas más utilizadas hasta el momento, incluyendo las poliimididas, el acetato de celulosa y la polisulfona, suelen tener un bajo volumen libre. Esto disminuye la difusividad del gas en la membrana penalizando la permeabilidad. Además, los polímeros cristalinos suelen sufrir el fenómeno denominado plastificación, el cual consiste en la ruptura de la ordenación de la estructura cristalina de la membrana cuando la presión del gas penetrante es superior a la presión de plastificación. Este efecto disminuye la selectividad en el proceso de separación a altas presiones.³⁵⁻³⁷

Por otra parte, las membranas poliméricas plásticas con T_g bajas (por debajo de la temperatura ambiente) tienen menor difusividad debido a la disminución del volumen libre entre el esqueleto polimérico. Sin embargo, debido al movimiento de los monómeros en la membrana característico del estado plástico de la misma, la

afinidad química por las moléculas de gas suele ser mayor por lo que la solubilidad aumenta. Esta afinidad hace que la permeabilidad de moléculas gaseosas como el CO₂, los hidrocarburos o los compuestos orgánicos volátiles (COV) tengan una buena permeabilidad a través de estas membranas. Por el contrario, los polímeros elásticos más empleados suelen poseer una baja capacidad de separación (baja selectividad) ante pares de gases formados por moléculas pequeñas. Algunos ejemplos de este tipo de membranas poliméricas son las formadas por poli(dimetil siloxano) (PDMS), poli(óxido de etileno) (PEO), Pebax[®], polivinilamina (PVAm) o polivinilalcohol (PVA).³⁵

Recientemente, se ha puesto mucho interés en el campo de los polímeros orgánicos microporosos (MOP por sus siglas en inglés). Las membranas formadas por estos polímeros poseen una mayor permeabilidad debido al aumento de la difusividad de las moléculas de gas en su estructura, ya que poseen un mayor volumen libre que las membranas formadas por polímeros cristalinos. Los MOP tienen aplicaciones potenciales en una gran variedad de campos como pueden ser la catálisis, o el almacenamiento y la separación de gases.³⁸

La aplicabilidad de los MOP en el campo de la separación de gases está principalmente limitada por su procesabilidad en disolución. Los MOP deben su estructura microporosa a su naturaleza rígida o entrecruzada, por lo que su baja solubilidad en disolventes comunes es un inconveniente que limita el uso de muchos MOP en este campo.

Entre los MOP para separación de gases destaca el poli(1-trimetilsilil-1-propino) (PTMSP).³⁹ Este polímero es conocido por tener la mayor permeabilidad reportada hasta la fecha. Sin embargo, sus propiedades para la separación de varios gases no son suficientes para que su aplicación sea rentable (algunas selectividades reportadas son: CO₂/N₂ = 5,4 y CO₂/CH₄ = 2,1).³⁹ Además, este polímero también sufre de un efecto conocido como envejecimiento. El envejecimiento se traduce en una pérdida acusada de la permeabilidad con el tiempo debido al colapso de la estructura

microporosa que se forma inicialmente. Es por esto que la investigación en este campo se ha enfocado en el aumento de la rigidez de la estructura polimérica. Una mayor rigidez implica una mejora en las propiedades de separación y una mayor durabilidad al disminuir el envejecimiento. MOP que tratan de cumplir estos requisitos son los polímeros térmicamente reorientados (TR) y los polímeros de microporosidad intrínseca (PIM).³⁸

Los polímeros TR son derivados de poliamidas funcionalizadas, las cuales han sido sometidas a un tratamiento térmico posterior para dar lugar a estructuras más rígidas. Estos polímeros suelen presentar un alto volumen libre con una distribución de huecos uniforme en su estructura. Esto conlleva una alta permeabilidad y, además, debido a la rigidez de su estructura, unas propiedades de separación razonables. En general, la permeabilidad de los polímeros TR es menor que la del PTMSP, sin embargo, la capacidad de separación para el caso del CO₂ suele ser entre 2 y 3 veces mayor.³⁵

Una de las grandes ventajas de este tipo de polímeros es la posibilidad que ofrecen para el diseño de diferentes estructuras poliméricas mediante distintos procesos térmicos, lo cual permite la creación de membranas optimizadas para determinadas aplicaciones como, por ejemplo, la separación de CO₂ de otros gases. Ejemplos de polímeros TR incluyen polibenzoxazoles (PBO), polibenzotiazoles (PBZ), polipirrol (PPL) y polibenzoimidazoles (PBI).³⁵

Como se ha comentado anteriormente, otro de los tipos de MOP que han mostrado características interesantes para el campo que nos ocupa son los PIM.⁴⁰ Por regla general, los PIM están formados por una combinación de dominios extremadamente rígidos tipo escalera y sitios de contorsión. Esta mezcla permite crear elementos de gran volumen libre, previniendo el empaquetamiento de las cadenas poliméricas.⁴¹

El PIM-1 es, junto al PIM-7, el primero de los miembros de esta familia de polímeros en ser reportado por Budd y McKeown en el año 2002.⁴² Este polímero destaca por su gran área superficial BET (calculada mediante el modelo de Brunauer-Emmett-Teller) de entre 700 - 900 m²·g⁻¹ y unas características de microporosidad similares a otros materiales de diferente naturaleza, como pueden ser las zeolitas.

Los PIM son materiales que están siendo especialmente estudiados en el campo de la separación de gases debido a un envejecimiento relativamente lento (ya que su esqueleto rígido y contorsionado previene un empaquetamiento mayor y más efectivo), buena solubilidad en disolventes comunes, alta permeabilidad debido a su volumen libre y una alta selectividad comparado con otros polímeros como el PTMSP.⁴³

Existe una gran variedad de monómeros a partir de los cuales se puede sintetizar un PIM y su estructura se puede extender utilizando un gran número de reacciones de formación de enlaces. Los sitios de contorsión suelen ser centros espiro (un carbono tetraédrico unido a dos anillos) u otras unidades que formen estructuras rígidas no planas.

Los PIM más novedosos hacen usos de elementos, como la base de Tröger (TB) o el etanoantraceno (EA), que tratan de incrementar la rigidez de su estructura y, de esta forma, aumentar la cantidad de microcavidades en la misma.

Las propiedades de separación de las membranas poliméricas suelen estar relacionadas entre sí. Por ejemplo, cuando una membrana posee una selectividad alta, el flujo de gas que pasa a través de la misma se ve sometido a una gran resistencia, lo cual resulta en una permeabilidad baja.⁴⁴ En los años 1991 y 2008, Robeson publicó estudios acerca del rendimiento de las membranas poliméricas existentes hasta el momento.^{45,46} En estos estudios, definió los conocidos como límites superiores de Robeson (o upper bound), los cuales son sendas líneas de

puntos en un gráfico en el que se representa la selectividad frente a la permeabilidad en mezclas de gases típicas de las membranas que mejores prestaciones habían alcanzado hasta la fecha. Estos límites suelen ser utilizados como referencia por los grupos de investigación a la hora de establecer el rendimiento de una membrana polimérica.

1.4.2. Membranas inorgánicas

Si bien las membranas de naturaleza polimérica son especialmente interesantes para aplicaciones industriales debido a su coste y su fácil procesabilidad, este tipo de membranas tiene unas propiedades de separación limitadas. Los polímeros más permeables no tienen, en general, suficiente capacidad para separar las moléculas de distintos gases, mientras que las más selectivas suelen ser muy poco permeables. Las membranas de origen polimérico no suelen ser demasiado estables tanto química como térmicamente mientras que las membranas de origen inorgánico, por el contrario, suelen tener una buena resistencia tanto química como a las altas presiones y a la temperatura. Además, sus propiedades de separación de gases suelen ser superiores a las de las membranas poliméricas.³²

Este tipo de membranas debe su capacidad para la separación de gases a la microporosidad del material que las forman, que suelen ser zeolitas,⁴⁷ sílice amorfa,⁴⁸ o carbón activo.⁴⁹

1.4.3. Membranas de matriz mixta

Las Membranas de matriz mixta (o MMM) nacen con la idea de superar las limitaciones que tienen las membranas orgánicas e inorgánicas por separado. Están formadas por la combinación de una matriz polimérica y partículas de aditivo de naturaleza generalmente inorgánica (**Figura I-9**). Las MMM buscan combinar las propiedades superiores para la separación de gases de los materiales inorgánicos con la economía y procesabilidad de los polímeros.³²

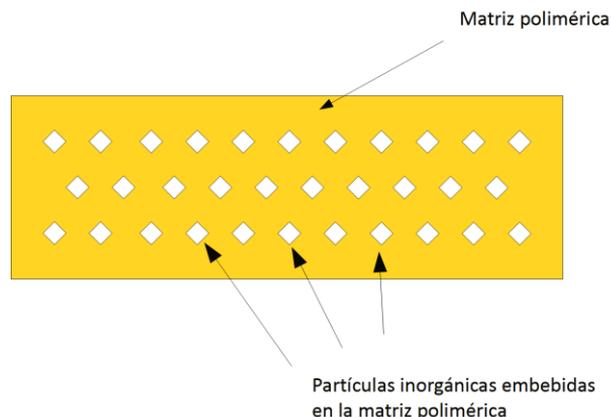


Figura I-9: Esquema de una membrana de matriz mixta (MMM).

En cuanto al aditivo, las variables más importantes a tener en cuenta son su estructura química, su química superficial, su distribución de tamaño de partícula y su relación de aspecto. Los primeros materiales que se estudiaron en este sentido fueron las zeolitas, la sílice y el carbón activo. Sin embargo, estos materiales solían tener pobres compatibilidades con la matriz polimérica, lo que promovía la segregación de fases y, por lo tanto, la aglomeración del aditivo.³² Debido a esta limitación las MMM con estos materiales sólo admitían una pequeña proporción del aditivo dentro del polímero, por lo que el rendimiento de las membranas resultantes apenas se veía mejorado. Esta situación mejoró con el uso de nuevos materiales inorgánicos o mixtos como los nanotubos de carbono, los silicatos laminados o los MOF, ya que interactúan de una forma más favorable con la matriz orgánica (especialmente los MOF, debido a su naturaleza mixta).⁵⁰

I.5. MEMBRANAS PARA NANOFILTRACIÓN EN FASE LÍQUIDA DE DISOLVENTES ORGÁNICOS

Otro campo en el que la tecnología de membranas está siendo estudiada es en procesos de separación en fase líquida. Esto es debido a que las membranas son alternativas versátiles (pueden ser aplicadas para separar diferentes solutos de distintos disolventes), eficientes energéticamente y de bajo coste con respecto a los procesos de separación y purificación tradicionales (como son la destilación, la evaporación, la adsorción, la extracción o la cromatografía).^{51,52}

Los procesos de separación en fase líquida son una parte fundamental en industrias como la química o la farmacéutica, ya que dicha etapa suele concentrar entre el 40 y el 70% de los costes de operación en una industria de este tipo.⁵³ Desde el punto de vista ecológico, el riesgo de contaminación del medio ambiente y el peligro para la salud que representan ciertos compuestos, como las tintas, convierten su recuperación de medios acuosos y de disolventes orgánicos en una necesidad. Por otra parte, la recuperación de productos de alto valor añadido en disolución para ser reutilizados es un punto importante a la hora de optimizar procesos.

En fase líquida, las aplicaciones de la tecnología de separación por membranas han estado principalmente limitadas al uso de disoluciones acuosas. Sin embargo, dado que los procesos de síntesis en la industria química y farmacéutica suelen llevarse a cabo en disolventes orgánicos, se está observando un crecimiento en el número de estudios que analizan el uso de diferentes membranas para separaciones en fase orgánica.^{51,52}

Las membranas de nanofiltración (aquellas en las que las partículas que son retenidas en las mismas son de un tamaño de hasta 2 nm) fueron introducidas por primera vez a finales de los años 80⁵⁴ aunque, como se ha comentado previamente, la aplicación de dichas membranas para aplicaciones con disolventes orgánicos (procesos

conocidos como de nanofiltración en fase orgánica u OSN por las siglas en inglés) es bastante más reciente.^{55,56}

Las membranas compuestas por películas finas (thin film composites o TFC, se denominan thin film nanocomposites o TFN, cuando se añaden materiales nanoestructurados al sistema)⁵⁷ son sistemas comúnmente aplicados en OSN. Estas se componen de dos capas poliméricas que deben ser estables en un amplio rango de disolventes orgánicos. Una de ellas actúa como soporte y la otra como película selectiva.^{56,58}

Para la aplicación comercial de la tecnología de membranas para OSN, uno de los mayores desafíos es el desarrollo de sistemas económicamente viables y capaces de retener iones multivalentes y compuestos orgánicos de bajo peso molecular en un rango de entre 200 – 1000 g·mol⁻¹.^{56,59–61} Otro problema importante es el de la estabilidad de las membranas, ya que el uso de disolventes orgánicos puede dañarlas o disolverlas parcialmente. Este inconveniente se puede resolver mediante el uso de polímeros intrínsecamente estables a dichos disolventes o aplicando técnicas de entrecruzamiento que incrementen la resistencia de las membranas.⁶²

I.6. REDES METAL-ORGÁNICAS (MOF)

Las redes metal-orgánicas (MOF por sus siglas en inglés o alternativamente, también conocidos como polímeros de coordinación porosos o PCP) son un tipo de materiales porosos relativamente recientes. Su estructura está formada por ligandos orgánicos y centros metálicos o nodos inorgánicos (**Figura I-10**).⁶³

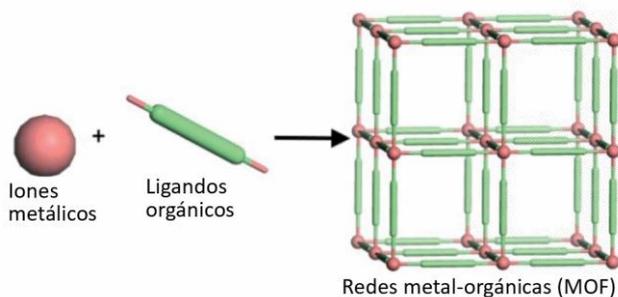


Figura I-10: Estructura típica de un MOF.⁶⁴

Entre las características más importantes de estos materiales se encuentra su porosidad. Esta es intrínseca a su estructura, y el tamaño de poro puede variar de unos pocos angstroms a varios nanómetros dependiendo de la estructura y la composición del MOF. Otra de las características que se puede destacar de esta clase de materiales es su carácter modular. Debido a la gran cantidad de combinaciones posibles entre ligandos orgánicos y centros metálicos que pueden dar lugar a un MOF, estos pueden ser diseñados teniendo en cuenta las propiedades deseadas para una aplicación específica. Entre las virtudes de los MOF también se encuentran la estabilidad térmica, una estructura discreta ordenada, bajas densidades, un área superficial muy alta (mayor a $6000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y en general una síntesis sencilla.^{63,65}

El primer trabajo relacionado con los MOF data de 1989.⁶⁶ En este artículo se describe la formación de lo que se consideraba “una nueva clase de materiales sólidos poliméricos” mediante la unión de centros tetraédricos por uniones de tipo bastón.

Aunque este sólido encaja en la definición de MOF, el término como tal no apareció hasta el año 1995 en un trabajo de Yaghi.⁶⁷ Desde entonces, el interés en este campo de trabajo ha aumentado exponencialmente llegando hasta los 1988 artículos publicados sobre el tema en el año 2016 según la plataforma Web of Science (**Figura I-11**).

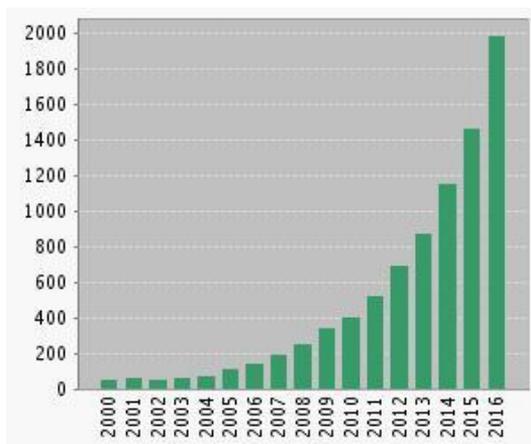


Figura I-11: Número de artículos publicados en revistas científicas relacionados con los MOF según la plataforma Web of Science.

Debido a su estructura porosa, los MOF suelen ser comparados con las zeolitas, las cuales tienen aplicaciones en campos muy diversos como la adsorción y separación de gases, catálisis, la liberación controlada de fármacos, etc. Sin embargo, los MOF tienen ventajas con respecto a las zeolitas como un área superficial más grande o una mayor diversidad estructural.^{65,68}

De la gran cantidad de compuestos que encajan en la definición de MOF surge el problema de su identificación. En este campo, no existe una nomenclatura establecida para designar a cada uno de estos materiales, siendo los grupos de investigación los que deciden el nombre del MOF cuando son descubiertos. Habitualmente, el nombre de un MOF suele consistir en una abreviatura seguida de

un número. La abreviatura suele ser las iniciales del centro de investigación donde se ha descubierto el MOF o una referencia a la estructura del compuesto. En la **Tabla I-2** se dan algunos de los ejemplos más conocidos de dichas abreviaturas junto con su significado y algunos ejemplos. En ocasiones, cuando un MOF puede ser sintetizado con la misma estructura y el mismo ligando orgánico, pero con diferente centro metálico, estos son designados con el mismo nombre, pero añadiendo el centro metálico al final del mismo. Por ejemplo MIL-101(Cr), MIL-101(Fe) o MIL-101(Al).⁶⁵

Tabla I-2: Nomenclatura de algunos de los MOF más conocidos.

Abreviatura	Significado	Ejemplos
MIL	Material of Institute Lavoisier	MIL-101, MIL-100, MIL-53
UiO	Universitetet i Oslo	UiO-66, UiO-67, UiO-68
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology	HKUST-1
ZIF	Zeolitic Imidazolate Framework (referencia a la estructura análoga a la de las zeolitas de estos MOF)	ZIF-8, ZIF-90
IRMOF	IsoReticular Metal- Organic Framework	IRMOF-1, IRMOF-16
MOF	Metal-Organic Framework	MOF-74, MOF-101

I.6.1. Síntesis de los MOF

Aunque existen diferentes procedimientos para llevar a cabo la síntesis de los MOF, se suelen cumplir unas cuantas generalidades.^{63,65}

- Los MOF suelen cristalizar a partir de una disolución acuosa o de algún disolvente orgánico.
- Para evitar que el material alcance una estructura densa en vez de porosa, lo cual sería termodinámicamente más estable, es importante que se ocupen los poros con moléculas de disolvente o de especies sin reaccionar. La formación de estructuras inorgánicas también es crucial para evitar el colapso de la estructura.
- Debido al punto anterior, el tratamiento posterior a la síntesis del MOF (paso conocido como activación) juega un papel vital en las propiedades del material. Dicha activación suele consistir en el vaciado de la estructura porosa, la cual ya es estable por sí misma. Esto se suele conseguir mediante tratamientos a alta temperatura o intercambios con disolventes.

Como se ha comentado anteriormente, las síntesis de los MOF, sobre todo si la comparamos con la de las zeolitas, se puede considerar como simple ya que no se requiere el uso de ningún tipo de patrón orgánico. Esto permite que no sean necesarios procesos de calcinación a alta temperatura para eliminar estas “plantillas”.

Los procedimientos típicos para sintetizar un MOF se suelen dividir en síntesis tradicional, síntesis en microondas, síntesis electroquímica, síntesis mecanoquímica y síntesis sonoquímica.

I.6.1.1. Síntesis tradicional

Los métodos tradicionales de síntesis de MOF son los solvotermales y los no solvotermales. La principal diferencia entre estos dos procedimientos es que, en el

solvotermal, la reacción se lleva a cabo a la temperatura de ebullición del disolvente, mientras que en los no solvotermales, no se alcanza esta temperatura. Cuando en una síntesis solvotermal el disolvente empleado es agua se suele denominar síntesis hidrotermal.

Un procedimiento de síntesis no solvotermal es relativamente fácil de realizar y no requiere equipamiento complejo, ya que no se requieren temperaturas especialmente elevadas y se suelen realizar a presión atmosférica. Normalmente, el esquema a seguir suele ser la mezcla de la sal del metal requerido y el ligando orgánico en un disolvente para después ajustar el pH y la temperatura para obtener el mayor rendimiento posible. Con este sencillo procedimiento y sin necesidad de alcanzar altas temperaturas, se pueden sintetizar MOF como el MOF-5, MOF-74 o el ZIF-8.

Por el contrario, en una síntesis solvotermal, como la reacción se debe llevar a cabo a la temperatura de ebullición del disolvente, la mezcla debe estar en un recipiente sellado. Esto implica que la presión en el mismo sea alta debido a la evaporación del disolvente. La ventaja de este procedimiento sobre el no solvotermal es que se consiguen rendimientos más altos y una mayor cristalinidad en los MOF. El rendimiento de la reacción suele ser más alto debido a que las condiciones de presión y temperatura propician una mejor disolución de los componentes en el disolvente. Por su parte, la cristalinidad mejora gracias a que el proceso de enfriamiento desde la temperatura de reacción a la temperatura ambiente suele ser lento.

I.6.1.2. Síntesis en microondas

Se considera radiación microondas a la radiación electromagnética cuya frecuencia se encuentra en el rango entre 300 y 300.000 MHz. El uso de esta radiación consigue reducir los tiempos de síntesis de MOF en algunos casos de días a horas o incluso minutos principalmente debido a la contribución de dos efectos.

- Una velocidad de calentamiento mucho más rápida, lo que ayuda a acelerar la etapa de nucleación. Gracias a esto se consigue disminuir el tamaño de los cristales con una distribución mucho más homogénea de los mismos.
- Una mayor reactividad, ya que la radiación microondas transmite la energía a los reactivos más rápido de lo que estos son capaces de devolverla al medio de reacción, lo que conlleva a un permanente estado de desequilibrio.

El calentamiento por reacción en microondas se debe principalmente a la interacción de la radiación electromagnética alterna con las moléculas polares y los iones que se encuentran en el medio. En el caso de las moléculas polares, el dipolo eléctrico se alinea con el campo electromagnético alterno, lo que resulta en un aumento de la energía cinética de las mismas y en un aumento en la frecuencia de los choques con otras moléculas. Por otro lado, en una disolución electrolítica, los iones tratan de alinearse con el campo electromagnético alterno. Esto genera una corriente eléctrica que es la responsable del incremento en la temperatura de la disolución.

La elección del disolvente juega un papel clave cuando se emplea este método de síntesis. Este debe ser capaz de absorber la radiación microondas y convertirla en calor. Esta capacidad del disolvente viene determinada por el cociente entre el factor de pérdida dieléctrica, ϵ' , y la permeabilidad relativa, ϵ_r , y se suele denominar tangente de pérdida dieléctrica (**Ecuación I-5**):⁶⁵

$$\tan\delta = \frac{\epsilon'}{\epsilon_r} \quad (\text{I-5})$$

Cuanto mayor es el valor de esta tangente, mayor es la eficiencia en la conversión de energía microondas en calor del disolvente.

Otra propiedad que se suele utilizar para determinar la idoneidad de un disolvente es la profundidad de penetración de la radiación microondas, D_p (**Ecuación I-6**), que viene dada por:

$$D_p = \frac{\lambda}{4\pi} \left[\frac{2}{\varepsilon'(\sqrt{1+(\varepsilon'/\varepsilon_r)^2}-1)} \right]^{1/2} \quad (I-6)$$

siendo λ la longitud de onda de la radiación microondas.

El uso de radiación microondas para la síntesis de MOF se reportó por primera vez en el año 2005.⁶⁹ En esta contribución se describió la síntesis de MIL-100(Cr) en tan solo 4 horas (el tiempo necesario para sintetizar este MOF mediante el método hidrotermal es de 96 horas). El mismo material formado por hierro como centro metálico puede ser sintetizado en microondas en solo 30 min. Otro ejemplo de MOF que se suele sintetizar utilizando radiación microondas es el MIL-101(Cr), el cual puede ser preparado en 15 minutos con un tamaño de cristal de 50 nm. También cabe resaltar que hay ciertos MOF cuya síntesis solo esta descrita mediante el uso de radiación microondas.

I.6.1.3. Síntesis electroquímica

La síntesis electroquímica de MOF se ha puesto como ejemplo en varias ocasiones como alternativa a la tradicional por su simplicidad, rapidez y precisión del producto obtenido. En este procedimiento, es el ánodo al oxidarse el que actúa como fuente del centro metálico en lugar de una sal. Esto contribuye a aumentar la pureza del producto, ya que se eliminan del medio de reacción especies como nitratos, percloratos o cloruros que pueden constituir una fuente de contaminación.

Para poder llevar a cabo la síntesis electroquímica de un MOF es preciso contar con un ánodo que, como se ha comentado anteriormente, se convertirá en la fuente del centro metálico del MOF al ser oxidado, con un cátodo donde tendrá lugar la reducción del ligando orgánico y con un medio conductor. El disolvente utilizado suele ser prótico para evitar que los iones metálicos se depositen en el cátodo, aunque esto conlleva la formación de gas hidrógeno durante el proceso. También hay que tener en cuenta que algunos disolventes, como puede ser el acetonitrilo, los

acrilatos o los maleatos, son reducidos con mucha facilidad, por lo que se intenta minimizar su uso.

El primer MOF que se sintetizó utilizando este procedimiento fue el Cu-MOF en el año 2006.⁷⁰ Para ello se utilizaron electrodos de cobre, los cuales se sumergían en una disolución de ácido trimésico (H₃BTC) en metanol.

I.6.1.4. Síntesis mecanoquímica

La síntesis mecanoquímica se postula como una de los métodos alternativos de síntesis de MOF más ecológicos, dado que el proceso tiene lugar en fase sólida en ausencia de disolventes, con alta velocidad de reacción (entre 10 y 60 minutos) y buenos rendimientos.

El procedimiento consiste en el molido de la mezcla de los precursores del centro metálico y del ligando orgánico. De esta forma se crean complejos de coordinación discretos con reorientación de los enlaces intramoleculares, lo que da lugar a la reacción química.

El primer MOF sintetizado bajo este procedimiento fue el [Cu(INA)₂].⁷¹ Como precursores se emplearon acetato de cobre y ácido insonicotónico. Para el molido se usó una bola de acero con una velocidad de oscilación de 25 Hz durante 10 minutos. Otro ejemplo es el del HKUST-1, cuya síntesis mecanoquímica fue publicada en 2010 partiendo únicamente de acetato de cobre y H₃BTC.⁷²

I.6.1.5. Síntesis sonoquímica

La síntesis sonoquímica es otra alternativa que destaca por ser sencilla, rápida, barata y ecológica. Este procedimiento se basa en un fenómeno conocido como cavitación, que consiste en la formación de cavidades de vapor en un líquido (burbujas) debido a, en este caso, el descenso de presión provocado por una onda acústica de alta intensidad que se propaga por el mismo. En la superficie de estas burbujas, se dan de

manera instantánea condiciones extremas de presión y temperatura (hasta 5000 °C y 500 atm). En dichas condiciones y en pocos microsegundos se consigue la formación del MOF. Algunos ejemplos de MOF sintetizados por esta técnica son el MOF-5,⁷³ el MIL-53(Fe)⁷⁴ y el MOF-177.⁷⁵

I.6.2. Aplicaciones de los MOF

Debido a su naturaleza híbrida y porosa y a las posibilidades de diseño que ofrecen los MOF, estos encuentran aplicación en campos muy diversos (**Figura I-12**). Entre ellos cabe destacar el almacenamiento y la separación de gases, la liberación controlada de fármacos, como sensores y LEDs o materiales magnéticos.^{76,77}



Figura I-12: Principales aplicaciones de los MOF.

I.6.2.1. Almacenamiento de gases

La aplicabilidad de los MOF en el campo de la adsorción y almacenamiento de gases es debida a su porosidad y a la alta área superficial que estos materiales poseen. En este campo, los materiales que previamente se habían investigado son las zeolitas, el carbón activo e incluso los nanotubos de carbono.⁷⁸ Sin embargo, los MOF cada vez atraen más interés por parte de la comunidad científica gracias a sus posibilidades únicas como puede ser el diseño de estructuras flexibles y con geometrías variables.

Uno de los campos más importantes dentro de este sector es el almacenamiento de hidrógeno. Este punto es crucial para el desarrollo de las fuentes de energía en el que este gas actúa como combustible. El proceso por el cual el hidrógeno es almacenado en un MOF es el de la adsorción física o fisisorción.⁷⁹

Aunque hay bastantes tipos de MOF que demuestran altas capacidades de carga de hidrógeno bajo condiciones criogénicas y a altas presiones por encima de los 100 bar, dicha capacidad se reduce en condiciones ambientales.^{80,81}

Uno de los parámetros que más afecta a la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en un MOF es el área superficial. A mayor área superficial mayor es la carga de hidrógeno que el MOF puede almacenar. Otro de los factores a tener en cuenta es la forma y el tamaño de los poros, siendo el tamaño óptimo de los mismos el más cercano posible al de la molécula a adsorber (en este caso el H₂). Otras propiedades a tener en cuenta serían la presencia de sitios de adsorción específicos (como átomos metálicos o incluso nanopartículas) o la posibilidad de formación de estructuras entrecruzadas.⁶³

1.6.2.2. Catálisis

Características como su naturaleza porosa, alta estabilidad térmica o la capacidad de adsorción de especies a la carta hacen que los MOF puedan tener aplicaciones en campos como la catálisis heterogénea.⁸²

La actividad catalítica de un MOF puede venir tanto de su parte orgánica como de la inorgánica. También es posible añadirla a posteriori mediante estrategias de modificación post-síntesis. Si bien las propiedades catalíticas de un MOF pueden provenir de su estructura, también es posible encapsular especies que hagan de catalizadores dentro de los poros del MOF, como nanopartículas, complejos de coordinación u otras especies discretas.⁷⁶

En la literatura se encuentra descrito el uso de MOF como catalizadores en varias reacciones químicas, como pueden ser oxidaciones, epoxidaciones, condensaciones aldólicas, hidrogenaciones, alquilaciones de Friedel-Crafts, etc.⁸³ Si bien los primeros trabajos descritos tenían rendimientos mediocres y problemas de estabilidad, con el tiempo se han desarrollado trabajos que muestran que algunos MOF pueden dar prestaciones comparables e incluso superiores a otros catalizadores empleados comúnmente.^{76,84}

I.6.2.3. Liberación controlada de fármacos

En este campo, la porosidad de los MOF y su estructura híbrida los convierten en materiales potencialmente interesantes. Dada su naturaleza, es posible diseñar MOF a partir de componentes con muy baja toxicidad, con un tamaño de poro que se asemeje al del fármaco a encapsular, con una velocidad de liberación adecuada y biodegradable para evitar su acumulación.⁸⁵

Para esta aplicación, los sistemas que se han venido usando hasta ahora son o bien orgánicos (como los liposomas) o bien inorgánicos (como las zeolitas o la sílice mesoporosa).^{86,87} En cuanto a los sistemas orgánicos, estos suelen tener una buena biocompatibilidad y altas tasas de almacenamiento de distintos fármacos. Sin embargo, la velocidad de liberación del medicamento es difícil de controlar. En cuanto a los sistemas inorgánicos la situación es la opuesta. Buen control de la velocidad de liberación debido a sus estructuras porosas pero mala biocompatibilidad. Los MOF son capaces de ofrecer simultáneamente las ventajas de ambos sistemas.

El primer ejemplo de la aplicación de los MOF en este campo fue reportado por Horcajada y col.⁸⁸ Para ello, usaron los MOF MIL-100(Cr) y MIL-101(Cr) para encapsular y liberar ibuprofeno. También es destacable el trabajo de Brenda y col. con el MIL-100(Fe).⁸⁹ En este último estudio, el MOF fue capaz de almacenar aspirina

con una eficiencia del 181% (181 g de medicamento por cada 100 g de MOF) y liberarla en 18 días al disolver el sistema en un buffer de fosfato salino a 37 °C.

I.6.2.4. Sensores

La naturaleza híbrida de los MOF y su porosidad es responsable de las potenciales aplicaciones de estos materiales como sensores. Un sensor se define como un instrumento que es capaz de detectar una variación en una magnitud física y convertirla en una señal. Los MOF pueden actuar como sensores de dos formas diferentes: por sí mismos o mediante el encapsulamiento de otra especie que haga las veces de sensor en la estructura del MOF. La mayor parte de los sensores basados en MOF pertenecen a la segunda categoría.

Los MOF pueden ser empleados como sensores ópticos basándose en un efecto conocido como luminiscencia.⁹⁰ Un material luminiscente convierte una radiación recibida a cierta longitud de onda (por ejemplo, rayos X o ultravioleta) en otra con una longitud de onda diferente (normalmente en la región visible). Un material luminiscente posee dos partes diferenciadas: la que actúa como sensor, que absorbe la radiación incidente, y la que actúa como emisor. En el caso de los MOF, el sensor suele estar situado en el ligando orgánico y el emisor en el centro metálico.

La adición de diferentes especies a la estructura del MOF puede variar considerablemente el espectro luminiscente de un MOF. Por ejemplo, como reportaron Chen y col.⁹⁰, el MOF-76(Eu) incrementa su carácter luminiscente en presencia de DMF y lo reduce en presencia de acetona. Debido a esta propiedad, los MOF basados en lantánidos pueden ser usados en la determinación de especies químicas como cationes o aniones, así como en la detección de explosivos.

Otro tipo de sensores son los basados en MOF semiconductores, los cuales son capaces de detectar magnitudes como la conductividad o la resistividad eléctrica basándose en las propiedades semiconductores de los óxidos de Zn, In, W, Sn y Ti.

Como ejemplo, Corma y col. describieron las propiedades semiconductoras del Zn-MOF-5.⁹¹

En una gran cantidad de trabajos, los sensores basados en MOF suelen presentar este material estructurado como una película fina.⁹² De esta forma el mecanismo de respuesta en la que se basa el sensor se puede clasificar en tres tipos:

- Respuesta debida a la masa: esta se da, por ejemplo, cuando el MOF se deposita sobre una microbalanza de cuarzo (QCM) y se determina la variación de masa al alojar una especie en el MOF como consecuencia de la variación de frecuencia observada.⁹³
- Respuesta óptica: basándose en propiedades luminiscentes ya descritas anteriormente.⁹⁴
- Respuesta piezoresistiva: debido a la flexibilidad estructural que poseen algunos tipos de MOF.⁹⁵

I.6.2.5. Magnetismo

El magnetismo es una propiedad que se puede generar mediante la interacción entre portadores de momento magnético como pueden ser metales paramagnéticos, ligandos orgánicos de estructura electrónica de capa abierta o una combinación de ambos.^{96,97} Sin embargo, como el magnetismo es un fenómeno cooperativo que precisa de interacciones entre los portadores del momento magnético, la mera combinación de dichas especies puede no ser suficiente para generar esta propiedad. En los MOF los portadores del momento magnético quedan enlazados a una distancia determinada dentro del rango de interacción de los mismos, lo que asegura que el material pueda poseer propiedades magnéticas. Los imanes son materiales de vital importancia y con múltiples aplicaciones, por lo que la investigación en materiales que superen a los existentes es intensa.⁹⁸

Los metales de la serie de los lantánidos son de especial interés en el campo de los materiales magnéticos debido a sus altos números de spin y la fuerte anisotropía magnética de los orbitales $4f$.⁹⁹ Por otra parte, debido a la presencia de múltiples estados de oxidación, el uso de metales de la primera serie de transición también es muy común tanto en la preparación de imanes tradicionales como en los basados en MOF.¹⁰⁰

Como se ha comentado anteriormente, las propiedades magnéticas de un MOF dependen, además de la naturaleza del centro metálico y del ligando orgánico, de la interacción existente entre los mismos. Los ligandos de estructura electrónica de capa cerrada dan lugar a interacciones magnéticas débiles, por lo que se prefiere el uso de ligandos de estructura electrónica de capa abierta, como los que incluyen puentes oxo, ciano o azida.^{101–103} También es conocido que la porosidad de los MOF juega un papel fundamental.

Como ejemplos del estudio de las propiedades magnéticas de los MOF, cabe destacar el trabajo de Awaga y col.,¹⁰⁴ que reportaron la presencia de ferromagnetismo en el MOF TTTA-Cu(hfac)₂. Por su parte, Jia y col. probaron la existencia de propiedades antiferromagnéticas en redes de Mn²⁺ y μ_3 -tetrazolato-5-carboxilato (tzc).¹⁰⁵

I.7. MEMBRANAS DE MATRIZ MIXTA CON MOF

Los MOF pueden ser también utilizados como aditivo en la preparación de membranas de matriz mixta. El uso de estos materiales trae consigo grandes ventajas sobre otros aditivos como, por ejemplo:³²

- Una mejor compatibilidad entre el aditivo y la matriz polimérica gracias a la naturaleza parcialmente orgánica de los MOF; esto ayuda a evitar que se creen huecos en la interfase entre ambos componentes, que disminuyen mucho el rendimiento de las membranas mixtas.
- El tamaño de los cristales de MOF y sus características químicas pueden ser moduladas bien por la elección adecuada del ligando o mediante modificación post-síntesis.
- Los MOF son más porosos y tienen una densidad menor que otros materiales lo que implica que, para un cierto porcentaje de aditivo en la matriz, el efecto que tiene el MOF sobre las propiedades del sistema en conjunto debería ser mayor.

El primer ejemplo de membranas de matriz mixta basadas en MOF (referidas a partir de ahora como M⁴) lo reportó Yehia y col.¹⁰⁶ en el año 2004. Utilizó un sistema mixto con un MOF de Cu en poli(3-acetoxietiltiofeno) (PAET) para separación de CO₂ en una corriente de gas natural. A partir de entonces el interés en estos sistemas ha crecido exponencialmente, siendo posible encontrar en la literatura numerosas combinaciones de MOF y polímeros aplicadas a diferentes combinaciones de gases. Sin embargo, las M⁴ no solo encuentran aplicación en la separación de gases, sino que también son de gran interés en campos como la nanofiltración de disolventes orgánicos y acuosos.^{107,108}

En el campo de la OSN, fueron Sorribas y col. los primeros en incluir MOF en membranas poliméricas, destacando la mayor afinidad que los MOF ofrecen por los

polímeros que forman el soporte y la capa selectiva sobre otros materiales porosos en sistemas TFN.¹⁰⁸

A escala de laboratorio, el procedimiento para la preparación de una M⁴ conlleva generalmente los siguientes pasos:⁵⁰

- Se dispersa el MOF en un disolvente adecuado, para lo que suele ser necesario el uso de ultrasonidos.
- Se añade el polímero a la suspensión. Habitualmente se mantiene una relación 90/10 en peso entre el disolvente y la mezcla polímero/MOF.
- Se agita la mezcla, normalmente unas 12 horas.
- Se somete la suspensión a varios ciclos de ultrasonidos/agitación para asegurar una dispersión homogénea de todos los componentes.
- Se deposita la mezcla en placas de Petri o en sistemas de tipo Doctor Blade y se espera el tiempo adecuado para la evaporación del disolvente.

Entre los MOF más estudiados en M⁴ para aplicaciones en separación de gases nos encontramos ejemplos como el HKUST-1,¹⁰⁹ el ZIF-8,^{110,111} el NH₂-MIL-53¹¹² o el UiO-66.¹¹³ Para la fase polimérica, se pueden emplear polímeros de tipo cristalino de flujo alto, como el polibencimidazol (PBI)¹¹¹, la Matrimida^{®114} o la polisulfona (PSF)¹¹⁵ por ejemplo, aunque son de mayor interés los polímeros de bajo flujo, ya sean plásticos (como el PDMS o el PMPS) o cristalinos (como la poliimida 6FDA-DAM¹¹⁶).

Por norma general, la adición de un MOF en MMM suele llevar consigo el incremento del flujo en la membrana, mientras que la selectividad de la misma suele venir dictada por el polímero sobre todo cuando la carga de MOF es pequeña (menor que un 30%). Como ejemplo de este comportamiento está el trabajo publicado por Duan y col.¹¹⁷ en el que se utiliza una M⁴ con una carga de ZIF-8 de tan solo el 0,4% para osmosis inversa. Pese a la pequeña cantidad de MOF añadida, el flujo en la membrana aumentó un 162% en comparación con la membrana polimérica pura, mientras que

la selectividad permaneció casi intacta. La razón por la que la permeabilidad de un gas suele verse mejorada como resultado de la adición del MOF es que el movimiento de la especie permeada se ve menos impedido en la estructura del MOF debido al alto volumen libre del mismo.

Cuando la carga de MOF en la matriz aumenta, la naturaleza de la M^4 cambia. La selectividad de la misma deja de estar dominada por el polímero para empezar a depender más de las propiedades del MOF. En este caso, el polímero pasaría a tener un rol de agente ligante. En determinados estudios en los que se utilizan varios aditivos en la misma membrana (por ejemplo, una zeolita y un MOF), se ha llegado a demostrar la formación de sinergias, obteniéndose mejores resultados en las M^4 que en una hipotética suma de la contribución de las partes.¹¹²

Otra ventaja del uso de MOF en MMM es que, según algunos estudios, consiguen disminuir e incluso suprimir la plastificación de las membranas a altas presiones.³⁶ Esto significa que las M^4 pueden ser usadas en un rango de presión más amplio que las membranas formadas por el polímero puro.

Aunque las M^4 tienen un gran potencial, aún sigue habiendo algunas dificultades que deben ser superadas como, por ejemplo:³²

- La permeabilidad de las M^4 suele ser menor que las del MOF puro en el que están basadas. Esto se debe a que la parte polimérica no suele ser de naturaleza porosa. Hay mucho interés en el desarrollo de los PIM para poder superar esta limitación.
- La tendencia a la separación de fases entre el polímero y el MOF, lo que resulta en una pobre dispersión del aditivo en la matriz. Para incrementar la homogeneidad del sistema se están desarrollando diferentes técnicas de fabricación como el auto-ensamblado mediante esprayado o el uso de procedimientos sintéticos mejorados por ultrasonidos. La mejora de la afinidad

química entre el MOF y el polímero mediante la correcta elección del ligando orgánico o por procesos de modificación post-síntesis también ayudaría a solventar el problema.

I.8. PELÍCULAS ULTRADELGADAS DE MOF Y POLÍMEROS: INTERÉS Y ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA DE LANGMUIR-BLODGETT

Para que la tecnología de membranas para la separación y captura de CO₂ en procesos de pre y post-combustión sea aplicable en la industria, uno de los retos que debe superarse es el de la reducción de los costes. Uno de los métodos para conseguirlo es reducir la cantidad de material necesario mediante el desarrollo de películas finas que mantengan las propiedades de separación de las membranas densas.

El desarrollo de M⁴ en forma de películas delgadas (que comprendan entre 150 – 300 nm de espesor) es uno de los objetivos más importantes del proyecto M⁴CO₂. Para conseguirlo, los esfuerzos de varios grupos de investigación que son parte de dicho proyecto se centran en el desarrollo de fibras huecas (Hollow Fibers o HF). Esta tecnología ofrece varias ventajas sobre otras ya comercializadas (como las membranas soportadas con forma de espiral o los composites soportados) como una más alta densidad de empaquetamiento, la capacidad de soportar gradientes de presión de hasta 70 bares y unos costes de procesado más bajos.

Además del desarrollo de fibras huecas, otro de los objetivos del proyecto M⁴CO₂ es la fabricación de películas ultradelgadas de M⁴ mediante la técnica de Langmuir-Blodgett. Con ello se busca realizar una completa caracterización de las propiedades fisicoquímica de las membranas y un mayor entendimiento de las

interacciones entre el polímero y el MOF, lo que se considera de vital importancia para la preparación de las fibras huecas.

La técnica de Langmuir-Blodgett (LB) es un método de nanofabricación de abajo a arriba que permite la preparación de películas ultradelgadas con un alto grado de control a nivel molecular. Esta técnica permite la deposición de monocapas de una gran variedad de materiales sobre casi cualquier tipo de sustrato sólido debido a que se puede tener quimisorción o fisorción, permitiendo además el crecimiento de un número deseado de multicapas de la misma o con diferente composición.

El procedimiento para la preparación de películas de Langmuir-Blodgett se divide en dos partes básicamente. Primero, se procede al ensamblado de una monocapa del material bajo estudio sobre una superficie acuosa o subfase mediante el uso de una barrera móvil (a esta monocapa se le conoce como película de Langmuir). Posteriormente, dicha monocapa se transfiere sobre un sustrato sólido mediante la inmersión o emersión del mismo en la subfase acuosa para formar la película de Langmuir-Blodgett (LB). Existe una variación de esta técnica, técnica de Langmuir-Schaefer (LS), que consiste en depositar la película de Langmuir por contacto directo con el sustrato sólido cuando este es colocado paralelo a la interfase aire-agua donde se ha formado la película de Langmuir. Se discutirá más en detalle el procedimiento experimental de las técnicas LB y LS en el Capítulo II de esta memoria.

Si bien la técnica LB fue en un principio diseñada para la formación de monocapas de moléculas anfifílicas (principalmente ácidos grasos) debido en parte al balance entre la parte hidrofóbica y la parte hidrofílica que los hace idóneos para la formación de películas de Langmuir, el rango de materiales que pueden ensamblarse mediante esta técnica es en realidad mucho mayor. Así, en la literatura pueden encontrarse ejemplos de la formación de películas LB de polímeros, biomoléculas, fullerenos o materiales porosos.¹¹⁸ Además, el interés de la técnica LB no solo radica en la

formación de películas finas, sino que también puede emplearse para estudios en química supramolecular y en la preparación de materiales de dimensionalidad controlada.

Sin embargo, pese a que el número y tipo de compuestos que pueden ensamblarse por la técnica LB es inmenso, hay muy pocos trabajos en los cuales se usa esta técnica para la deposición de MOF. En uno de ellos, se estudia la transferencia del MOF de tamaño micrométrico con diferentes morfologías, para luego estudiar mediante técnicas de rayos X y microscopía electrónica la orientación de las películas resultantes.¹¹⁹ A parte de esto, la mayoría de estudios existentes se centran en la combinación de la técnica LB con la de deposición capa a capa (layer by layer) para obtener películas de tamaño nanométrico de una familia de MOF basadas en porfirinas y denominada NAFs.^{120,121}

En nuestro grupo de investigación, la línea de trabajo que comprende el uso de la técnica LB con MOF y polímeros comenzó con el trabajo de fin de máster “Fabrication of Langmuir-Blodgett films of Metal Organic Frameworks” en el marco del Máster en Materiales Nanoestructurados para Aplicaciones en Nanotecnología de la Universidad de Zaragoza. En este trabajo se estudiaron los MOF ZIF-8(Zn) y NH₂-MIL-88B(Fe) obteniéndose los siguientes resultados:

- ZIF-8(Zn): no se consiguieron formar películas LB homogéneas debido principalmente a la hidrofobicidad del material.
- NH₂-MIL-88B(Fe): se estudiaron partículas de tamaño macrométrico de este material. Se mejoró el grado de recubrimiento de los sustratos, pero sin llegar a obtenerse monocapas completas.

I.9. REFERENCIAS

- (1) Arrhenius, S.; Holden, E. S. On the Influence of Carbonic Acid in the Air Upon the Temperature of the Earth. *Publ. Astron. Soc. Pac.* **1897**, *9* (54), 14–24.
- (2) Fleming, J. The Callendar Effect: The Life and Work of Guy Stewart Callendar (1898-1964); Springer Science & Business Media, **2013**.
- (3) Salawitch, R. J.; Bennett, B. F.; Hope, A. P.; Tribett, W. R.; Canty, T. P. Earth's Climate System. In *Paris Climate Agreement: Beacon of Hope*; Springer Climate; Springer International Publishing, **2017**; 1–50.
- (4) Lashof, D. A.; Ahuja, D. R. Relative Contributions of Greenhouse Gas Emissions to Global Warming. *Nature* **1990**, *344* (6266), 529–531.
- (5) Seinfeld, J. H. Insights on Global Warming. *AIChE J.* **2011**, *57* (12), 3259–3284.
- (6) European Comission. Climate change consequences https://ec.europa.eu/clima/change/consequences_en (acc. 5 abr. 2017).
- (7) Crutzen, P.; Stoemer, E. The “Anthropocene”, Global Change. *IGBP Newsl.* **2000**, *41*, 17–18.
- (8) Siegenthaler, U.; Oeschger, H. Biospheric CO₂ Emissions during the Past 200 Years Reconstructed by Deconvolution of Ice Core Data. *Tellus B* **1987**, *39B* (1–2), 140–154.
- (9) Quéré, C. L.; Andrew, R. M.; Canadell, J. G.; Sitch, S.; Korsbakken, J. I.; Peters, G. P.; Manning, A. C.; Boden, T. A.; Tans, P. P.; Houghton, R. A.; Keeling, R. F.; Alin, S.; Andrews, O. D.; Anthoni, P.; Barbero, L.; Bopp, L.; Chevallier, F.; Chini, L. P.; Ciais, P.; Currie, K.; Delire, C.; Doney, S. C.; Friedlingstein, P.; Gkritzalis, T.; Harris, I.; Hauck, J.; Haverd, V.; Hoppema, M.; Klein Goldewijk, K.; Jain, A. K.; Kato, E.; Körtzinger, A.; Landschützer, P.; Lefèvre, N.; Lenton, A.; Lienert, S.; Lombardozi, D.; Melton, J. R.; Metzl, N.; Millero, F.; Monteiro, P. M. S.; Munro, D. R.; Nabel, J. E. M. S.; Nakaoka, S.; O'Brien, K.; Olsen, A.; Omar, A. M.; Ono, T.; Pierrot, D.; Poulter, B.; Rödenbeck, C.; Salisbury, J.; Schuster, U.; Schwinger, J.; Séférian, R.; Skjelvan, I.; Stocker, B. D.; Sutton, A. J.; Takahashi, T.; Tian, H.; Tilbrook, B.; Laan-Luijckx, I. T. van der; Werf, G. R. van der; Viovy, N.; Walker, A. P.; Wiltshire, A. J.; Zaehle, S. Global Carbon Budget 2016. *Earth Syst. Sci. Data* **2016**, *8* (2), 605–649.
- (10) Change, N. G. C. Global surface temperature | NASA Global Climate Change <https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature> (acc. 3 may. 2017).
- (11) Tribett, W. R.; Salawitch, R. J.; Hope, A. P.; Canty, T. P.; Bennett, B. F. Paris INDCs. (Paris Climate Agreement: Beacon of Hope); Springer Climate; Springer International Publishing, **2017**; pp 115–146.
- (12) Matthews, H. D.; Caldeira, K. Stabilizing Climate Requires near-Zero Emissions. *Geophys. Res. Lett.* **2008**, *35* (4), L04705.

- (13) Hervás Soriano, F.; Mulatero, F. EU Research and Innovation (R&I) in Renewable Energies: The Role of the Strategic Energy Technology Plan (SET-Plan). *Energy Policy* **2011**, *39* (6), 3582–3590.
- (14) Zero Emissions Platform - Carbon Capture and Storage <http://www.zeroemissionsplatform.eu/> (acc. 4 may. 2017).
- (15) Princiotta, F. Global Climate Change-the Technology Challenge; Springer Science & Business Media, **2011**; Vol. 38.
- (16) United Nations Framework Convention on Climate Change <http://unfccc.int/2860.php> (acc. 4 may. 2017).
- (17) Global Climate Change | U.S. Agency for International Development <https://www.usaid.gov/climate> (acc. 4 may. 2017).
- (18) Tan, Y.; Nookuea, W.; Li, H.; Thorin, E.; Yan, J. Property Impacts on Carbon Capture and Storage (CCS) Processes: A Review. *Energy Convers. Manag.* **2016**, *118*, 204–222.
- (19) Bhowan, A. S.; Freeman, B. C. Analysis and Status of Post-Combustion Carbon Dioxide Capture Technologies. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45* (20), 8624–8632.
- (20) Liang, Z. H.; Rongwong, W.; Liu, H.; Fu, K.; Gao, H.; Cao, F.; Zhang, R.; Sema, T.; Henni, A.; Sumon, K. Recent Progress and New Developments in Post-Combustion Carbon-Capture Technology with Amine Based Solvents. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2015**, *40*, 26–54.
- (21) Jansen, D.; Gazzani, M.; Manzolini, G.; Dijk, E. van; Carbo, M. Pre-Combustion CO₂ Capture. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2015**, *40*, 167–187.
- (22) Stanger, R.; Wall, T.; Spörl, R.; Paneru, M.; Grathwohl, S.; Weidmann, M.; Scheffknecht, G.; McDonald, D.; Myöhänen, K.; Ritvanen, J.; Rahiala, S.; Hyppänen, T.; Mletzko, J.; Kather, A.; Santos, S. Oxyfuel Combustion for CO₂ Capture in Power Plants. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2015**, *40*, 55–125.
- (23) de Ávila, S. G.; Logli, M. A.; Matos, J. R. Kinetic Study of the Thermal Decomposition of Monoethanolamine (MEA), Diethanolamine (DEA), Triethanolamine (TEA) and Methyldiethanolamine (MDEA). *Int. J. Greenh. Gas Control* **2015**, *42*, 666–671.
- (24) Sayari, A.; Belmabkhout, Y.; Serna-Guerrero, R. Flue Gas Treatment via CO₂ Adsorption. *Chem. Eng. J.* **2011**, *171* (3), 760–774.
- (25) Ban, Z. H.; Keong, L. K.; Mohd Shariff, A. Physical Absorption of CO₂ Capture: A Review. *Advanced Materials Research* **2014**, *917*, 134–143..
- (26) Gao, J.; Cao, L.; Dong, H.; Zhang, X.; Zhang, S. Ionic Liquids Tailored Amine Aqueous Solution for Pre-Combustion CO₂ Capture: Role of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Appl. Energy* **2015**, *154*, 771–780.
- (27) Haghtalab, A.; Shojaeian, A. High Pressure Measurement and Thermodynamic Modelling of the Solubility of Carbon Dioxide in N-Methyldiethanolamine and 1-Butyl-3-Methylimidazolium Acetate Mixture. *J. Chem. Thermodyn.* **2015**, *81*, 237–244.

- (28) Lee, S.-Y.; Park, S.-J. A Review on Solid Adsorbents for Carbon Dioxide Capture. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *23*, 1–11.
- (29) Ulbricht, M. Advanced Functional Polymer Membranes. *Polymer* **2006**, *47* (7), 2217–2262.
- (30) Bernardo, P.; Drioli, E.; Golemme, G. Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (10), 4638–4663.
- (31) Sorribas, S.; Zornoza, B.; Téllez, C.; Coronas, J. Mixed Matrix Membranes Comprising Silica-(ZIF-8) Core-shell Spheres with Ordered Meso-microporosity for Natural- and Bio-Gas Upgrading. *J. Membr. Sci.* **2014**, *452*, 184–192.
- (32) Seoane, B.; Coronas, J.; Gascon, I.; Benavides, M. E.; Karvan, O.; Caro, J.; Kapteijn, F.; Gascon, J. Metal-organic Framework Based Mixed Matrix Membranes: A Solution for Highly Efficient CO₂ Capture? *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (8), 2421–2454.
- (33) Aroon, M. A.; Ismail, A. F.; Matsuura, T.; Montazer-Rahmati, M. M. Performance Studies of Mixed Matrix Membranes for Gas Separation: A Review. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, *75* (3), 229–242.
- (34) Baker, R. W.; Low, B. T. Gas Separation Membrane Materials: A Perspective. *Macromolecules* **2014**, *47* (20), 6999–7013.
- (35) Kim, S.; Lee, Y. M. Rigid and Microporous Polymers for Gas Separation Membranes. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *43*, 1–32.
- (36) Shahid, S.; Nijmeijer, K. Performance and Plasticization Behavior of polymer-MOF Membranes for Gas Separation at Elevated Pressures. *J. Membr. Sci.* **2014**, *470*, 166–177.
- (37) Kanehashi, S.; Chen, G. Q.; Danaci, D.; Webley, P. A.; Kentish, S. E. Can the Addition of Carbon Nanoparticles to a Polyimide Membrane Reduce Plasticization? *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *183*, 333–340.
- (38) Du, N.; Park, H. B.; Robertson, G. P.; Dal-Cin, M. M.; Visser, T.; Scoles, L.; Guiver, M. D. Polymer Nanosieve Membranes for CO₂-Capture Applications. *Nat. Mater.* **2011**, *10* (5), 372–375.
- (39) Nagai, K.; Masuda, T.; Nakagawa, T.; Freeman, B. D.; Pinnau, I. Poly[1-(Trimethylsilyl)-1-Propyne] and Related Polymers: Synthesis, Properties and Functions. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26* (5), 721–798.
- (40) Dawson, R.; Cooper, A. I.; Adams, D. J. Nanoporous Organic Polymer Networks. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37* (4), 530–563.
- (41) McKeown, N. B.; Budd, P. M. Exploitation of Intrinsic Microporosity in Polymer-Based Materials. *Macromolecules* **2010**, *43* (12), 5163–5176.
- (42) Budd, P. M.; Msayib, K. J.; Tattershall, C. E.; Ghanem, B. S.; Reynolds, K. J.; McKeown, N. B.; Fritsch, D. Gas Separation Membranes from Polymers of Intrinsic Microporosity. *J. Membr. Sci.* **2005**, *251* (1–2), 263–269.

- (43) 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.* **2017**, *204* (3), 295–309.
- (44) Castro-Dominguez, B.; Leelachaikul, P.; Messaoud, S. B.; Takagaki, A.; Sugawara, T.; Kikuchi, R.; Oyama, S. T. The Optimal Point within the Robeson Upper Boundary. *Chem. Eng. Res. Des.* **2015**, *97*, 109–119.
- (45) Robeson, L. M. Correlation of Separation Factor versus Permeability for Polymeric Membranes. *J. Membr. Sci.* **1991**, *62* (2), 165–185.
- (46) Robeson, L. M. The Upper Bound Revisited. *J. Membr. Sci.* **2008**, *320* (1–2), 390–400.
- (47) Rangnekar, N.; Mittal, N.; Elyassi, B.; Caro, J.; Tsapatsis, M. Zeolite Membranes – a Review and Comparison with MOFs. *Chem. Soc. Rev.* **2015**.
- (48) Pera-Titus, M. Porous Inorganic Membranes for CO₂ Capture: Present and Prospects. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (2), 1413–1492.
- (49) Ismail, A. F.; David, L. I. B. A Review on the Latest Development of Carbon Membranes for Gas Separation. *J. Membr. Sci.* **2001**, *193* (1), 1–18.
- (50) Zornoza, B.; Tellez, C.; Coronas, J.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Metal Organic Framework Based Mixed Matrix Membranes: An Increasingly Important Field of Research with a Large Application Potential. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *166*, 67–78.
- (51) Marchetti, P.; Jimenez Solomon, M. F.; Szekely, G.; Livingston, A. G. Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (21), 10735–10806.
- (52) Marchetti, P.; Peeva, L.; Livingston, A. The Selectivity Challenge in Organic Solvent Nanofiltration: Membrane and Process Solutions. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* **2017**, *8* (1), 473–497.
- (53) Adler, S.; Beaver, E.; Bryan, P.; Robinson, S.; Watson, J. *Vision 2020: 2000 Separations Roadmap*; EERE Publication and Product Library, 2000.
- (54) Muntha, S. T.; Kausar, A.; Siddiq, M. Advances in Polymeric Nanofiltration Membrane: A Review. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2017**, *56* (8), 841–856.
- (55) Drioli, E.; Giorno, L. *Comprehensive Membrane Science and Engineering*; Newnes, **2010**; Vol. 1.
- (56) Vandezande, P.; Gevers, L. E. M.; Vankelecom, I. F. J. Solvent Resistant Nanofiltration: Separating on a Molecular Level. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (2), 365–405.
- (57) Jeong, B.-H.; Hoek, E. M. V.; Yan, Y.; Subramani, A.; Huang, X.; Hurwitz, G.; Ghosh, A. K.; Jawor, A. Interfacial Polymerization of Thin Film Nanocomposites: A New Concept for Reverse Osmosis Membranes. *J. Membr. Sci.* **2007**, *294* (1), 1–7.
- (58) Soroko, I.; Lopes, M. P.; Livingston, A. The Effect of Membrane Formation Parameters on Performance of Polyimide Membranes for Organic Solvent

- Nanofiltration (OSN): Part A. Effect of Polymer/Solvent/Non-Solvent System Choice. *J. Membr. Sci.* **2011**, *381* (1), 152–162.
- (59) Han, S.; Wong, H.-T.; Livingston, A. G. Application of Organic Solvent Nanofiltration to Separation of Ionic Liquids and Products from Ionic Liquid Mediated Reactions. *Chem. Eng. Res. Des.* **2005**, *83* (3), 309–316.
- (60) Wong, H.; Pink, C. J.; Ferreira, F. C.; Livingston, A. G. Recovery and Reuse of Ionic Liquids and Palladium Catalyst for Suzuki Reactions Using Organic Solvent Nanofiltration. *Green Chem.* **2006**, *8* (4), 373–379.
- (61) Wood, J.; Gifford, J.; Arba, J.; Shaw, M. Production of Ultrapure Water by Continuous Electrodeionization. *Desalination* **2010**, *250* (3), 973–976.
- (62) Koros, W. J.; Mahajan, R. Pushing the Limits on Possibilities for Large Scale Gas Separation: Which Strategies? *J. Membr. Sci.* **2000**, *175* (2), 181–196.
- (63) Gangu, K. K.; Maddila, S.; Mukkamala, S. B.; Jonnalagadda, S. B. A Review on Contemporary Metal–Organic Framework Materials. *Inorganica Chim. Acta* **2016**, *446*, 61–74.
- (64) Della Rocca, J.; Lin, W. Nanoscale Metal–Organic Frameworks: Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents and Beyond. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010* (24), 3725–3734.
- (65) Butova, V. V.; Soldatov, M. A.; Guda, A. A.; Lomachenko, K. A.; Lamberti, C. Metal–Organic Frameworks: Structure, Properties, Methods of Synthesis and Characterization. *Russ. Chem. Rev.* **2016**, *85* (3), 280–307.
- (66) Hoskins, B. F.; Robson, R. Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-like Segments. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (15), 5962–5964.
- (67) Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H. Selective Binding and Removal of Guests in a Microporous Metal–Organic Framework. *Nat. Lond.* **1995**, *378* (6558), 703.
- (68) Qiu, S.; Xue, M.; Zhu, G. Metal–organic Framework Membranes: From Synthesis to Separation Application. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16), 6116–6140.
- (69) Jhung, S.-H.; Lee, J.-H.; Chang, J.-S. Microwave Synthesis of a Nanoporous Hybrid Material, Chromium Trimesate. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, *26* (6), 880–881.
- (70) Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastré, J. Metal–organic Frameworks—prospective Industrial Applications. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (7), 626–636.
- (71) Pichon, A.; Lazuen-Garay, A.; L. James, S. Solvent -Free Synthesis of a Microporous Metal–organic Framework. *CrystEngComm* **2006**, *8* (3), 211–214.
- (72) Klimakow, M.; Klobes, P.; Thünemann, A. F.; Rademann, K.; Emmerling, F. Mechanochemical Synthesis of Metal–Organic Frameworks: A Fast and Facile Approach toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (18), 5216–5221.

- (73) Son, W.-J.; Kim, J.; Kim, J.; Ahn, W.-S. Sonochemical Synthesis of MOF-5. *Chem. Commun.* **2008**, No. 47, 6336–6338.
- (74) Gordon, J.; Kazemian, H.; Rohani, S. Rapid and Efficient Crystallization of MIL-53(Fe) by Ultrasound and Microwave Irradiation. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *162*, 36–43.
- (75) Jung, D.-W.; Yang, D.-A.; Kim, J.; Kim, J.; Ahn, W.-S. Facile Synthesis of MOF-177 by a Sonochemical Method Using 1-Methyl-2-Pyrrolidinone as a Solvent. *Dalton Trans.* **2010**, *39* (11), 2883–2887.
- (76) Pettinari, C.; Marchetti, F.; Mosca, N.; Tosi, G.; Drozdov, A. Application of Metal–Organic Frameworks. *Polym. Int.* **2017**, *66* (6), 731–744.
- (77) Bon, V. Metal-Organic Frameworks for Energy-Related Applications. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2017**, *4* (Supplement C), 44–49.
- (78) Morris, R. E.; Wheatley, P. S. Gas Storage in Nanoporous Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (27), 4966–4981.
- (79) Ma, S.; Zhou, H.-C. Gas Storage in Porous Metal–organic Frameworks for Clean Energy Applications. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (1), 44–53.
- (80) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (30), 4670–4679.
- (81) Ren, J.; Musyoka, N. M.; Langmi, H. W.; North, B. C.; Mathe, M.; Kang, X.; Liao, S. Hydrogen Storage in Zr-Fumarate MOF. *Int. J. Hydrog. Energy* **2015**, *40* (33), 10542–10546.
- (82) Gascon, J.; Corma, A.; Kapteijn, F.; Llabrés i Xamena, F. X. Metal Organic Framework Catalysis: Quo Vadis? *ACS Catal.* **2014**, *4* (2), 361–378.
- (83) Nguyen, L. T. L.; Nguyen, C. V.; Dang, G. H.; Le, K. K. A.; Phan, N. T. S. Towards Applications of Metal–organic Frameworks in Catalysis: Friedel–Crafts Acylation Reaction over IRMOF-8 as an Efficient Heterogeneous Catalyst. *J. Mol. Catal. Chem.* **2011**, *349* (1–2), 28–35.
- (84) Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. Metal–organic Framework Materials as Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1450–1459.
- (85) Keskin, S.; Kizilel, S. Biomedical Applications of Metal Organic Frameworks. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50* (4), 1799–1812.
- (86) Langer, R. Drug Delivery and Targeting. *Nature* **1998**, *392* (6679), 5–10.
- (87) Salonen, J.; Kaukonen, A. M.; Hirvonen, J.; Lehto, V.-P. Mesoporous Silicon in Drug Delivery Applications. *J. Pharm. Sci.* **2008**, *97* (2), 632–653.
- (88) Horcajada, P.; Serre, C.; Vallet-Regí, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G. Metal–Organic Frameworks as Efficient Materials for Drug Delivery. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (36), 5974–5978.
- (89) Singco, B.; Liu, L.-H.; Chen, Y.-T.; Shih, Y.-H.; Huang, H.-Y.; Lin, C.-H. Approaches to Drug Delivery: Confinement of Aspirin in MIL-100(Fe) and Aspirin in the de Novo Synthesis of Metal–organic Frameworks. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *223*, 254–260.

- (90) Chen, B.; Yang, Y.; Zapata, F.; Lin, G.; Qian, G.; Lobkovsky, E. B. Luminescent Open Metal Sites within a Metal–Organic Framework for Sensing Small Molecules. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (13), 1693–1696.
- (91) Gomes Silva, C.; Corma, A.; Garcia, H. Metal–Organic Frameworks as Semiconductors. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (16), 3141–3156.
- (92) Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T. Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 1105–1125.
- (93) Heinke, L.; Tu, M.; Wannapaiboon, S.; Fischer, R. A.; Wöll, C. Surface-Mounted Metal–Organic Frameworks for Applications in Sensing and Separation. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *216*, 200–215.
- (94) Vellingiri, K.; Boukhyalov, D. W.; Pandey, S. K.; Deep, A.; Kim, K.-H. Luminescent Metal–Organic Frameworks for the Detection of Nitrobenzene in Aqueous Media. *Sens. Actuators B-Chem.* **2017**, *245*, 305–313.
- (95) Liu, B. Metal–organic Framework-Based Devices: Separation and Sensors. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (20), 10094–10101.
- (96) Rao, C. N. R.; Cheetham, A. K.; Thirumurugan, A. Hybrid Inorganic–organic Materials: A New Family in Condensed Matter Physics. *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20* (8), 083202.
- (97) Blundell, S. J.; Pratt, F. L. Organic and Molecular Magnets. *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16* (24), R771.
- (98) Kurmoo, M. Magnetic Metal–organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1353–1379.
- (99) Liu, C.-M.; Zhang, D.-Q.; Zhu, D.-B. A 3D MOF Constructed from dysprosium(III) Oxalate and Capping Ligands: Ferromagnetic Coupling and Field-Induced Two-Step Magnetic Relaxation. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (26), 4804–4807.
- (100) Tong, X.-L.; Lin, H.-L.; Xin, J.-H.; Liu, F.; Li, M.; Zhu, X.-P. Recent Advances as Materials of Functional Metal–Organic Frameworks. *J. Nanomater.* **2013**, *2013*, 3:3–3:3.
- (101) Ribas, J.; Escuer, A.; Monfort, M.; Vicente, R.; Cortés, R.; Lezama, L.; Rojo, T. Polynuclear NiII and MnII Azido Bridging Complexes. Structural Trends and Magnetic Behavior. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193–195*, 1027–1068.
- (102) Beltran, L. M. C.; Long, J. R. Directed Assembly of Metal–Cyanide Cluster Magnets. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38* (4), 325–334.
- (103) Wang, S.; Zhang, L.; Li, G.; Huo, Q.; Liu, Y. Assembly of Two 3-D Metal–organic Frameworks from Cd(II) and 4,5-Imidazoledicarboxylic Acid or 2-Ethyl-4,5-Imidazoledicarboxylic Acid. *CrystEngComm* **2008**, *10* (11), 1662–1666.
- (104) Awaga, K. Physical Properties of Thiazyl Radicals Toward Conductive and Magnetic Materials. In *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*; John Wiley & Sons, Ltd, **2012**.

- (105) Jia, Q.-X.; Sun, W.-W.; Yao, C.-F.; Wu, H.-H.; Gao, E.-Q.; Liu, C.-M. Coordination Chemistry of Tetrazolate-5-Carboxylate with Manganese(II): Synthesis, Structure and Magnetism. *Dalton Trans.* **2009**, 0 (15), 2721–2730.
- (106) Yehia, H.; Pisklak, T. J.; Ferraris, J.; Balkus, K.; Musselman, I. H. Methane Facilitated Transport Using Copper(II) Biphenyl Dicarboxylate-triethylenediamine/Poly(3-Acetoxyethylthiophene) Mixed Matrix Membranes. *Polym Prepr* **2004**, 45, 35–36.
- (107) Echaide-Górriz, C.; Sorribas, S.; Téllez, C.; Coronas, J. MOF Nanoparticles of MIL-68(Al), MIL-101(Cr) and ZIF-11 for Thin Film Nanocomposite Organic Solvent Nanofiltration Membranes. *RSC Adv.* **2016**, 6 (93), 90417–90426.
- (108) Sorribas, S.; Gorgojo, P.; Téllez, C.; Coronas, J.; Livingston, A. G. High Flux Thin Film Nanocomposite Membranes Based on Metal–Organic Frameworks for Organic Solvent Nanofiltration. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (40), 15201–15208.
- (109) Duan, C.; Kang, G.; Liu, D.; Wang, L.; Jiang, C.; Cao, Y.; Yuan, Q. Enhanced Gas Separation Properties of Metal Organic Frameworks/Polyetherimide Mixed Matrix Membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131 (17), 40719.
- (110) Tanh Jeazet, H. B.; Sorribas, S.; Román-Marín, J. M.; Zornoza, B.; Téllez, C.; Coronas, J.; Janiak, C. Increased Selectivity in CO₂/CH₄ Separation with Mixed-Matrix Membranes of Polysulfone and Mixed-MOFs MIL-101(Cr) and ZIF-8. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016 (27), 4363–4367.
- (111) Sanchez-Lainez, J.; Zornoza, B.; Friebe, S.; Caro, J.; Cao, S.; Sabetghadam, A.; Seoane, B.; Gascon, J.; Kapteijn, F.; Le Guillouzer, C.; Clet, G.; Daturi, M.; Tellez, C.; Coronas, J. 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. Membr. Sci.* **2016**, 515, 45–53.
- (112) Valero, M.; Zornoza, B.; Tellez, C.; Coronas, J. Mixed Matrix Membranes for Gas Separation by Combination of Silica MCM-41 and MOF NH₂-MIL-53(Al) in Glassy Polymers. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, 192, 23–28.
- (113) Anjum, M. W.; Vermoortele, F.; Khan, A. L.; Bueken, B.; De Vos, D. E.; Vankelecom, I. F. J. Modulated UiO-66-Based Mixed-Matrix Membranes for CO₂ Separation. *Acs Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (45), 25193–25201.
- (114) Peydayesh, M.; Asarehpour, S.; Mohammadi, T.; Bakhtiari, O. Preparation and Characterization of SAPO-34-Matrimid (R) 5218 Mixed Matrix Membranes for CO₂/CH₄ Separation. *Chem. Eng. Res. Des.* **2013**, 91 (7), 1335–1342.
- (115) Castarlenas, S.; Tellez, C.; Coronas, J. Gas Separation with Mixed Matrix Membranes Obtained from MOF UiO-66-Graphite Oxide Hybrids. *J. Membr. Sci.* **2017**, 526, 205–211.
- (116) Tien-Binh, N.; Vinh-Thang, H.; Chen, X. Y.; Rodrigue, D.; Kaliaguine, S. Polymer Functionalization to Enhance Interface Quality of Mixed Matrix Membranes

- for High CO₂/CH₄ Gas Separation. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (29), 15202–15213.
- (117) Duan, J.; Pan, Y.; Pacheco, F.; Litwiller, E.; Lai, Z.; Pinnau, I. High-Performance Polyamide Thin-Film-Nanocomposite Reverse Osmosis Membranes Containing Hydrophobic Zeolitic Imidazolate Framework-8. *J. Membr. Sci.* **2015**, *476*, 303–310.
- (118) Ariga, K.; Yamauchi, Y.; Mori, T.; Hill, J. P. 25th Anniversary Article: What Can Be Done with the Langmuir-Blodgett Method? Recent Developments and Its Critical Role in Materials Science. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (45), 6477–6512.
- (119) Tsotsalas, M.; Umemura, A.; Kim, F.; Sakata, Y.; Reboul, J.; Kitagawa, S.; Furukawa, S. Crystal Morphology-Directed Framework Orientation in Porous Coordination Polymer Films and Freestanding Membranes via Langmuir-Blodgettry. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (20), 10159–10165.
- (120) Makiura, R.; Motoyama, S.; Umemura, Y.; Yamanaka, H.; Sakata, O.; Kitagawa, H. Surface Nano-Architecture of a Metal-organic Framework. *Nat. Mater.* **2010**, *9* (7), 565–571.
- (121) Makiura, R.; Kitagawa, H. Porous Porphyrin Nanoarchitectures on Surfaces. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010* (24), 3715–3724.

Capítulo II

Técnicas experimentales

II.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen las técnicas experimentales más relevantes que se han empleado para la obtención y caracterización de las películas ultrafinas de MOF, polímeros y sistemas mixtos MOF + polímero que se han estudiado a lo largo de esta tesis.

Para la preparación de dichas películas, se han empleado principalmente la técnica de Langmuir-Blodgett (LB) y una variante de la misma, la técnica de Langmuir-Schaefer (LS). En este capítulo se realizará una pequeña introducción histórica a las mismas, se estudiarán los fundamentos teóricos que conducen a la formación de las películas en la interfase aire-agua (películas de Langmuir) y su transferencia sobre sustratos sólidos (películas de Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer) y se describirán los dispositivos experimentales empleados en la realización de este trabajo.

En el apartado de caracterización, se realizará una descripción de las técnicas empleadas para el estudio de las películas ultrafinas preparadas en la interfase aire-agua (isotermas presión superficial y potencial superficial-área, microscopía de ángulo Brewster y espectroscopía de reflexión UV-Vis) y soportadas sobre sustratos sólidos (microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopía de absorción UV-Vis, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y medidor de ángulo de contacto).

Por último, se describirá un dispositivo de fabricación propia basada en la microbalanza de cuarzo puesto a punto a lo largo de esta tesis. Este equipo se ha utilizado en el estudio de las propiedades de adsorción de gases de algunos materiales porosos.

II.2. LA TÉCNICA DE LANGMUIR-BLODGETT (LB)

En esta sección se describe los fundamentos teóricos y los dispositivos empleados para la preparación de películas ultrafinas mediante la técnica de Langmuir-Blodgett.

II.2.1. Introducción a la técnica

La técnica de Langmuir-Blodgett (LB) es un método de preparación de películas delgadas. Esta técnica se engloba dentro de los procedimientos que permiten la manipulación de las moléculas individualmente para formar estructuras superiores (en inglés, estos procedimientos se conocen como bottom-up).¹

Esta técnica debe su nombre a los investigadores que sentaron las bases de su desarrollo: Irving Langmuir² y Katherine Blodgett.³

- Irving Langmuir (1881-1957) fue el primero en demostrar que las moléculas anfifílicas esparcidas sobre una superficie acuosa se organizan formando películas de espesor monomolecular (monocapas). Dichas películas (conocidas como películas de Langmuir) poseen un alto grado de orden gracias a la existencia de fuerzas de corto alcance entre las moléculas.
- Katherine Blodgett (1898-1979) describió la transferencia secuencial de películas de Langmuir de ácidos grasos sobre soportes sólidos, conservando el alto grado de organización presente sobre la superficie acuosa. A las películas depositadas sobre sustratos sólidos se las denominó películas de Langmuir-Blodgett (o películas LB).

El auge definitivo de la técnica LB no se dio hasta los años 80, principalmente debido a los avances significativos en los procesos de síntesis orgánica e inorgánica,⁴⁻⁶ así como a la mejora de la sensibilidad de las técnicas de microscopía y espectroscopía,⁷⁻⁹ las cuales se suelen emplear en la caracterización y análisis de las películas LB. Gracias a estos avances, hoy en día se puede hablar de la técnica LB como uno de los

métodos más sofisticados para la construcción de edificios moleculares organizados con propiedades específicas.¹

Las principales ventajas del uso de la técnica LB frente a otras técnicas de fabricación de películas ultradelgadas son las siguientes:

- La amplia variedad de sustratos y moléculas utilizables, ya que no es necesaria una interacción química entre los mismos, como si lo es en otras técnicas como el autoensamblaje.
- La capacidad de controlar el espesor de las películas, pudiendo ser desde monomolecular hasta el que se requiera (mediante la repetición del procedimiento de deposición).
- La homogeneidad de las películas obtenidas.
- La posibilidad de preparación de películas mixtas con distintos materiales.

La técnica LB se usa para la fabricación de películas ultradelgadas en multitud de áreas.¹ Por ejemplo, se puede utilizar esta técnica para simular el comportamiento de membranas biológicas,¹⁰ estudios de catálisis,¹¹ dispositivos de óptica no lineal (NLO),¹² modificación de electrodos,¹³ construcción de dispositivos electrónicos¹⁴ y electroluminiscentes,¹⁵ células fotovoltaicas,¹⁶ dispositivos de memoria óptica¹⁷, etc.

II.2.2. Películas de Langmuir

Como se ha comentado anteriormente, las películas de Langmuir son monocapas organizadas formadas por moléculas sobre una subfase líquida. Los principios básicos en los que se apoya la formación de dichas películas son la tensión superficial de la subfase (que suele ser de naturaleza acuosa) y el carácter anfifílico de las moléculas.

Las moléculas anfifílicas son aquellas que poseen dos partes diferenciadas: una hidrofílica y otra hidrofóbica. Dichas moléculas, al situarse sobre la subfase, se disponen de tal forma que la parte hidrofílica se queda introducida en el líquido

mientras que la parte hidrofóbica (insoluble en la subfase) se sitúa en la interfase aire-líquido. Si se reduce el espacio disponible para cada molécula por medio del uso de barreras móviles a una velocidad controlada, las fuerzas intermoleculares existentes entre las partes hidrofóbicas de las moléculas hacen que las moléculas se autoorganicen para formar una película ordenada (o película de Langmuir).

El rango de materiales con los cuales se puede usar la técnica LB no se limita a las moléculas anfifílicas. Si las condiciones son apropiadas, otros materiales incluyendo biomoléculas¹⁸ o nanomateriales inorgánicos¹⁹ pueden ser utilizados para la formación de películas LB. Además, se han desarrollado estrategias para facilitar la preparación de películas LB con moléculas no anfifílicas, como por ejemplo ciclos de compresión y expansión,²⁰ métodos de dilución²¹ y de orientación de flujo,²² uso de la codispersión (monocapas mixtas),²³⁻²⁵ adsorción de materiales orgánicos o inorgánicos desde la subfase^{26,27} o el uso de recubrimientos para nanopartículas.^{28,29}

II.2.2.1. Preparación de películas de Langmuir

Las películas de Langmuir se preparan haciendo uso de cubas de Langmuir, los cuales son cubetas hechas normalmente de Teflón[®] que se llenan de una subfase, que suele ser agua o una disolución acuosa. Sobre dicha subfase se depositan las moléculas con las que se quiere preparar la película en la interfase aire-agua.

Como paso previo a la deposición de las moléculas sobre la subfase, es necesaria la preparación de una disolución de concentración perfectamente conocida de dicha molécula. El disolvente (o mezcla de disolventes) empleado para la preparación de la disolución debe cumplir los siguientes requisitos: ser insoluble en agua (para prevenir la disolución de la molécula en la subfase), no formar complejos con la molécula y ser altamente volátil.³⁰

Una vez preparada la disolución orgánica, se procede a dispersar un volumen determinado de dicha disolución sobre la subfase. Para ello se suele hacer uso de una

jeringuilla o una micropipeta. Para conseguir la formación de películas homogéneas en la interfase aire-agua, es preciso que la dispersión se lleve a cabo dejando caer cada gota de disolución a una distancia muy cercana de la subfase para evitar que la misma caiga con una fuerza elevada y se disperse en el interior de la subfase. La disposición de las gotas sobre la subfase ha de ser lo más uniforme posible para evitar la aglomeración de las moléculas. Es preciso dejar un lapso de tiempo entre gota y gota para permitir que el disolvente se evapore.

Tras finalizar la dispersión de la molécula sobre la subfase y esperar el tiempo necesario para permitir la completa evaporación del disolvente, se inicia la compresión de la película. Para ello, las cubas de Langmuir cuentan con una o dos barreras móviles (dependiendo de la caba). Dichas barreras se mueven a una velocidad lenta y constante, de tal forma que el espacio físico de las moléculas sobre la superficie acuosa se va reduciendo. Cuando se encuentran lo suficientemente cerca unas de otras, las moléculas empiezan a interactuar entre ellas y a organizarse de la forma termodinámicamente más estable, dando lugar a la película de Langmuir.

El proceso de formación de películas de Langmuir descrito anteriormente se representa esquemáticamente en la **Figura II-1**.

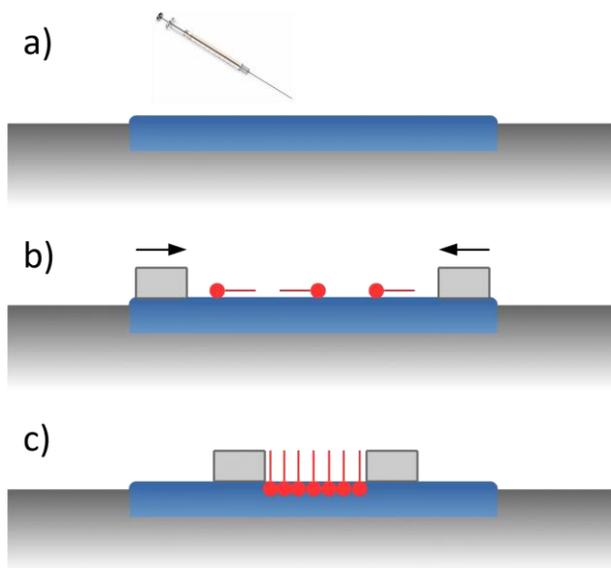


Figura II-1: Proceso de a) dispersión, b) compresión y c) formación de una película de Langmuir en la interfase aire-agua.

Una de las formas más inmediatas para el seguimiento de la formación de la película en la interfase aire-agua es mediante la determinación de la presión superficial (π). Esta se define por la siguiente expresión:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (\text{II-1})$$

siendo γ_0 la tensión superficial de la subfase acuosa y γ , la tensión superficial en presencia de la película sobre dicha subfase (la cual es siempre inferior a γ_0).

La determinación de la presión superficial se ha llevado a cabo por el método de la balanza de Wilhelmy³¹. Otro método aplicable para este fin es el de Langmuir.²

El método de la balanza de Wilhelmy hace uso de una lámina delgada (que puede ser de aluminio, platino o papel de filtro) introducida parcialmente en la subfase. Sobre dicha lámina actúan tres fuerzas: la gravedad (siempre constante), el empuje del líquido (también constante) y la tensión superficial (magnitud directamente

relacionada con la presión superficial). La lámina (o balanza de Wilhelmy) se cuelga de una electrobalanza (sensor) que permite detectar la modificación de la fuerza total que actúa sobre la lámina cuando cambia la tensión superficial durante la formación de la película de Langmuir. Mediante una correcta calibración, es posible relacionar la variación de la señal del sensor con el cambio en la tensión superficial y, por consiguiente, con la presión superficial.

Conocido el área disponible por cada molécula sobre la subfase (o lo que es lo mismo, el área limitada por las barreras de la cuba dividido entre el número de moléculas dispersadas, valor que se suele dar en $\text{nm}^2\cdot\text{molécula}^{-1}$) y la presión superficial (magnitud normalmente reportada en $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) se pueden construir las conocidas como isothermas de presión superficial-área por molécula (π -A). Dichas isothermas se obtienen, como su propio nombre indica, a temperatura constante (la temperatura puede afectar enormemente a la formación de la película de Langmuir), y proporcionan información acerca de las diferentes fases por las que atraviesa la película de Langmuir, la estabilidad de la misma o la orientación de las moléculas en un sistema bidimensional.

II.2.2.2. Fases de una película de Langmuir

Las isothermas de π -A, principalmente para ácidos grasos, han sido objeto de estudio tanto desde el punto de vista teórico como experimental en numerosas publicaciones.^{25,32,33} De entre ellos destaca el realizado por Harkins,³⁴ en el cual se hace una analogía entre la presión superficial y el área por molécula en sistemas bidimensionales (películas finas) y la presión y el volumen en sistemas tridimensionales.

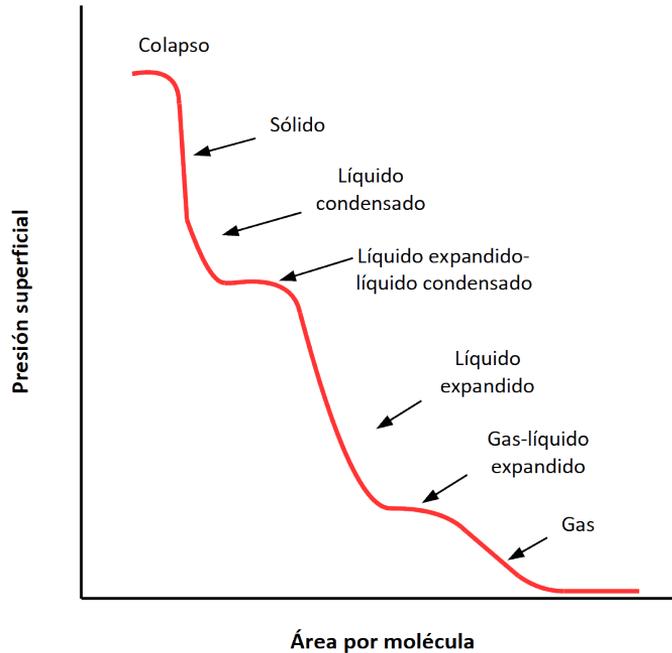


Figura II-2: Aspecto general de una isoterma π -A con sus fases y transiciones de fase

Una isoterma de π -A puede presentar diferentes fases (**Figura II-2**), que se identifican como cambios de pendiente en la misma. La descripción más aceptada para dichas fases es la siguiente:

- Fase Gas (G): Las moléculas se encuentran en esta fase nada más comenzar el proceso de compresión. En este punto, la distancia entre las mismas es muy grande en comparación con su tamaño, por lo que no hay interacciones relevantes entre ellas. Esta fase se caracteriza principalmente por una presión superficial constante de un valor cercano a $0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Se denomina fase gas por tener esta un comportamiento análogo a una sustancia en estado gaseoso.
- Transición gas-líquido expandido (G-LE): Es una región de la isoterma, en forma de plato, donde coexisten dos fases: gas y líquido expandido. En este punto, la fase gas empieza a condensar debido a la reducción del área por molécula. Esta

transición se produce normalmente a una presión superficial muy baja y se suele denominar como presión de vapor de la película (π_v). La variación de π_v con la temperatura se puede estudiar mediante una relación análoga a la ecuación de Clapeyron para obtener una equivalencia bidimensional con el calor de vaporización. De aquí se obtienen unos valores similares a los calores de vaporización de los hidrocarburos,³⁵ indicando que los cambios de fase observados afectan principalmente a la parte apolar de la molécula anfifílica.

- Fase líquido expandido (LE): Esta fase se suele asimilar a la fase líquida en un sistema tridimensional. En ella, las interacciones laterales entre las cadenas alifáticas hacen que las mismas se levanten de la superficie acuosa, pero sin alcanzar el grado de orden que tendrían en una fase más condensada. El área por molécula obtenida mediante extrapolación a presión cero de la recta tangente de la isoterma en esta fase (área por molécula de la fase líquido expandido o A_{LE}) es 2 o 3 veces mayor a la que tendría si esta se orientase perpendicularmente a la superficie, aunque es considerablemente inferior a la que tendría si la cadena hidrocarbonada pudiese rotar libremente sobre la subfase. Para explicar esta observación, Mittelman y Palmer³⁶ propusieron un modelo donde coexisten moléculas con la cadena alifática totalmente perpendicular a la superficie acuosa con otras con la cadena hidrocarbonada inclinada. Atendiendo a este modelo, el área A_{LE} debería corresponder a un promedio entre el área ocupada por las moléculas inclinadas y las orientadas perpendicularmente con la subfase.
- Transición fase líquido expandido-líquido condensado (LE-LC): Esta nueva transición de fase aparece en forma de plato en la isoterma al existir una mayor interacción de las moléculas en fase LE.
- Fase líquido condensado (LC): En esta fase se observa un alto grado de empaquetamiento de las cadenas hidrocarbonadas y la existencia de un orden

de largo alcance, lo que no se observaba en la fase LE. Esta fase suele relacionarse con el empaquetamiento de los cristales líquidos.

- Fase sólida (S): Esta es la fase más compacta de las descritas en este modelo. Su aparición se hace evidente por un incremento en la pendiente de la isoterma. En la fase sólida bidimensional, las cadenas alifáticas forman un empaquetamiento compacto, ya que existen interacciones fuertes entre ellas debido a su proximidad. Esta fase se caracteriza por presentar una alta densidad molecular y una compresibilidad muy baja. El área por molécula en esta fase (que se obtiene de manera análoga a la explicada para el LE) es similar a la que presenta un empaquetamiento compacto de las moléculas en un sistema tridimensional.
- Colapso: Cuando el área disponible para cada molécula se hace inferior al área física real que puede ocupar la molécula en la superficie acuosa, se produce una rotura de la ordenación de la película que da lugar a la formación de multicapas desordenadas. La presión superficial a la que se alcanza el colapso de la monocapa (o presión de colapso, π_c) es un parámetro muy importante, que indica hasta qué punto se puede comprimir una monocapa antes de que esta pierda su carácter monomolecular.

Hay que tener en cuenta que la isoterma π -A obtenida depende de varias variables, entre las que se encuentran el sistema estudiado, la temperatura a la que se realiza el estudio,³⁷ el pH de la subfase,³⁸ la presencia de iones³⁹ o la velocidad de compresión³⁰ entre otras. Es por esto que la descripción anterior de las isotermas es general y es posible que no todas muestren las fases anteriormente explicadas.

Con el desarrollo de nuevas técnicas experimentales aplicadas a la caracterización de películas en la interfase aire-agua (por ejemplo, la difracción de rayos X con radiación de sincrotrón^{40,41}), se mejoró el estudio y se amplió el conocimiento de las distintas fases que presentan las películas de Langmuir. Por ejemplo, diversos estudios con monocapas de ácidos grasos han señalado la existencia de organizaciones

cristalográficas hexagonales^{42,43} en las fases más condensadas de las películas de Langmuir de dichas moléculas. También se han propuesto modelos más complejos (estructuras fractales⁴⁴ o cristales líquidos bidimensionales⁴⁵) e incluso se han identificado nuevas fases.⁴⁰

Entre las distintas técnicas de caracterización de películas de Langmuir, en esta tesis se han usado la microscopía de ángulo Brewster, la determinación de isothermas de potencial superficial-área por molécula ($\Delta V-A$), y la espectroscopía de reflexión UV-Vis; técnicas que serán descritas a lo largo de este capítulo.

II.2.3. Películas de Langmuir-Blodgett

Una vez formada la película de Langmuir en la interfase aire-agua, esta puede ser transferida a un substrato sólido. Dependiendo del procedimiento de transferencia utilizado (transferencia vertical u horizontal) se habla de películas de Langmuir-Blodgett (LB) o de Langmuir-Schaefer (LS). En esta sección se describe la transferencia de las películas de Langmuir sobre superficies sólidas mediante el procedimiento de transferencia vertical (técnica LB) para la preparación de películas LB.

Dicha transferencia se suele realizar a una presión superficial en la que la película se encuentra en fase sólida o líquido condensado, para que la monocapa resultante sea compacta y altamente ordenada. Dicha presión ha de ser optimizada previamente, ya que depende de la naturaleza del material empleado. Es importante que la presión de transferencia (presión superficial a la que se transfieren las películas de Langmuir sobre substratos sólidos, π_{tr}) sea inferior a la presión de colapso para evitar agregación en las películas LB obtenidas.

Es posible controlar el espesor de las películas LB mediante la repetición del procedimiento de transferencia. De esta forma, se consiguen depositar varias películas de Langmuir sucesivamente sobre el mismo substrato sólido (multicapas).

II.2.3.1. Preparación de las películas de Langmuir-Blodgett

Como se ha comentado anteriormente, la transferencia de una película de Langmuir a un sustrato sólido mediante la técnica LB se debe realizar a una π_{tr} a la que la película se encuentre en un estado condensado.⁴⁶ Para que la disposición de las moléculas en la película LB sea continua en todos los puntos del sustrato, es importante que la π_{tr} sea constante a lo largo del experimento. Para conseguirlo, las barreras móviles de la cuba se desplazan continuamente a medida que las moléculas que se encontraban previamente en la interfase aire-agua se van incorporando al sustrato.

En la técnica LB, el sustrato sobre el que se quiere realizar la deposición se coloca en un brazo mecánico de tal forma que este quede en posición perpendicular con respecto a la subfase. Dicho brazo mecánico, también llamado brazo de transferencia, es capaz de moverse verticalmente. Mediante este movimiento se realizan movimientos de emersión y/o inmersión del sustrato. Cuando el sustrato entra en contacto con la película, la afinidad de las moléculas por el mismo (que debe ser mayor que la afinidad de las mismas por la subfase) propicia la transferencia del material sobre la superficie del sólido. Es preciso determinar experimentalmente la velocidad de transferencia adecuada, que suele ser del orden de unos pocos milímetros por minuto y depende de factores como la presión de transferencia, la rigidez de la monocapa o la naturaleza del sustrato y la subfase.

Cada movimiento de emersión o inmersión del sustrato en la subfase constituye un ciclo de transferencia. Mediante la aplicación de varios ciclos de transferencia, es posible incrementar el espesor de la película LB desde una monocapa hasta varias multicapas. Durante la transferencia de la primera capa, las interacciones que gobiernan el proceso suceden entre la película y el sustrato. Sin embargo, al depositar las siguientes capas, la interacción se establece entre la película LB ya transferida y la película en la interfase aire-agua.

Durante el proceso de emersión, la adhesión de las moléculas al sustrato tiene lugar debido a las fuerzas hidrofílicas que tienen lugar entre la cabeza polar de la molécula y el sólido. Por el contrario, durante la inmersión la parte de la molécula que interactúa con el sustrato es la cola hidrofóbica. Es por esto que la naturaleza del soporte sobre el que se sustenta la película LB va a influir en la estructura de la misma.

Existen distintos tipos de transferencia de películas LB:

- Transferencia tipo Y (Figura II-3): La monocapa se transfiere durante los sucesivos ciclos de inmersión o emersión. Si el sustrato es hidrofílico, la transferencia de la primera capa se produce en el ciclo de emersión gracias a la formación de un menisco cóncavo que posibilita que las cabezas polares de las moléculas se pongan en contacto con la superficie del sustrato. Sin embargo, si el sustrato es hidrofóbico, la primera transferencia se realiza en el ciclo de inmersión. Al contactar la superficie del sólido con las moléculas, se forma un menisco convexo que hace que la parte hidrofóbica de las moléculas se transfieran al soporte. En ambos casos, el sustrato cambia de naturaleza al depositarse la primera capa, por lo que en los siguientes ciclos de transferencia la interacción sustrato-molécula será siempre favorable. Las películas obtenidas mediante este tipo de transferencia tienen una organización centrosimétrica. El tipo de interacciones que se establecen son cabeza-cabeza y cola-cola y dan lugar a películas LB muy estables.

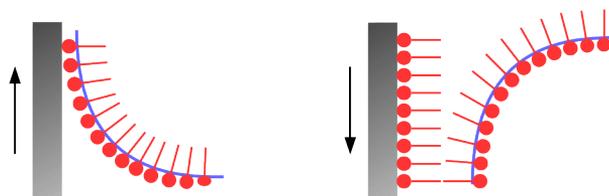


Figura II-3: Deposición de tipo Y.

- Transferencia tipo X o Z (Figura II-4): Al contrario que la de tipo Y, estos dos tipos de transferencia dan lugar a organizaciones no centrosimétricas (algo fundamental para la aparición de diversos efectos, como óptica no lineal de segundo orden, piroeléctricos o piezoeléctricos). En las transferencias de tipo X, la película de Langmuir se deposita sobre el substrato únicamente en el ciclo de inmersión, dando interacciones de tipo cabeza-cola. Por el contrario, las transferencias de tipo Z se realizan solamente en el ciclo de emersión, estableciéndose interacciones cola-cabeza entre las moléculas de las diferentes capas. Estas interacciones se producen cuando las moléculas tienen un carácter suficientemente polar como para permanecer húmedas durante el ciclo de inmersión o emersión (de esta forma las interacciones hidrofóbico-hidrofílico no sean tan desfavorables).⁴⁷ Las películas de tipo X y Z suelen ser menos estables que las de tipo Y debido a fenómenos de difusión de las moléculas que las forman (suelen ser de bajo peso molecular). Estos fenómenos hacen que las películas X y Z evolucionen, a veces, para formar películas centrosimétricas o tipo Y con el tiempo.⁴⁸⁻⁵³

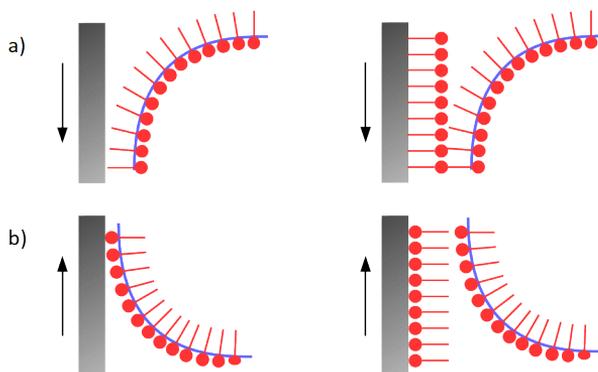


Figura II-4: a) Deposición de tipo X y b) deposición de tipo Z.

Muchas películas de tipo X o Z, tras un número determinado de ciclos de transferencia, tienden a formar estructuras de tipo Y, formando películas de tipo ZY

o XY.^{47,54-57} En el caso de las películas de tipo Z, al ser menos estables que las de tipo Y, pueden reorganizarse una vez transferidas para dar lugar a películas de tipo Y. La naturaleza de estos fenómenos sigue siendo desconocida a día de hoy.

Conocida el área ocupada por la película en la interfase aire-agua (esta se calcula por la diferencia entre el área entre las barreras antes de empezar la transferencia y al terminar la misma, se denota por A_i) y el área de sustrato que es recubierto por la monocapa (A_s), se puede calcular lo que se conoce como relación de transferencia o ratio de transferencia (τ),⁵⁸ que se define mediante la siguiente expresión:

$$\tau = \frac{A_i}{A_s} \quad (\text{II-2})$$

τ es una medida importante de la calidad de la película LB. Teóricamente, si la deposición es completa (la totalidad de la película de Langmuir se transfiere sobre el sustrato) y la organización de las moléculas en la película de Langmuir es la misma que en la película LB, el valor de τ es 1.⁵⁹

Para las transferencias de tipo XY o ZY, se define un parámetro, φ , que analiza la contribución de cada tipo de deposición:⁵⁹

$$\varphi = \frac{\tau^i}{\tau^e} \quad (\text{II-3})$$

Donde τ^i y τ^e son los ratios de transferencia obtenidos en los ciclos de inmersión y emersión, respectivamente. En una transferencia Y pura, el parámetro φ tendría un valor de 1, mientras que para transferencias de tipo X sería 0 y en transferencias de tipo Z sería ∞ .

II.2.3.2. Factores que influyen en la fabricación de las películas de Langmuir-Blodgett

Existen varios factores de los cuales va a depender la calidad de una película LB. Entre ellos destacan:

- Las características de la película de Langmuir: Es fundamental que la película formada en la interfase aire-agua tenga las propiedades adecuadas para su deposición. La monocapa ha de ser homogénea y lo más estable posible,⁶⁰ además de poseer unos valores adecuados de viscosidad y compresibilidad. Como se ha comentado anteriormente, la temperatura afecta en gran medida a la estructura de la película de Langmuir (y por extensión a la película LB), por lo que es importante llevar a cabo el procedimiento de fabricación de películas LB a una temperatura ambiente constante y controlada.
- La presión de transferencia: Este parámetro ha de ser optimizado experimentalmente con la ayuda de las técnicas de caracterización adecuadas. Es muy importante determinar el valor idóneo, ya que realizar la transferencia a una presión superficial demasiado baja puede conducir a películas LB no homogéneas y, por el contrario, si la presión de transferencia es demasiado alta, puede aumentar la presencia de agregados en la película LB o formar una monocapa tan rígida que su transferencia sea dificultosa. Se considera que la presión de transferencia óptima es aquella en la que la película de Langmuir acaba de alcanzar un estado condensado (LC o S), ya que a dicha presión se maximiza el ratio de transferencia y se minimizan las pérdidas de moléculas debida a la inestabilidad de la monocapa.⁶¹
- La subfase: El pH de la disolución acuosa, así como la adición de iones u otras especies puede ayudar a mejorar la calidad de las películas LB.^{62,63}
- La velocidad de transferencia: La velocidad de transferencia también debe ser optimizada para cada experimento concreto. Una velocidad demasiado alta puede reducir, e incluso imposibilitar, la deposición de la película en el sustrato.^{64,65}
- El sustrato: Para que la transferencia de la película desde la interfase aire-agua hasta el sustrato sea favorable, es imprescindible que la molécula tenga una afinidad por el sustrato mayor que la que tiene por la subfase acuosa. Las

interacciones substrato-molécula dependen principalmente de la naturaleza del sólido, pero también del procedimiento de limpieza que se aplique al mismo. También es deseable que la superficie del substrato sea lo menos rugosa posible.

- El ángulo de contacto entre la subfase y el substrato: Según estudios llevados a cabo por Langmuir y Bickerman,⁴⁹ el mecanismo de transferencia de una película LB está relacionado con el ángulo de contacto entre la subfase y el substrato, región donde se forma el menisco. Dicho ángulo de contacto depende del ángulo de penetración del substrato en la subfase, la tensión superficial, la polaridad de las moléculas que forman la película, la rugosidad del substrato y de la penetración del agua en la película transferida.

II.2.4. Deposición horizontal: técnica de Langmuir-Schaefer

La técnica de Langmuir-Schaefer (LS) es una modificación de la técnica LB desarrollada por Irving Langmuir junto a Vincent Schaefer en 1938.⁶⁶

Este método consiste en poner en contacto el substrato sobre el cual se quiere depositar la monocapa, que se encuentra paralelo respecto a la superficie de la subfase, con la película de Langmuir (**Figura II-5**). De esta forma, las moléculas interaccionan directamente con el sólido produciéndose la transferencia.

Esta técnica es especialmente útil cuando la película que se forma es especialmente rígida. Las películas LS son teóricamente de tipo X, sin embargo, algunos estudios han demostrado que pueden existir fenómenos de reorganización en las películas una vez transferidas.⁶⁷

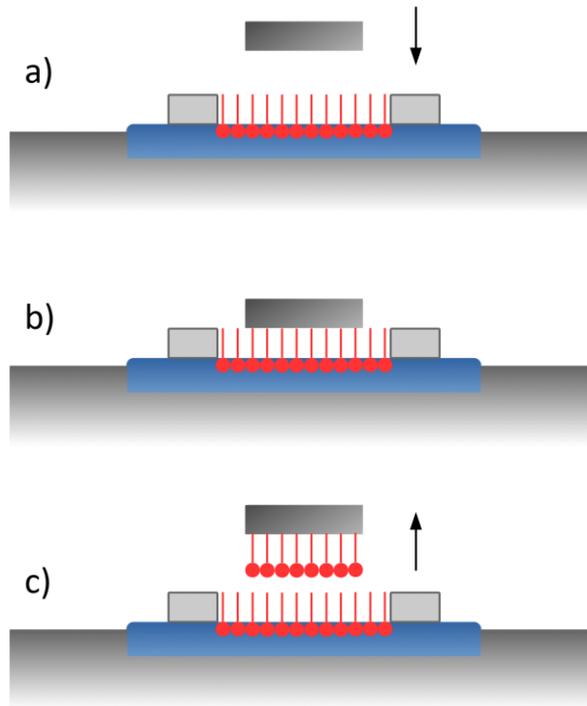


Figura II-5: Diferentes etapas en la transferencia de películas ultrafinas mediante la técnica LS: a) aproximación del substrato a la película, b) contacto y c) separación del substrato

II.2.5. Dispositivos y procedimientos experimentales

Para la preparación de las películas LB durante esta tesis doctoral, se utilizaron dos de las cubas de Langmuir con las que cuenta el grupo PLATON. Estos equipos se encuentran localizados en dos laboratorios que posee el grupo, uno de ellos en el Departamento de Química Física, situado en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, y el otro en el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), que se encuentra en el edificio I+D en el Campus Río Ebro, de la Universidad de Zaragoza.

La limpieza de los laboratorios en los que están situadas las cubas es de vital importancia, realizándose de manera escrupulosa y periódica por parte de los propios investigadores. Para acceder a los laboratorios, es imprescindible ir equipado con una

bata limpia, calzas y guantes. También es preciso limpiar previamente cualquier material que vaya a ser introducido al laboratorio desde el exterior con alcohol para eliminar restos de polvo y grasa. Ambos laboratorios se mantienen constantemente termostatizados a una temperatura de 20 ± 1 °C para asegurar la reproducibilidad de los experimentos.

Las cubas de Langmuir que se han empleado para realizar los estudios detallados en esta tesis doctoral son las siguientes:

- Cuba NIMA 702BAM (Figura II-6): situada en el laboratorio del Departamento de Química-Física. Esta cuba tiene un compartimento de teflón con dimensiones 720×100 mm² y dos barreras móviles. Este modelo está específicamente desarrollado para el estudio de la formación de las películas en la interfase aire-agua mediante el uso de la microscopía de ángulo Brewster, determinación de isothermas ΔV -A y espectroscopía de reflexión UV-Vis. Sin embargo, carece de brazo de transferencia para la construcción de películas LB y LS. Esta cuba hace uso de la balanza de Wilhelmy para la determinación de la presión superficial.

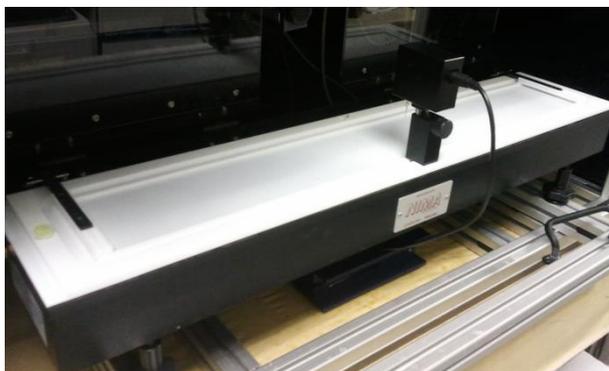


Figura II-6: Imagen de la cuba NIMA 702BAM situada en el laboratorio del grupo PLATON en el Departamento de Química Física.

- Cuba KSV-NIMA modelo KN 2003 (Figura II-7): esta cuba se emplaza en el laboratorio situado en el INA. Las medidas de su compartimento de teflón son de 580x145 mm² y posee un sistema de compresión basado en dos barreras móviles. Esta cuba posee un brazo de transferencia al que se le puede acoplar una pinza, para sujetar los substratos que se vayan a depositar verticalmente (técnica LB), o una ventosa unida a una bomba de vacío, a la que se puede adherir un substrato para llevar a cabo la deposición horizontal (técnica LS). Este modelo también hace uso de la balanza de Wilhelmy para la determinación de la presión superficial.

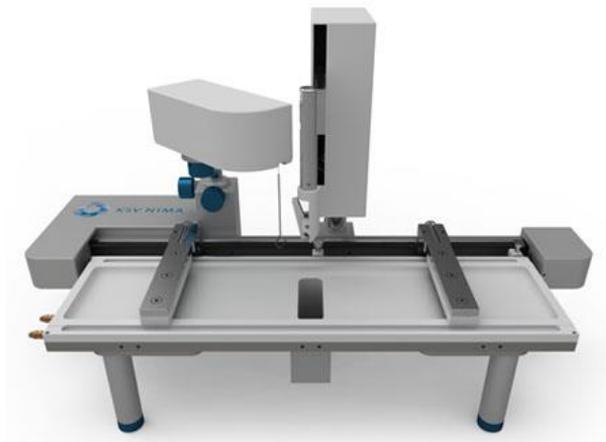


Figura II-7: Imagen de la cuba KSV-NIMA KN 2003 situada en el laboratorio del grupo PLATON en el INA.

Ambas cubas se sitúan dentro de armarios cerrados, para evitar contaminación, y sobre mesas con sistema antivibraciones.

La limpieza de las cubas previamente a su uso ha de ser exhaustiva. Para ello, se ha seguido el siguiente protocolo:

- Se hace uso de un papel humedecido con acetona para limpiar la superficie de la cuba.
- Se espera 15 minutos para la evaporación de la acetona y se repite el proceso con un papel humedecido en etanol.
- Se vuelve a esperar 15 minutos, tras los cuales se pasa un papel humedecido en cloroformo por la superficie de la cuba.
- Una vez se ha evaporado el cloroformo, se aclara la cuba mediante tres ciclos de llenado y vaciado con agua ultrapura (Millipore, Milli-Q, resistividad 18,2 M Ω ·cm).

Antes de empezar la dispersión de la disolución para la preparación de las películas de Langmuir, se realiza un barrido en blanco en el que se comprimen las barreras sin haber depositado la molécula, únicamente con la subfase a emplear. Se considera que la superficie de la subfase acuosa está limpia si la presión superficial registrada al finalizar el proceso es menor que 1 mN·m⁻¹.

Para la dispersión de la disolución que contiene la molécula sobre la subfase, se utiliza una jeringuilla graduada de tipo Hamilton, debidamente limpiada con etanol y cloroformo y homogeneizada previamente a su uso. La disolución se dispersa, como se ha comentado previamente en la sección II.2.2.1, gota a gota sobre la subfase acuosa, de forma que la presión superficial se recupere después de cada adición hasta un valor de 0,0 mN·m⁻¹. Una vez finalizada la dispersión, se deja un tiempo para que el disolvente se evapore completamente (15-20 minutos) y a continuación se inicia el proceso de compresión.

Los disolventes empleados para la limpieza de las cubas y la preparación de las disoluciones se detallan en la **Tabla II-1**.

Tabla II-1: Disolventes utilizados en la realización de esta tesis.

Disolvente	Casa comercial y pureza
Cloroformo	Macron Fine Chemicals, 99,9% HPLC estabilizado con etanol
Etanol	VWR Chemicals, absoluto, 99,9%
Acetona	Panreac, QP, 99,5%
Metanol	Sigma-Algrich, HPLC, 99,9%

II.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE LANGMUIR

A continuación, se describen las técnicas y equipos de caracterización utilizados en el estudio de las películas formadas en la interfase aire-agua o películas de Langmuir. Estas técnicas engloban la determinación de isothermas potencial superficial-área, la microscopía de ángulo Brewster y la espectroscopía de reflexión UV-Vis. Dichas técnicas proporcionan información adicional a la obtenida a partir de las isothermas π -A. También se llevaron a cabo estudios de difracción de Rayos X de incidencia rasante con radiación sincrotrón.

II.3.1. Potencial superficial

El potencial superficial (ΔV) puede registrarse durante el proceso de compresión de la película de Langmuir en forma de isoterma (isothermas ΔV -A).⁶⁸

La subfase sobre la que se construyen las películas de Langmuir son siempre de naturaleza acuosa. En la interfase aire-agua, las moléculas de agua tienden a orientar sus dipolos espontáneamente en una dirección determinada, por lo que esta interfase está siempre polarizada. Esta polarización induce un potencial superficial que se modifica cuando las moléculas de agua interactúan con las moléculas presentes en la película de Langmuir. Este cambio en el potencial es debido, aparte de a la presencia de la película, a la reorientación de los dipolos de las moléculas de agua y a la adsorción específica de los iones que se encuentren en la subfase.

La variación del potencial superficial depende principalmente de tres factores:

- La concentración de las moléculas que forman la película.
- La contribución de los dipolos permanentes presentes en dichas moléculas.
- El potencial eléctrico (o potencial de doble capa, ϕ_0) que aparece cuando las moléculas que forman la monocapa están cargadas eléctricamente.

Las isothermas $\Delta V-A$ suelen ser más sensibles al cambio de fase de las películas de Langmuir que las isothermas $\pi-A$. Además, con esta técnica también se puede obtener información acerca de la heterogeneidad de la monocapa (si aparecen fluctuaciones en la isoterma), de cambios de orientación de las moléculas durante el proceso de compresión o de alteraciones en la misma debidos a procesos como reacciones químicas o procesos de difusión y adsorción.⁶⁹⁻⁷²

El equipo empleado para realizar las medidas de potencial superficial fue adquirido a la casa comercial KSV-NIMA (**Figura II-8**). Este equipo opera por el método del condensador de placa vibratoria⁷³ (**Figura II-8**), el cual consta de dos electrodos: uno de ellos se coloca dentro de la subfase y el otro a una distancia aproximada de 1 mm de la misma, formando un condensador. Mediante una vibración en el electrodo superior, se genera una corriente alterna en el condensador que es compensada de tal forma que la diferencia de potencial generado cuando la subfase está limpia es 0. En presencia de una película en la interfase aire-agua, el potencial entre las placas varía. Registrando dicha variación se pueden representar las isothermas de $\Delta V-A$.

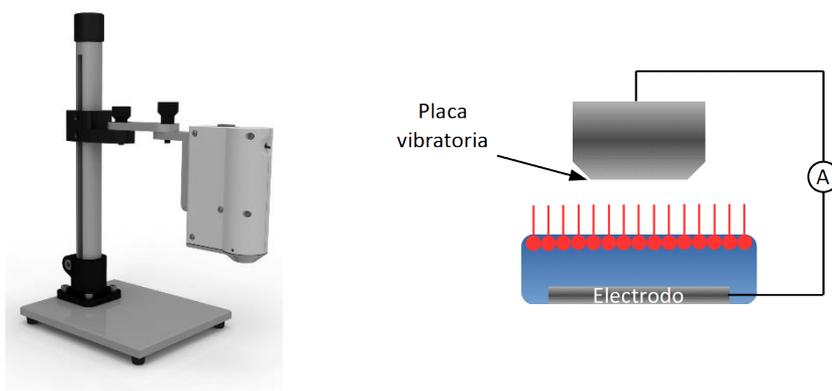


Figura II-8: Equipo de la marca KSV-NIMA utilizado para la determinación del potencial superficial (izquierda) y esquema del método del condensador de placa vibratoria (derecha).

II.3.2. Microscopía de ángulo Brewster

La microscopía de ángulo Brewster (BAM) es una técnica que permite la obtención de imágenes, en escala de grises, de la formación de la película en la interfase aire-agua.^{74,75} Para la obtención de dichas imágenes, se hace incidir un haz de luz polarizada sobre la superficie acuosa con un ángulo de incidencia que cumpla la siguiente relación (ángulo conocido como ángulo Brewster, i):

$$\tan i = \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{II-4})$$

donde n_2 y n_1 son los índices de refracción del aire y de la subfase líquida, respectivamente. Si la superficie acuosa está desnuda (no hay película sobre la misma), no se produce reflexión y toda la luz incidente es transmitida. Sin embargo, al depositar una película insoluble en la interfase aire-agua, el índice de refracción de la interfase cambia, por lo que una pequeña cantidad de la radiación incidente es reflejada (**Figura II-9**). Esta radiación llega a un detector que construye una imagen de la formación de la película de Langmuir.⁷⁶

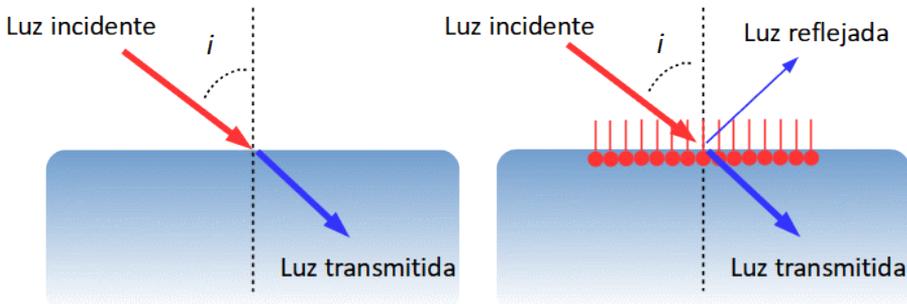


Figura II-9: Descripción del funcionamiento de la microscopía de ángulo Brewster.

El equipo utilizado para la obtención de las imágenes de BAM que se mostrarán a lo largo de esta tesis es un micro BAM de la marca KSV-NIMA (**Figura II-10**). Este equipo

emplea un láser de color rojo ($\lambda = 659 \text{ nm}$) de 50 mW y una cámara tipo CCD con resolución 640×480 píxeles. La resolución lateral que ofrece es de $12 \mu\text{m}$.

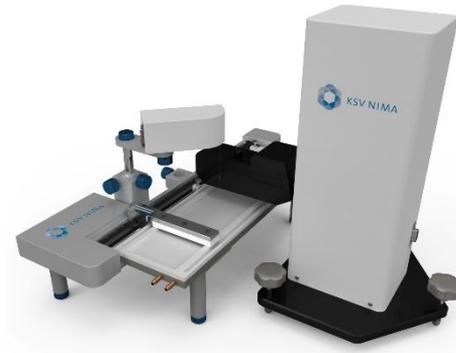


Figura II-10: Dispositivo experimental de la marca KSV-NIMA usado para adquirir imágenes de BAM.

II.3.3. Espectroscopía de reflexión UV-Vis

La espectroscopía de reflexión es una técnica que se basa en hacer incidir un haz de luz no polarizada perpendicularmente a la superficie de la subfase, de tal forma que una pequeña parte de esta luz es reflejada y detectada. La presencia de una película en la interfase aire-agua modifica la cantidad de radiación reflejada atendiendo a la siguiente ecuación:

$$(R_{D,S} - R_S) = \Delta R = A_D \sqrt{R_S} \quad (\text{II.5})$$

siendo R_S y $R_{D,S}$ la radiación reflejada en ausencia de película y en presencia de la misma, respectivamente (**Figura II-11**) y A_D la absorbancia propia de los grupos cromóforos presentes en las moléculas de la monocapa. La Ecuación II-5, que solo es válida cuando A_D tiene un valor pequeño, muestra una relación lineal entre el incremento de la reflexión (ΔR) y la densidad de moléculas en la interfase (A_D). También indica que el espectro de reflexión posee la misma forma que el espectro de absorción (no hay cambios en las bandas de absorción).

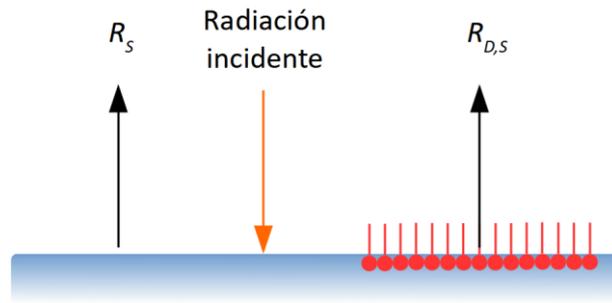


Figura II-11: Luz reflejada por la subfase en ausencia de monocapa (R_s) y en presencia de la misma ($R_{D,S}$).

El estudio mediante espectroscopía de reflexión UV-Vis de la formación de una película de Langmuir es útil para determinar la presencia de agregados en la película. También se emplea para determinar el ángulo de orientación de las moléculas en la interfase aire-agua.

Para la obtención de los espectros de reflexión UV-Vis, se usó un espectrofotómetro de reflexión de Nanofilm RefSpec² (Göttingen, Alemania). La fuente de luz es una lámpara de FiberLight® DTM 6/50 con dos lámparas de deuterio y tungsteno en una célula cerámica. El rango de longitudes de onda en el que se puede medir es de 240 a 1000 nm. El haz de luz es emitido a través de una ventana de cristal de cuarzo y enfocado a través de un conector estándar SMA a una fibra óptica. La luz pasa por una serie de lentes y es controlada por un interruptor del sensor. Con dicho interruptor se consigue, por una parte, que la luz de la lámpara llegue a la superficie de la cuba y, por otra parte, que la luz reflejada llegue al espectrofotómetro. Es necesario colocar una pieza de cuarzo negra en el fondo de la cuba que actúe como trampa de luz al igual que para la microscopía de ángulo Brewster.

El espectrofotómetro de reflexión (**Figura II-12**) se controla mediante el mismo sistema informático (mismo ordenador y mismo software) que la cuba NIMA, lo que permite automatizar el registro simultáneo de los espectros y las isothermas π -A.

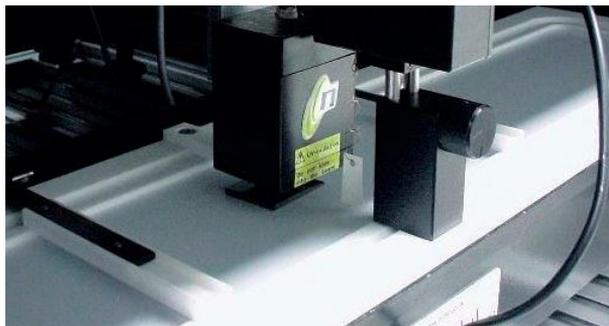


Figura II-12: Imagen del espectrofotómetro de reflexión UV-Vis.

II.3.4. Difracción de Rayos X de incidencia rasante con radiación sincrotrón

Durante la tesis doctoral, se realizó una breve estancia en el sincrotrón nacional francés SOLEIL (**Figura II-13**).



Figura II-13: Imagen del sincrotrón nacional francés SOLEIL.

SOLEIL es un centro de investigación donde se produce radiación sincrotrón de un amplio rango de energías (desde el infrarrojo hasta rayos-X).⁷⁷ La radiación sincrotrón es una radiación electromagnética generada por partículas cargadas, en este caso electrones, moviéndose a alta velocidad siguiendo una trayectoria curva en un campo magnético.⁷⁸ Su alta intensidad y su buena colimación, entre otras propiedades,

permiten la determinación de estructuras cristalinas casi a nivel atómico cuando se aplica en el estudio de películas de Langmuir.^{79,80}

La línea en la que se trabajó dentro del sincrotrón SOLEIL fue la denominada SIRIUS. Esta línea se dedica especialmente al estudio de películas delgadas, nanoestructuras y materiales avanzados mediante la difracción de rayos X y la espectroscopía in-situ. Las características más relevantes de esta línea son las siguientes:⁸¹ está equipada con un monocromador y un difractor rápidos y precisos; es capaz de trabajar en un rango de energías entre 1,4 y 12 keV y su fuente ondulatoria permite cambiar la polarización de la radiación de rayos X incidente de lineal horizontal (LH) a lineal vertical (LV) y a circular (CR).

La línea SIRIUS está equipada con una celda de Langmuir que permite la realización de estudios en la interfase aire-agua que implican rayos X de incidencia rasante como, por ejemplo, estudios de rayos X de incidencia rasante (GIXD), dispersión de rayos X de bajo ángulo con incidencia rasante (GISAXS) o fluorescencia de rayos X de reflexión total (TRXF).⁸²

En el transcurso de esta tesis doctoral, se llevaron a cabo estudios de (GIXD) con radiación sincrotrón en la caracterización de las películas de Langmuir formadas por el MOF MIL-101(Cr). Los resultados obtenidos se exponen en el Capítulo III de esta memoria.

II.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE LANGMUIR-BLODGETT

En los siguientes apartados, se describen las técnicas y equipos utilizados para la caracterización de las películas LB y LS; tanto técnicas de microscopía (como las microscopías electrónicas de barrido y transmisión o la microscopía de fuerza atómica) como técnicas espectroscópicas (como la espectroscopía de absorción UV-Vis, la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X o la difracción de rayos X de incidencia rasante). También se hará uso de un tensiómetro para determinar la hidrofiliidad/hidrofobicidad de algunos substratos antes y después de ser modificados como prueba cualitativa del éxito de dicha modificación.

II.4.1. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) es una técnica de microscopía en la que un haz de electrones de alta energía incide sobre la muestra. Estos electrones interactúan con la misma y son emitidos en diferentes direcciones, los cuales son detectados y tratados para obtener información de la superficie del sólido. La información que se puede obtener depende del tipo de electrones que se emiten de la muestra. Principalmente, se estudian dos tipos:

- Electrones secundarios: aportan información acerca de la composición química de la superficie.
- Electrones retrodispersados: aportan una imagen topográfica de la superficie del sólido

Existen otros tipos de radiación, como la de rayos X o Auger, que proporcionan información espectroscópica de los núcleos atómicos de la muestra.

El microscopio SEM está formado por un cañón de electrones, donde estos son acelerados gracias a la aplicación de un campo eléctrico. Posteriormente, los

electrones son enfocados sobre la muestra por medio de un juego de lentes o electroimanes. La intensidad del campo eléctrico determina la energía con la que los electrones inciden sobre la muestra (entre 0,1 y 50 keV), mientras que los electroimanes determinan el área de incidencia de los electrones (entre 1 y 500 nm).

Las imágenes de SEM que se presentan en este trabajo fueron obtenidas con un microscopio electrónico de la marca FEI modelo Inspect F50 (**Figura II-14**), propiedad del Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) de la Universidad de Zaragoza.



Figura II-14: Microscopio de barrido electrónico FEI Inspect F50.

A un microscopio electrónico de barrido SEM se le puede acoplar una fuente de iones, conocida como haz de iones focalizado (o FIB), para actuar en configuración de doble haz o *Dual-Beam*. A esta técnica se la conoce como FIB-SEM.

El haz de iones destruye parte de la muestra cuando esta impacta la superficie de la misma. La magnitud de dicho daño puede ser controlado según la energía de los iones empleados. Esta característica convierte al FIB en una potente técnica de nanofabricación, ya que es posible dirigir el haz de iones a una parte específica de la muestra para darle la forma deseada.

En este trabajo, se empleará esta técnica para la construcción de láminas finas (o lamelas) de determinadas membranas poliméricas para su caracterización mediante otras técnicas (principalmente STEM y TEM, las cuales vienen explicadas en la Sección II.4.2.). Para tal efecto, se hizo uso de un equipo Cryogenic Dual Beam Nova 200 perteneciente al LMA de la Universidad de Zaragoza (**Figura II-15**).



Figura II-15: Equipo de doble haz o *Dual Beam* Nova 200.

II.4.2. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) difiere de la de barrido electrónico principalmente en que la imagen resultante es formada por un haz de electrones fijo que atraviesa la muestra, en lugar de por los electrones emitidos de la misma. Para que la transmisión de electrones sea posible, es necesario que el espesor de la muestra analizada sea inferior a los 100 nm, por lo que en ocasiones se requiere de la preparación de una lamela del espécimen a analizar. Este procedimiento se suele llevar a cabo mediante la técnica FIB-SEM.

En el caso de la microscopía de transmisión, es posible realizar un barrido lateral de las muestras bajo estudio (como en el caso del SEM). A esta variante se la conoce como STEM.

Gracias a la diferente interacción de los electrones según la composición de la muestra, es posible la obtención de imágenes de secciones cruzadas de las mismas con una mayor resolución que con las técnicas de microscopía de barrido.

Para la obtención de las imágenes de TEM y STEM incluidas en esta memoria, se empleó un microscopio electrónico de transmisión Tecnai F30 (**Figura II-16**), perteneciente al LMA de la Universidad de Zaragoza, que permite trabajar a voltajes de entre 200 y 300 kV



Figura II-16: Microscopio electrónico de transmisión Tecnai F30.

II.4.3. Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy, AFM) es una técnica de estudio superficial que se basa en las interacciones existentes entre la punta situada en el extremo de una lámina flexible (o cantiléver) y la superficie del sólido bajo estudio.

La punta se desplaza por la superficie de la muestra describiendo líneas horizontales de ida y vuelta (escanea dos veces cada línea). Al finalizar cada línea, la punta se mueve verticalmente para iniciar el escaneo de la siguiente. De esta forma la punta escanea áreas enteras de pequeño tamaño (del orden de pocos micrómetros) de las

muestras. El control del movimiento de la punta se consigue apuntando un haz laser que oscila en función del movimiento del cantiléver inducido por las interacciones que se establecen entre la punta y la muestra. Dicho haz laser es reflejado por el cantiléver hacia un fotodiodo que, con el uso del software adecuado, construye la imagen de la superficie (**Figura II-17**).

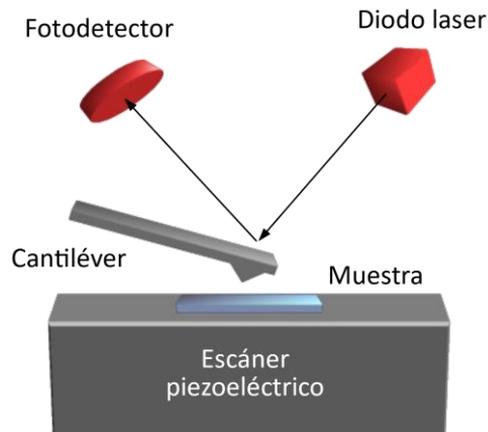


Figura II-17: Escaneo de una muestra para formar una imagen de AFM.

Según el tipo de fuerzas que se establecen entre la punta y la muestra, se distinguen tres métodos de medida en el AFM:⁸³

- Contacto: cuando la fuerza neta es de tipo repulsiva. En este caso, la curvatura del cantiléver es convexa con respecto a la superficie de la muestra.
- Sin contacto: cuando la fuerza neta entre cantiléver y muestra es atractiva. La curvatura del cantiléver se vuelve cóncava a la muestra.
- Tapping: es un modo alternativo a los anteriores, más apropiado para muestras blandas y delicadas como es el caso de las películas orgánicas. El cantiléver vibra sobre la muestra a una frecuencia de resonancia, minimizando el tiempo de contacto entre muestra y punta. La imagen se construye según la amplitud de la vibración del cantiléver.

Mediante el uso del AFM, se puede estudiar la rugosidad de la superficie de una muestra dada. Esto se puede caracterizar mediante la determinación de dos parámetros: la rugosidad media (R_a) y la rugosidad cuadrática media (RMS). Dichos parámetros vienen definidos por las siguientes expresiones:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j| \quad (\text{II-4})$$

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j^2} \quad (\text{II-5})$$

siendo N en número de puntos que se tienen en cuenta para el cálculo y r_j es la desviación de la media del punto j .

Otro valor interesante que se puede obtener por medio del AFM es el de la altura de una película. Esto se puede calcular de dos formas: trazando perfiles de alturas a lo largo de los huecos presentes en la película o mediante la técnica del rascado o *scratch*. Dicha técnica consiste en arrastrar parte del material depositado con la punta del AFM hasta llegar al sustrato. De esta forma, trazando un perfil de alturas, se puede determinar el espesor de la película depositada.

Las imágenes que se presentan en los próximos apartados de esta tesis se obtuvieron con un AFM Veeco modelo Multimode 8 y el uso de un cantiléver con una constante de fuerza de $40 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, de la casa comercial Bruker. Las imágenes se tomaron al aire, con una velocidad de barrido de 1 Hz, en modo tapping a una frecuencia de oscilación de 300 kHz. Este equipo es propiedad del LMA de la Universidad de Zaragoza.

II.4.4. Espectroscopía de absorción UV-Vis

La espectroscopía de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis) proporciona información acerca de las transiciones electrónicas en las películas LB o en disolución.^{84,85} Al iluminar una muestra determinada con un haz de luz monocromática, los electrones pueden sufrir un proceso de excitación, promocionando a niveles de energía

superiores mientras absorben parte de la energía con la que se irradia la molécula. Cuando la luz empleada tiene una longitud de onda en las regiones del espectro electromagnético ultravioleta o visible, se habla de espectroscopía UV-Vis.

Se puede emplear la espectroscopía UV-Vis para obtener información de las interacciones moleculares existentes en las películas LB, como por ejemplo la formación de complejos o agregados bidimensionales tipo H o J. También se puede emplear para el estudio de la reproducibilidad de la deposición de multicapas mediante la técnica LB, ya que la cantidad de luz absorbida a una determinada longitud de onda está directamente relacionada con el número de moléculas (en este caso, el número de capas en la película LB). Esta relación se conoce como ley de Beer-Lambert, la cual se formula mediante la siguiente ecuación:

$$Abs = c \cdot l \cdot \varepsilon \quad (II.6)$$

siendo *Abs* la absorbancia de la muestra, *c* la concentración molar del cromóforo, *l* la longitud de paso óptico a través de la muestra y ε el coeficiente de absorptividad molar.

La ley de Beer-Lambert también se ha utilizado en el transcurso de esta tesis para descartar la existencia de agregados tridimensionales en las disoluciones empleadas para preparar las películas de Langmuir, LB y LS.

El equipo con el que se obtuvieron los espectros de absorción UV-Vis de las películas LB y las disoluciones empleadas fue un Varian Cary 50 Bio UV-Vis (**Figura II-18**). Para los espectros en disolución se emplearon cubetas de cuarzo con una longitud de paso óptico de 10 mm y tapón de teflón. Para el estudio de películas LB y LS, estas se depositaron sobre sustratos de cuarzo.



Figura II-18: Espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 50 Bio.

II.4.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) es una técnica espectroscópica que se basa en el efecto fotoeléctrico, en el cual un fotón impacta contra un electrón arrancándolo del átomo. La energía cinética con la que sale este electrón se determina mediante la siguiente ecuación:

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi \quad (II.7)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_B es la energía de enlace del electrón y Φ es la función trabajo del material. Siendo la energía del fotón y la función trabajo conocidas, se puede determinar la energía de enlace del electrón extraído. La determinación de la energía de enlace de los electrones extraídos de un átomo permite la identificación del mismo.

Esta técnica, además de permitir la identificación y cuantificación de todos los elementos presentes en la muestra (excepto H y He), permite estudiar el entorno de coordinación de los mismos (es posible estudiar el número y tipo de enlaces de un

átomo, los distintos tipos de ligando que lo rodean o los diferentes estados de oxidación de un elemento).

Los estudios de XPS desarrollados en esta tesis se llevaron a cabo mediante un espectrómetro Kratos AXIS ultra DLD, que emplea una fuente monocromática de rayos X ($K\alpha$ del aluminio, 1486,6 eV). Este equipo pertenece al Instituto de Nanociencia de Aragón (INA). Los espectros se referenciaron al pico del C1s a 284,6 eV para compensar los efectos de carga superficial.

II.4.6. Difracción de rayos X de incidencia rasante

La difracción de rayos X de incidencia rasante (GIXRD) es una técnica destinada a la caracterización de superficies en la que se usa un haz de rayos X que incide sobre las muestras con un ángulo de incidencia pequeño. Por debajo de un ángulo de incidencia crítico, se puede asegurar que las reflexiones de Bragg observadas solamente provienen de la superficie de la muestra.

El equipo utilizado en esta tesis doctoral fue un difractómetro Empyrean de la compañía PANalytica. Se usó para el estudio de difracción de rayos X de las películas LB del MIL-101(Cr). Para ello, se emplearon sustratos de Si(100) con el objetivo de reducir al máximo el ruido de fondo en los difractogramas obtenidos. Se operó con un haz incidente a 40 kV y 40 mA (radiación $CuK\alpha$). Este aparato está equipado con un detector Pixcell 1D meipix3, que operaba en modo abierto. Para obtener los mejores resultados, se optimizó el ángulo de incidencia (que oscilaba entre 0,13 ° y 0,17 °) antes de recoger cada difractograma.

II.4.7. Tensiómetro para la determinación del ángulo de contacto

Este equipo permite la medida del ángulo de contacto de una gota de líquido (normalmente agua) sobre la superficie de un sustrato sólido. Este ángulo (conocido como ángulo de contacto, θ), depende de las fuerzas de adhesión sólido-líquido y las

fuerzas de cohesión líquido-líquido. Si las fuerzas de cohesión superan a las de adhesión (el líquido tiene una alta afinidad por el sólido), el ángulo de contacto será superior a los 90 grados. Por el contrario, si las fuerzas de cohesión superan a las de adhesión (el líquido tiene poca afinidad por el sólido), el ángulo de contacto será inferior a 90 grados. El ángulo de contacto entre un líquido y un sólido no depende únicamente de la naturaleza química de los mismos. Hay otros factores, como es la rugosidad del substrato, que también influyen en el valor de θ .

Con esta técnica, se puede caracterizar la modificación de la naturaleza hidrofílica/hidrofóbica (si el líquido empleado es agua) de la superficie de un substrato sólido al depositar sobre el mismo una película fina de un material distinto al que conforma el sólido.

Las medidas de ángulo de contacto que se reportan en esta tesis se realizaron con un equipo de la marca Attension modelo Theta Lite (**Figura II-19**).

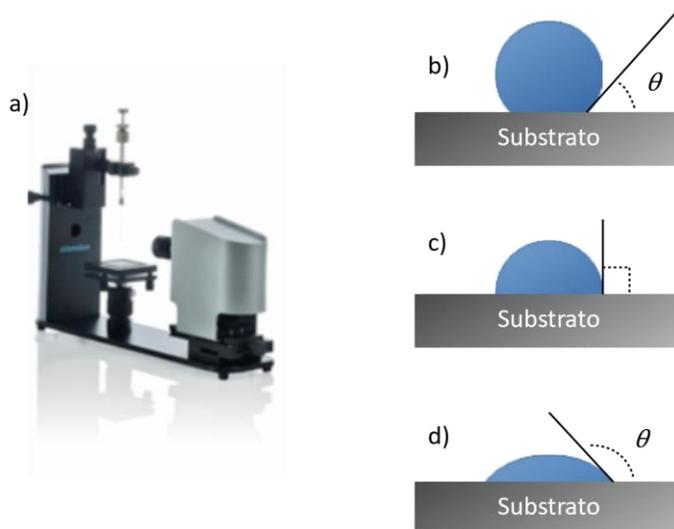


Figura II-19: a) Dispositivo Attension modelo Theta Lite y representación del ángulo de contacto formado por una gota y un substrato a) cuando las fuerzas de cohesión superan a las de adhesión, b) cuando estas se igualan y c) cuando las fuerzas de adhesión superan a las de cohesión.

II.5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

II.5.1. Síntesis microondas

Como se ha comentado en el Capítulo I, el uso de radiación microondas es tremendamente útil en la síntesis de materiales cristalinos, como los MOF. Las principales ventajas del uso de este tipo de radiación son la reducción de los tiempos de síntesis a unas pocas horas, la reducción del tamaño del producto gracias al aumento de la velocidad de la etapa de nucleación o la posibilidad de evitar, en algunos casos, el uso de ácidos o bases fuertes o disolventes nocivos para el medio ambiente.

La síntesis microondas se ha utilizado en esta tesis para la preparación del MOF MIL-101(Cr). Para ello, se utilizó un horno microondas modelo Multiwave 3000 de la marca Anton-Paar (**Figura II-20**), perteneciente al grupo CREG de la Universidad de Zaragoza. Se hace uso de recipientes HF100 construidos en politetrafluoroetileno modificado (PTFE-TFM), los cuales se introducen en un rotor con capacidad para 16 vasos.



Figura II-20: Reactor microondas Anton-Paar Multiwave 3000.

II.5.2. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) permite el estudio del cambio de masa de una determinada muestra al aplicar un cambio de temperatura. De esta forma es posible obtener información acerca de fenómenos tanto físicos (como absorción o desorción de ciertas especies o transiciones de fase) como químicos (como fenómenos de quimisorción o descomposiciones térmicas).

Para la realización de los estudios de TGA incluidos en esta tesis, se recurrió a un aparato Mettler Toledo TGA/SDTA 851e (**Figura II-21**), perteneciente al grupo CREG de la Universidad de Zaragoza, las muestras fueron calentadas a una velocidad de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.



Figura II-21: Equipo Mettler Toledo TGA/SDTA 851e.

II.6. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE ADSORCIÓN DE GASES DE PELÍCULAS FINAS

Durante el transcurso de esta tesis, se ha puesto en funcionamiento un dispositivo basado en la microbalanza de cuarzo para la realización de medidas de las propiedades de adsorción de gases de distintos materiales.

Las principales ventajas del uso de este dispositivo sobre métodos gravimétricos clásicos son los siguientes:

- Uso de una cantidad mínima de material (del orden de microgramos).
- Alta precisión en la medida.
- El montaje de este tipo de dispositivos es hasta un 80 % más económico que el coste de adquisición de un equipo gravimétrico tradicional.
- La rapidez de la medida.

Con la microbalanza de cuarzo se obtienen datos de masa de material adsorbente depositado y masa de gas adsorbido sobre dicho material a una determinada presión parcial de dicho gas y a una determinada temperatura. Mediante la determinación de la adsorción del gas problema a varias presiones parciales a temperatura constante, se construyen las conocidas como isotermas de adsorción, en las que se suele representar la masa de gas adsorbido por masa de material adsorbente (normalmente en unidades de $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) frente a la presión parcial del gas problema (en unidades de kPa).

Si el material adsorbente, en vez de ser de naturaleza porosa como los MOF es, por ejemplo, un polímero, se habla de solubilidad de gas en el polímero en lugar de adsorción, ya que este último es un fenómeno de superficie mientras que, en el caso de un polímero, las moléculas del gas se integrarían en la estructura del mismo. Los

valores de solubilidad suelen reportarse en unidades de $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (volumen de gas solubilizado por gramo de material depositado).

II.6.1. Introducción a la microbalanza de cuarzo

La microbalanza de cuarzo (Quartz Crystal Microbalance, QCM) es, como su propio nombre indica, un sensor de masa que posee una gran sensibilidad (es capaz de detectar variaciones de material de hasta 10^{-15} gramos).

El principio físico en el que se basa este método de medida es el efecto piezoeléctrico. Este fenómeno ocurre en determinados cristales como, por ejemplo, el cuarzo en el que se basan los cristales de QCM (**Figura II-22**) y se manifiesta como una deformación al aplicar una diferencia de potencial en los extremos de dichos cristales.

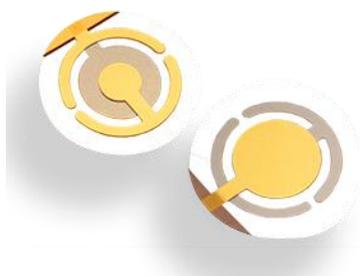


Figura II-22: Substratos de QCM.

Un cristal de QCM consta de dos electrodos de oro depositados a ambos lados del cristal. Cuando se aplica una corriente eléctrica alterna de la frecuencia adecuada, el cristal sufre una deformación que se propaga a través del mismo. Este movimiento se produce a una velocidad constante conocida como frecuencia de resonancia (f_0), la cual varía si se deposita algún material sobre los electrodos. La variación entre la frecuencia de resonancia y la frecuencia con el material bajo estudio (Δf) se puede relacionar con la masa depositada (Δm) mediante la ecuación de Sauerbrey.⁸⁶

$$\Delta f = \frac{2f_0^2 \cdot \Delta m}{A \cdot \rho_q^{1/2} \cdot \mu_q^{1/2}} \tag{II-8}$$

donde Δm es la masa depositada sobre el cristal de QCM, A es el área del sensor, ρ_q es la densidad del cuarzo y μ_q es el módulo de rigidez del mismo. Dado que f_0 , A , ρ_q y μ_q son constantes, es posible simplificar la ecuación 2.8 en la siguiente:

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m \tag{II-9}$$

siendo C_f el factor de sensibilidad del cristal.

II.6.2. Dispositivo experimental

Los estudios de adsorción de gases que se presentan en esta tesis se realizaron con un dispositivo de fabricación propia puesto a punto para tal efecto (**Figura II-23**). Este dispositivo se basa en el reportado en un trabajo publicado por Venkatasubramanian y col.⁸⁷

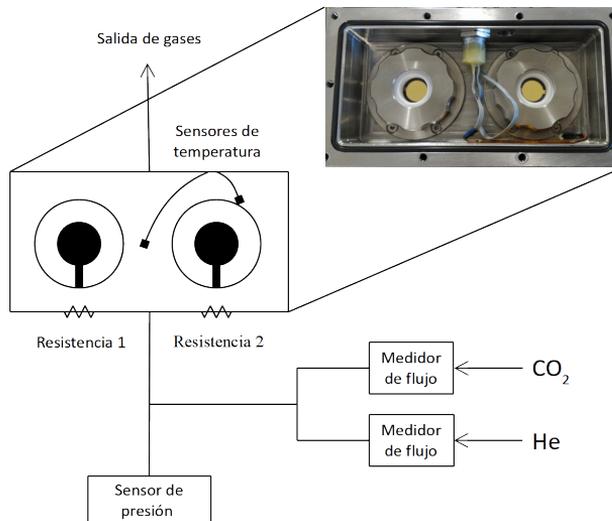


Figura II-23: Esquema del dispositivo basado en la QCM puesto a punto durante esta tesis.

El equipo consiste en una cámara de acero inoxidable de unos 200 mL de capacidad, en el interior de la cual se sitúan dos cristales de QCM (adquiridos a Inficon) que vibran a una frecuencia de resonancia de 9 MHz. Dichos cristales se montan sobre dos soportes modelo CHC-15 de la marca Inficon. Durante el experimento, uno de estos cristales actúa como sensor, sobre el cual se deposita el material cuya capacidad de adsorción de gases se quiere determinar, y el otro se emplea como referencia para corregir posibles fluctuaciones en la medida debidas a la temperatura, la presión o el flujo de gases.⁸⁷ Los soportes CHC-15 se conectan mediante un cable SMB-SMB de 2' a un equipo RQCM, también de la marca Inficon, que contiene dos osciladores de bloqueo de fase (Phase Lock Oscillators, PLO) que pueden trabajar con cristales de QCM con frecuencias de oscilación que van de 5,1 a 10 MHz.

Los flujos de gases que se introducen en la celda (los cuales son el gas cuya adsorción se quiere determinar, en los trabajos presentados en esta tesis CO₂, y otro gas para diluir el anterior, por ejemplo, He) se controlan por separado mediante dos medidores de flujo másico Alicat Scientific MC-100SCCM-D/5 M. Estos gases se mezclan antes de introducirse en la cámara de medida. El equipo también consta de un sensor de presión, dos resistencias para calentar la celda a la temperatura requerida y dos sensores de temperatura para controlar la misma.

Con este dispositivo, es posible la determinación de isothermas de adsorción de gases a temperaturas de hasta 90 °C (limitado por los soportes CHC-15) y 1,5 bares.

II.6.3. Procedimiento de medida

Se siguió el siguiente procedimiento para la determinación de las isothermas de adsorción de gases que se han realizado durante esta tesis:

- Antes de empezar los estudios, las muestras se activan in-situ calentando (teniendo en cuenta que la máxima temperatura a la que se puede utilizar el equipo es 90 °C) y un flujo determinado del gas portador (en los trabajos que se exponen en esta tesis, el gas portador utilizado es He, aplicando un flujo de 50 mL·min⁻¹) durante una hora.
- Se enfría el equipo hasta la temperatura de trabajo, manteniendo el flujo de He constante.
- Una vez se alcanza la temperatura de trabajo, se deja estabilizar la frecuencia de oscilación de los cristales de QCM.
- Para medir cada punto de la isoterma de adsorción, se enriquece gradualmente la mezcla de gas que entra en la celda aumentando el flujo másico del gas problema y manteniendo constante el flujo total de gas.
- Al cambiar la composición de la mezcla de gases, es preciso esperar un tiempo determinado (que suele estar entre 15 o 20 minutos) para que la frecuencia de oscilación de los cristales de QCM se establezca y así poder tomar la medida experimental.

II.6.4. Validación del método

Para la validación del método, se realizaron medidas de isotermas de adsorción de CO₂ a presión atmosférica de varios materiales, depositados sobre cristales de QCM mediante la técnica de *drop-cast*.

El *drop-cast* es un método de deposición extraordinariamente simple que consiste en depositar sobre el substrato deseado unas gotas de una disolución del material a depositar. Una vez que se evapora el disolvente, se forma una película fina del material depositado.

Uno de los materiales empleados fue la poliimida Matrimida® 5218. Se escoge este polímero ya que en el trabajo de Venkatasubramanian y col.⁸⁷ se reportan estudios de solubilidad de CO₂ de esta poliimida mediante QCM.

El procedimiento que se siguió para obtener la curva de solubilidad es el descrito a continuación:

- Se deposita una gota de una disolución de Matrimida® 5218 en cloroformo (concentración aproximada de 1 mg·ml⁻¹) sobre el cristal de QCM. Se deja evaporar el disolvente.
- El cristal se sumerge en metanol durante 12 horas para eliminar los restos de cloroformo en la película de Matrimida®.
- El cristal se coloca en la celda de medida. Se realiza una etapa de activación previa a la medida subiendo la temperatura de la celda a 80 °C bajo flujo de He a 50 mL·min⁻¹ durante 1 hora.
- Se enfría la celda hasta la temperatura de operación (30 °C) manteniendo el flujo de He.
- Para la obtención de cada punto de la curva de solubilidad, se enriquece la composición del gas en CO₂ manteniendo el caudal total constante (50 mL·min⁻¹). Se espera el tiempo requerido hasta que la medida de frecuencia se estabiliza (entre 15 y 20 minutos).
- Una vez se determinan todos los puntos, se hace una limpieza con gas He a 50 mL·min⁻¹ para comprobar la reversibilidad del proceso de solubilización del CO₂ en el polímero.

En la **Figura II-24** y la **Figura II-25** se muestran la variación de la solubilidad de CO₂ con el tiempo y con la presión parcial de CO₂ respectivamente. De estas gráficas se puede obtener la siguiente información:

- El CO₂ solubilizado en la poliimida a 100 kPa se elimina completamente al realizar el barrido con He. Esto demuestra que el proceso es totalmente reversible.
- La forma de la curva de solubilidad es convexa, similar a la reportada por Venkatasubramanian y col⁸⁷ y por otros estudios.⁸⁸
- La solubilidad obtenida a presión atmosférica es similar a la reportada en el trabajo de Venkatasubramanian y col.⁸⁷

En el Capítulo III de esta tesis, se realiza una comparación de las isothermas de adsorción de gases obtenidas mediante QCM y mediante métodos gravimétricos clásicos, obteniéndose igualmente una buena reproducibilidad en los resultados. En nuestro grupo de investigación se han realizado estudios similares con otros materiales (por ejemplo el MOF nZIF-11⁸⁹) con resultados satisfactorios. Estos estudios demuestran que con nuestro dispositivo basado en la QCM se obtiene datos fiables y precisos de adsorción y solubilidad de gases en diferentes materiales.

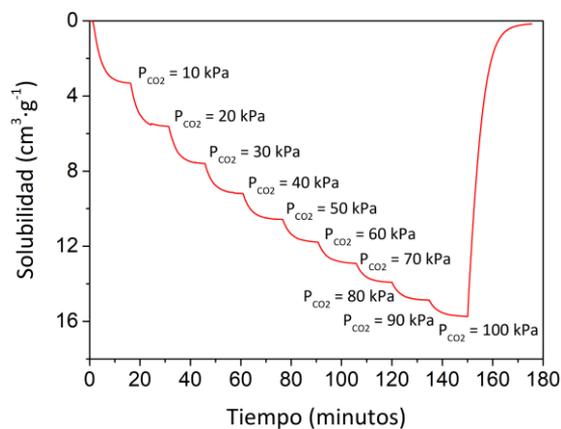


Figura II-24: Evolución de la solubilidad del CO₂ en la poliimida Matrimida® 5218 a lo largo de la determinación de la curva de solubilidad.

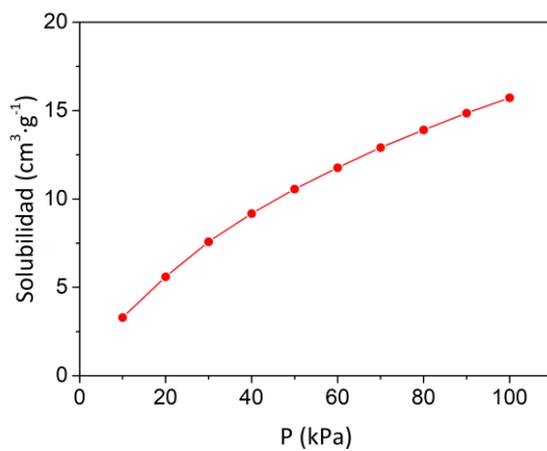


Figura II-25: Curva de solubilidade de CO₂ em Matrimida® 5218.

II.7. REFERENCIAS

- (1) Ariga, K.; Yamauchi, Y.; Mori, T.; Hill, J. P. 25th Anniversary Article: What Can Be Done with the Langmuir-Blodgett Method? Recent Developments and Its Critical Role in Materials Science. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (45), 6477–6512.
- (2) Langmuir, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II. Liquids.1. *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39* (9), 1848–1906.
- (3) Blodgett, K. B. Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57* (6), 1007–1022.
- (4) Kuhn, H. Classical Aspects of Energy Transfer in Molecular Systems. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53* (1), 101–108.
- (5) Ozin, G. A. Nanochemistry: Synthesis in Diminishing Dimensions. *Adv. Mater.* **1992**, *4* (10), 612–649.
- (6) Plehnert, R.; Schröter, J. A.; Tschierske, C. Selective Cationic Binding at the Air–Water Interface by Thin Films of Rigid Amphiphiles Bearing Laterally Attached Crown Ether Moieties. *Langmuir* **1998**, *14* (18), 5245–5249.
- (7) McGuire, G. E.; Swanson, M. L.; Parikh, N. R.; Simko, S.; Weiss, P. S.; Ferris, J. H.; Nemanich, R. J.; Chopra, D. R.; Chourasia, A. R. Surface Characterization. *Anal. Chem.* **1995**, *67* (12), 199–220.
- (8) Torok, S. B.; Van Grieken, R. E. X-Ray Spectrometry. *Anal. Chem.* **1992**, *64* (12), 180–196.
- (9) Hubbard, A. T. *The Handbook of Surface Imaging and Visualization*; CRC press, **1995**.
- (10) Girard-Egrot, A. P.; Godoy, S.; Blum, L. J. Enzyme Association with Lipidic Langmuir–Blodgett Films: Interests and Applications in Nanobioscience. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**, *116* (1), 205–225.
- (11) Töllner, K.; Popovitz-Biro, R.; Lahav, M.; Milstein, D. Impact of Molecular Order in Langmuir-Blodgett Films on Catalysis. *Science* **1997**, *278* (5346), 2100–2102.
- (12) Senge, M. O.; Fazekas, M.; Notaras, E. G. A.; Blau, W. J.; Zawadzka, M.; Locos, O. B.; Mhuircheartaigh, E. M. N. Nonlinear Optical Properties of Porphyrins. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (19), 2737–2774.
- (13) Fujihira, M.; Nishiyama, K.; Yamada, H. Photoelectrochemical Responses of Optically Transparent Electrodes Modified with Langmuir-Blodgett Films Consisting of Surfactant Derivatives of Electron Donor, Acceptor and Sensitizer Molecules. *Thin Solid Films* **1985**, *132* (1), 77–82.
- (14) Rickert, S. E.; Lando, J. B.; Fung, C. D. Langmuir-Blodgett Electronic Devices. In *Unconventional Photoactive Solids*; Institute for Amorphous Studies Series; Springer, Boston, MA, **1988**; pp 237–241.
- (15) Kim, Y.; Park, H.; Kim, J. Enhanced Quantum Efficiency in Polymer Electroluminescence Devices by Inserting a Tunneling Barrier Formed by Langmuir–Blodgett Films. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69* (5), 599–601.

- (16) Photoelectric Properties of Copper Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Film. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1986**, 25 (7R), 961.
- (17) Paul, S.; Pearson, C.; Molloy, A.; Cousins, M. A.; Green, M.; Kolliopoulou, S.; Dimitrakis, P.; Normand, P.; Tsoukalas, D.; Petty, M. C. Langmuir-Blodgett Film Deposition of Metallic Nanoparticles and Their Application to Electronic Memory Structures. *Nano Lett.* **2003**, 3 (4), 533–536.
- (18) Löscher, F.; Ruckstuhl, T.; Jaworek, T.; Wegner, G.; Seeger, S. Immobilization of Biomolecules on Langmuir-Blodgett Films of Regenerative Cellulose Derivatives. *Langmuir* **1998**, 14 (10), 2786–2789.
- (19) Nie, Z.; Petukhova, A.; Kumacheva, E. Properties and Emerging Applications of Self-Assembled Structures Made from Inorganic Nanoparticles. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, 5 (1), 15–25.
- (20) Roberts, G. Langmuir-Blodgett Films; Springer Science & Business Media, **2013**.
- (21) Kaji, H.; Shimoyama, Y. Fabrication and Structure of Langmuir-Blodgett Films of Nitrostilbene. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, 40 (3R), 1396.
- (22) Yamada, S.; Shimoyama, Y. Molecular Orientation and Growth Direction of Polydiacetylene Single-Crystal Monolayer at Air-Water Interface. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, 35 (8R), 4480.
- (23) Pincus, M.; Windreich, S.; Miller, I. R. The Preparation of Stable Mixed Monolayers of β -Carotene and Their Transfer to Glass Slides. *Biochim. Biophys. Acta BBA-Biomembr.* **1973**, 311 (3), 317–319.
- (24) Schoeler, U.; Tews, K. H.; Kuhn, H. Potential Model of Dye Molecule from Measurements of the Photocurrent in Monolayer Assemblies. *J. Chem. Phys.* **1974**, 61 (12), 5009–5016.
- (25) Cea, P.; Morand, J. P.; Urieta, J. S.; Lopez, M. C.; Royo, F. M. Langmuir-Blodgett Mixed Films of a Tetrathiafulvalene Derivative and Behenic Acid: A Spectral Study. *Langmuir* **1996**, 12 (6), 1541–1544.
- (26) Mingotaud, C.; Lafuente, C.; Amiell, J.; Delhaes, P. Ferromagnetic Langmuir-Blodgett Film Based on Prussian Blue. *Langmuir* **1999**, 15 (2), 289–292.
- (27) Cea, P.; Martin, S.; Lafuente, C.; Lopez, M. C.; Royo, F. M. LB Films of TCNQ in a Mixed Valence State Incorporated from the Aqueous Subphase: Preparation and Characterisation. *Synth. Met.* **2002**, 128 (1), 7–14.
- (28) Kotov, N. A.; Meldrum, F. C.; Wu, C.; Fendler, J. H. Monoparticulate Layer and Langmuir-Blodgett-Type Multiparticulate Layers of Size-Quantized Cadmium Sulfide Clusters: A Colloid-Chemical Approach to Superlattice Construction. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98 (11), 2735–2738.
- (29) Meldrum, F. C.; Kotov, N. A.; Fendler, J. H. Formation of Thin Films of Platinum, Palladium, and Mixed Platinum: Palladium Nanocrystallites by the Langmuir Monolayer Technique. *Chem. Mater.* **1995**, 7 (6), 1112–1116.
- (30) Gaines Jr, G. L. Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces. *Intersci. N. Y.* **1966**, 156–207.

- (31) Wilhelmy, L. About the Dependence of Capillary Constants of Alcohols on Substance and Shapes of Moistened Solid Bodies. *Ann PhysBerlin Ger* **1863**, 195 (6), 177–217.
- (32) Ulman, A. An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir–Blodgett to Self–Assembly; Academic press, **2013**.
- (33) Cadenhead, D. A.; Müller-Landau, F.; Kellner, B. M. J. Phase Transitions in Insoluble One and Two-Component Films at the Air/Water Interface. *Ordering Two Dimens.* **1980**, 73–81.
- (34) Harkins, W. D. The Physical Chemistry of Surface Films; Reinhold, **1952**.
- (35) Baret, J. F.; Hasmonay, H.; Firpo, J. L.; Dupin, J. J.; Dupeyrat, M. The Different Types of Isotherm Exhibited by Insoluble Fatty Acid Monolayers. A Theoretical Interpretation of Phase Transitions in the Condensed State. *Chem. Phys. Lipids* **1982**, 30 (2–3), 177–187.
- (36) Mittelman, R.; Palmer, R. C. The Study of a Steric Factor in the Permanganate Oxidation of Triolein Monolayers. *Trans. Faraday Soc.* **1942**, 38, 506–513.
- (37) Lo Nostro, P.; Gabrielli, G. Temperature and Subphase Effects on Aliphatic Alcohol Films at the Air-Water Interface. *Langmuir* **1993**, 9 (11), 3132–3137.
- (38) McFate, C.; Ward, D.; Olmsted III, J. Organized Collapse of Fatty Acid Monolayers. *Langmuir* **1993**, 9 (4), 1036–1039.
- (39) Cea, P.; Lafuente, C.; Urieta, J. S.; López, M. C.; Royo, F. M. Langmuir and Langmuir- Blodgett Films of a Phosphorus Derivative. *Langmuir* **1996**, 12 (24), 5881–5887.
- (40) Kjaer, K.; Als-Nielsen, J.; Helm, C. A.; Tippman-Krayer, P.; Moehwald, H. Synchrotron X-Ray Diffraction and Reflection Studies of Arachidic Acid Monolayers at the Air-Water Interface. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93 (8), 3200–3206.
- (41) Dutta, P.; Peng, J. B.; Lin, B.; Ketterson, J. B.; Prakash, M.; Georgopoulos, P.; Ehrlich, S. X-Ray Diffraction Studies of Organic Monolayers on the Surface of Water. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58 (21), 2228.
- (42) Stållberg-Stenhagen, S.; Stenhagen, E. Phase Transitions in Condensed Monolayers of Normal Chain Carboxylic Acids. *Nature* **1945**, 156 (3956), 239–240.
- (43) Lee, C.Ted; Smith, K. A.; Hatton, T. A. Photocontrol of Protein Folding: The Interaction of Photosensitive Surfactants with Bovine Serum Albumin. *Biochemistry (Mosc.)* **2005**, 44 (2), 524–536.
- (44) Mandelbrot, B. B.; Pignoni, R. The Fractal Geometry of Nature; WH freeman New York, **1983**; Vol. 173.
- (45) Murata, M.; Awaji, H.; Isurugi, M.; Uekita, M.; Tawada, Y. Alignment of Nematic Liquid Crystals by Polyimide Langmuir-Blodgett Films. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, 31 (2B), L189.
- (46) Chollet, P.-A. Determination by Infrared Absorption of the Orientation of Molecules in Monomolecular Layers. *Thin Solid Films* **1978**, 52 (3), 343–360.

- (47) Popovitz-Biro, R.; Hill, K.; Shavit, E.; Hung, D. J.; Lahav, M.; Leiserowitz, L.; Sagiv, J.; Hsiung, H.; Meredith, G. R.; Vanherzeele, H. A New Series of Amphiphilic Molecules Forming Stable Z-Type (Polar) Langmuir-Blodgett Films. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (7), 2498–2506.
- (48) Dalton, L. R.; Harper, A. W.; Ghosn, R.; Steier, W. H.; Ziari, M.; Fetterman, H.; Shi, Y.; Mustacich, R. V.; Jen, A.-Y.; Shea, K. J. Synthesis and Processing of Improved Organic Second-Order Nonlinear Optical Materials for Applications in Photonics. *Chem. Mater.* **1995**, *7* (6), 1060–1081.
- (49) Langmuir, I. Surface Motion of Water Induced by Wind. *Science* **1938**, *87* (2250), 119–123.
- (50) Enkelmann, V.; Lando, J. B. Polymerization of Ordered Tail-to-Tail Vinyl Stearate Bilayers. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1977**, *15* (8), 1843–1854.
- (51) Ohta, N.; Matsunami, S.; Okazaki, S.; Yamazaki, I. Polarized Absorption Spectra and Molecular Orientation of Some Cyanine Dyes in Langmuir-Blodgett Monolayer Films. *Langmuir* **1994**, *10* (10), 3909–3912.
- (52) Ou, S. H.; Percec, V.; Mann, J. A.; Lando, J. B. Noncentrosymmetric Langmuir-Blodgett Films Containing Nitrobiphenyl Groups. *Langmuir* **1994**, *10* (3), 905–911.
- (53) Feigin, L.; Konovalov, O.; Wiesler, D. G.; Majkrzak, C. F.; Berzina, T.; Troitsky, V. Neutron Reflectivity Study of Structural Changes in Barium Stearate Langmuir—Blodgett Films during Annealing. *Phys. B Condens. Matter* **1996**, *221* (1), 185–191.
- (54) Hasmonay, H.; Vincent, M.; Dupeyrat, M. Composition and Transfer Mechanism of Langmuir-Blodgett Multilayers of Stearates. *Thin Solid Films* **1980**, *68* (1), 21–31.
- (55) Aveyard, R.; Binks, B. P.; Fletcher, P. D. I. Effects of Subphase pH on the Successive Deposition of Monolayers of Docosanoic Acid onto Mica (Trends in Colloid and Interface Science V); Springer, **1991**; pp 184–188.
- (56) Aveyard, R.; Binks, B. P.; Fletcher, P. D. I.; Ye, X. Dynamic Contact Angles and Deposition Efficiency for Transfer of Docosanoic Acid on to Mica from CdCl₂ Subphases as a Function of pH. *Thin Solid Films* **1992**, *210*, 36–38.
- (57) Peng, J. B.; Ketterson, J. B.; Dutta, P. A Study of the Transition from Y-to X-Type Transfer during Deposition of Lead Stearate and Cadmium Stearate Langmuir-Blodgett Films. *Langmuir* **1988**, *4* (5), 1198–1202.
- (58) Langmuir, I.; Schaefer, V. J.; Sobotka, H. Multilayers of Sterols and the Adsorption of Digitonin by Deposited Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59* (9), 1751–1759.
- (59) Honig, E. P.; Hengst, J. T.; Den Engelsen, D. Langmuir-Blodgett Deposition Ratios. *J. Colloid Interface Sci.* **1973**, *45* (1), 92–102.
- (60) Ahuja, R. C.; Caruso, P.-L.; Möbius, D. Counterion Specific Interactions in Dioctadecyldimethylammonium Bromide Monolayers at the Monolayer/Subphase Interface. *Thin Solid Films* **1994**, *242* (1–2), 195–200.

- (61) Morelis, R. M.; Girard-Egrot, A. P.; Coulet, P. R. Dependence of Langmuir-Blodgett Film Quality on Fatty Acid Monolayer Integrity. 1. Nucleation Crystal Growth Avoidance in the Monolayer through the Optimized Compression Procedure. *Langmuir* **1993**, *9* (11), 3101–3106.
- (62) Goranson, R. W.; Zisman, W. A. Electrical Properties of Multilayers. *J. Chem. Phys.* **1939**, *7* (7), 492–505.
- (63) Binks, B. P. Insoluble Monolayers of Weakly Ionising Low Molar Mass Materials and Their Deposition to Form Langmuir-Blodgett Multilayers. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1991**, *34*, 343–432.
- (64) Peterson, I. R.; Russell, G. J.; Roberts, G. G. A New Model for the Deposition of ω -Tricosenoic Acid Langmuir-Blodgett Film Layers. *Thin Solid Films* **1983**, *109* (4), 371–378.
- (65) Peterson, I. R. Optical Observation of Monomer Langmuir-Blodgett Film Structure. *Thin Solid Films* **1984**, *116* (4), 357–366.
- (66) Langmuir, I.; Schaefer, V. J. Activities of Urease and Pepsin Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (6), 1351–1360.
- (67) Goletti, C.; Bussetti, G.; Chiaradia, P.; Paolesse, R.; Froiio, A.; Dalcanale, E.; Berzina, T.; Di Natale, C.; D’Amico, A. Structure-Dependent Optical Anisotropy of Porphyrin Langmuir-Schaefer Films. *Surf. Sci.* **2002**, *521* (1–2), L645–L649.
- (68) Vandevyver, M.; Barraud, A.; Maillard, P.; Gianotti, C.; others. Structure of Porphyrin Multilayers Obtained by the Langmuir Blodgett Technique. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, *85* (2), 571–585.
- (69) Ahuja, R.; Caruso, P.-L.; Möbius, D.; Paulus, W.; Ringsdorf, H.; Wildburg, G. Formation of Molecular Strands by Hydrogen Bonds at the Gas–Water Interface: Molecular Recognition and Quantitative Hydrolysis of Barbituric Acid Lipids. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32* (7), 1033–1036.
- (70) Davies, J. T.; Rideal, E. K. *Interfacial Phenomena*, Acad. Press NY **1963**.
- (71) Vogel, V.; Möbius, D. Hydrated Polar Groups in Lipid Monolayers: Effective Local Dipole Moments and Dielectric Properties. *Thin Solid Films* **1988**, *159* (1–2), 73–81.
- (72) Oliveira, O. N.; Taylor, D. M.; Morgan, H. Modelling the Surface Potential-Area Dependence of a Stearic Acid Monolayer. *Thin Solid Films* **1992**, *210*, 76–78.
- (73) Zisman, W. A. A New Method of Measuring Contact Potential Differences in Metals. *Rev. Sci. Instrum.* **1932**, *3* (7), 367–370.
- (74) Hoenig, D.; Möbius, D. Direct Visualization of Monolayers at the Air-Water Interface by Brewster Angle Microscopy. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (12), 4590–4592.
- (75) Hénon, S.; Meunier, J. Microscope at the Brewster Angle: Direct Observation of First-Order Phase Transitions in Monolayers. *Rev. Sci. Instrum.* **1991**, *62* (4), 936–939.
- (76) Binks, B.; Furlong, D. *Modern Characterization Methods of Surfactant Systems*; CRC Press, **1999**; Vol. 83.

- (77) SOLEIL synchrotron facility <https://www.synchrotron-soleil.fr/en> (acc. 17 sept. 2017).
- (78) Elder, F. R.; Gurewitsch, A. M.; Langmuir, R. V.; Pollock, H. C. Radiation from Electrons in a Synchrotron. *Phys. Rev.* **1947**, *71*, 829–830.
- (79) Jacquemain, D.; Wolf, S. G.; Leveiller, F.; Deutsch, M.; Kjaer, K.; Als-Nielsen, J.; Lahav, M.; Leiserowitz, L. Two-Dimensional Crystallography of Amphiphilic Molecules at the Air–Water Interface. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31* (2), 130–152.
- (80) Stefaniu, C.; Brezesinski, G. X-Ray Investigation of Monolayers Formed at the Soft Air/Water Interface. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2014**, *19* (3), 216–227.
- (81) Ciatto, G.; Chu, M. H.; Fontaine, P.; Aubert, N.; Renevier, H.; Deschanvres, J. L. SIRIUS: A New Beamline for in Situ X-Ray Diffraction and Spectroscopy Studies of Advanced Materials and Nanostructures at the SOLEIL Synchrotron. *Thin Solid Films* **2016**, *617*, Part A, 48–54.
- (82) Fontaine, P.; Ciatto, G.; Aubert, N.; Goldmann, M. Soft Interfaces and Resonant Investigation on Undulator Source: A Surface X-Ray Scattering Beamline to Study Organic Molecular Films at the SOLEIL Synchrotron. *Sci. Adv. Mater.* **2014**, *6* (11), 2312–2316.
- (83) Wilson, M.; Kannangara, K.; Smith, G.; Simmons, M.; Raguse, B. *Nanotechnology: Basic Science and Emerging Technologies*; CRC Press, **2002**.
- (84) Zhao, L.; Wong, K. M.-C.; Li, B.; Li, W.; Zhu, N.; Wu, L.; Yam, V. W.-W. Luminescent Amphiphilic 2, 6-Bis (1-Alkylpyrazol-3-Yl) Pyridyl Platinum (II) Complexes: Synthesis, Characterization, Electrochemical, Photophysical, and Langmuir–Blodgett Film Formation Studies. *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16* (23), 6797–6809.
- (85) Shukla, A. D.; Strawser, D.; Lucassen, A. C.; Freeman, D.; Cohen, H.; Jose, D. A.; Das, A.; Evmenenko, G.; Dutta, P.; Van Der Boom, M. E. Covalent Assembly of Stilbene-Based Monolayers: Factors Controlling Molecular Interactions. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (45), 17505–17511.
- (86) Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen Zur Wägung Dünner Schichten Und Zur Mikrowägung. *Z. Für Phys. Hadrons Nucl.* **1959**, *155* (2), 206–222.
- (87) Venkatasubramanian, A.; Navaei, M.; Bagnall, K. R.; McCarley, K. C.; Nair, S.; Hesketh, P. J. Gas Adsorption Characteristics of Metal–Organic Frameworks via Quartz Crystal Microbalance Techniques. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (29), 15313–15321.
- (88) Scholes, C. A.; Tao, W. X.; Stevens, G. W.; Kentish, S. E. Sorption of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide, and Water in Matrimid 5218. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *117* (4), 2284–2289.

- (89) Sánchez-Laínez, J.; Zornoza, B.; Mayoral, Á.; Berenguer-Murcia, Á.; Cazorla-Amorós, D.; Téllez, C.; Coronas, J. 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* **2015**, 3 (12), 6549–6556.

Capítulo III

Películas ultradelgadas del MOF MIL-101(Cr)

III.1. INTRODUCCIÓN

El MIL-101(Cr) es un MOF que se obtiene mediante la combinación de sales de cromo y ácido tereftálico. Este material, posee las características requeridas para ser ensamblado en la interfase aire-agua por medio de la técnica LB. Algunas de ellas, como se describirá en la sección siguiente, son:

- Carácter hidrofílico, lo cual debería ayudar a prevenir la aglomeración que sufren las partículas de MOF hidrófobos como el ZIF-8(Zn) al ser dispersadas en la subfase acuosa.
- Tamaño nanométrico bien definido al emplear procedimientos de síntesis en microondas. Nuestra experiencia trabajando con el MOF NH₂-MIL-88B(Fe) nos enseñó que se consiguen películas más compactas al reducir el tamaño de partícula del material a rango nanométrico.
- Forma esférica: MOF con forma laminar como el NH₂-MIL-53(Al) demostraron no ser adecuados para ser estudiados con la técnica LB, ya que las nanopartículas se diluyen en la subfase en vez de quedarse sobre la superficie de la misma.

De este modo, en este capítulo se describirán las características principales de este MOF, así como su síntesis mediada por radiación por microondas y varios procedimientos de activación para discernir cual es el más adecuado para aplicaciones en adsorción de CO₂. Se estudiará la formación y optimización de las películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett de este MOF y, por último, se determinarán las isothermas de adsorción de CO₂ del mismo usando el dispositivo basado en la QCM descrito en el Capítulo II del presente trabajo.

III.2. DESCRIPCIÓN DEL MATERIAL: MIL-101(Cr)

El MOF MIL-101(Cr) fue descrito por primera vez por Ferey y col. en 2005.¹ Sus autores lo definen como un MOF con un volumen de poro de unos 702.000 Å³ y un área superficial, área BET, de 4100 ± 200 m²·g⁻¹. En la actualidad es uno de los MOF más estudiados y utilizados.²

La estructura química de este MOF se basa en la combinación del ligando ácido tereftálico (H₂BDC) con centros de Cr³⁺. La síntesis de este material se realiza en medio acuoso y suele ser necesaria la adición de ácido fluorhídrico para incrementar la cristalinidad de la estructura, sobre todo cuando se recurre al método hidrotermal. Una vez sintetizado, nos encontramos con un material de color verde (característico del Cr³⁺) y con cristales de forma aproximadamente esférica.

La estructura cristalina del MIL-101(Cr) está compuesta por centros octaédricos de Cr³⁺ interconectados por moléculas de 1,4-benzenodicarboxilato (BDC). En tal estructura se encuentran dos tipos de sitios mesoporosos con diámetros de 29 y 34 Å, aproximadamente. Dichos mesoporos se encuentran en sitios pentagonales y hexagonales y son accesibles por ventanas microporosas que van desde los 12 a los 16 Å (**Figura III-1**).

Entre las características que suele exhibir este MOF destaca su estabilidad en agua (algo de lo que muchos MOF adolecen), así como a una gran cantidad de productos químicos y a altas temperaturas. Esto junto con su ya comentada naturaleza altamente porosa lo convierten en un potencial candidato para aplicaciones en adsorción de gases y catálisis.

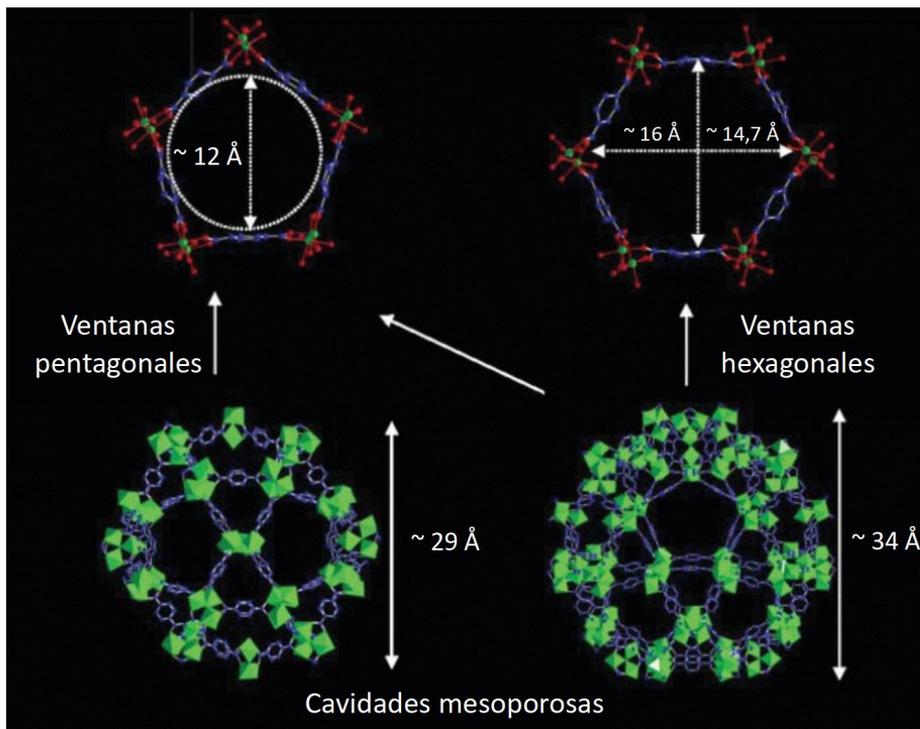


Figura III-1: Estructura porosa del MOF MIL-101(Cr).¹

El MIL-101(Cr) se puede sintetizar de diferentes formas. La primera síntesis, de tipo hidrotermal, fue reportada por Ferey y col. consistente en la reacción entre ácido tereftálico con nitrato de cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) a la que se le añadía HF, como ya se ha comentado. Esta reacción tiene lugar a una temperatura de $220 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 horas. A este primer procedimiento le siguieron otros en los que se variaban las condiciones de trabajo (tiempo, temperatura, proporción de los reactivos, pH, etc.). Con estas variaciones se intenta dar solución a varios problemas que se observaron en la síntesis original como, por ejemplo, su bajo rendimiento debido a la recristalización del ácido tereftálico o la búsqueda del control sobre el tamaño del cristal resultante. En este sentido, se ha reportado que la adición de ácidos monocarboxílicos a la mezcla de síntesis ayuda a la obtención de diferentes tamaños de nanopartícula. También es posible la obtención de nanocristales de MIL-101(Cr)

mediante síntesis asistida por microondas. Aplicando este método se consigue un control preciso del tamaño del producto, el cual suele ser uniforme y de pocas decenas de nanómetros (40-90 nm).³

Dadas las características antes mencionadas y las posibilidades de modificación post-síntesis que este material ofrece, se han reportado una gran cantidad de aplicaciones potenciales para el MIL-101(Cr) y sus derivados. Las más importantes son:

- La adsorción de gases, como puede ser el H₂ y el CO₂.^{4,5}
- La catálisis heterogénea de reacciones como la cianosilación de benzoladehído o la condensación de Knoevenagel entre muchas otras.⁶
- La liberación controlada de fármacos como el ibuprofeno.⁷
- La nanofiltración de disolventes orgánicos.³

III.3. SÍNTESIS

La síntesis del MOF MIL-101(Cr) se realizó utilizando un horno microondas modelo Multiwave 3000 de la casa Anton-Paar en uno de los laboratorios del grupo de investigación CREG. El procedimiento utilizado en este trabajo se basa en otro previamente publicado por miembros de dicho grupo³ y es el siguiente:

- Se preparan 4 vasos. En cada uno de ellos se mezclan 0,7 g de cloruro de cromo hexahidratado ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con 26 mL de agua desionizada. A la mezcla se le añade 0,45 g de ácido tereftálico (H_2BDC) y se deja agitar una hora.
- Cada una de las mezclas se vierte en un recipiente a presión HF100 construido en politetrafluoroetileno modificado (de nombre PTFE-TFM). Los 4 recipientes se añaden a un rotor en configuración enfrentada (cada vaso enfrente del otro). Después, el rotor se mete en el horno microondas para comenzar el proceso de síntesis.
- El horno microondas se calienta a 453 K. La temperatura se alcanza en 5 min y se mantiene a esta temperatura durante 30 min. La potencia que se utiliza es de 800 W.
- Una vez enfriada la mezcla, el MOF se aísla en forma de polvo verde por centrifugación a 10.000 rpm durante 10 min. Una vez recuperado, se lava varias veces con agua desionizada por centrifugación hasta que desaparece el color verde del sobrenadante, propio de la sal de cromo que ha quedado sin reaccionar. Para eliminar el ácido tereftálico sobrante recristalizado debido al enfriamiento de la mezcla, esta se deja depositar antes de centrifugar hasta que los cristales del ligando quedan en el fondo del recipiente. Mediante una pipeta de vidrio, se separa la dispersión acuosa del MOF del sólido depositado.

Este procedimiento de síntesis da lugar a nanocristales relativamente esféricos con un tamaño de 51 ± 10 nm, tal y como muestran las imágenes de SEM (**Figura III-2**).

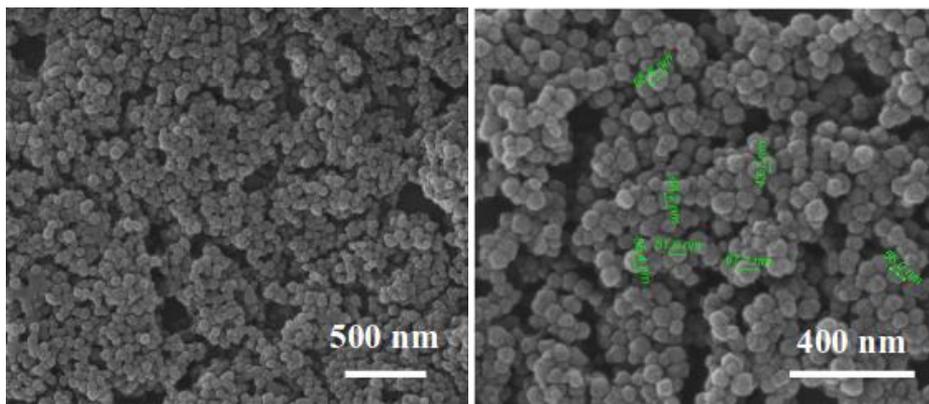


Figura III-2: Imágenes de SEM de nanocristales de MIL-101(Cr) recién sintetizados.

III.4. ACTIVACIÓN

Tras el procedimiento de síntesis, queda una gran cantidad de H₂BDC en el medio tanto fuera como dentro de los poros del material. Esto constituye una impureza que limita el área superficial y el volumen de poro del MOF y, por lo tanto, su capacidad de adsorción de cualquier gas.⁸ Para eliminar estas impurezas se suele recurrir al uso de disolventes orgánicos (como el *N,N*-dimetilformamida, DMF) que disuelvan los restos de ligando, o a sales floradas, ya que el anión fluoruro tienen una afinidad muy alta por los centros de Cr donde se suele quedar coordinado el H₂BDC sobrante.⁵

En esta sección, se describirán los dos procedimientos de activación más comúnmente empleados: uno de ellos comprende el uso de los disolventes orgánicos *N,N*-dimetilformamida (DMF) y metanol, en el otro se emplea etanol y la sal fluoruro de amonio (NH₄F). Es importante destacar que, debido a problemas de aglomeración de las nanopartículas (NP) que serán explicados posteriormente, el MOF no puede ser sometido a ninguna etapa de secado. En los dos procedimientos que se detallan a continuación, se obtiene una suspensión concentrada del MIL-101(Cr) en MeOH.

III.4.1. DMF + MeOH

Este procedimiento de activación es bastante común y se suele emplear cuando el MIL-101(Cr) va a ser aplicado en campos como la nanofiltración.³

El MOF, recuperado por centrifugación, es sometido al siguiente tratamiento:³

- Se añade *N,N*-dimetilformamida (DMF) y se introduce la mezcla en dos autoclave (tomando la precaución de no rellenar más de tres cuartas partes del mismo). Estos se introducen en un horno y se calienta a 393 K durante 12 horas. Una vez pasado ese tiempo, se deja enfriar la mezcla a temperatura ambiente. Con este paso, se busca disolver en DMF los restos de H₂BDC alojados en los poros del MOF.

- Se recupera el sólido mediante centrifugación (10.000 rpm, 10 min) y se suspende en MeOH. La mezcla se pone a reflujo durante otras 12 horas para tratar de eliminar los restos de DMF alojados en el sólido.
- Se lava el producto por centrifugación (10.000 rpm, 10 min) 3 veces con MeOH.

Como hemos podido observar, con este procedimiento se persigue eliminar los restos de ligando mediante el uso de DMF, ya que el H₂BDC es altamente soluble en este disolvente. Sin embargo, el DMF también se queda alojado en las cavidades porosas del material y, pese a la etapa posterior de intercambio con MeOH, algunos estudios realizados con el derivado de Vanadio del MIL-101 han probado que este tratamiento puede no ser suficiente para liberar completamente los poros del MOF del DMF.⁹

III.4.2. EtOH + NH₄F

Este procedimiento fue empleado por primera vez por Llewellyn y col. para estudiar la capacidad de adsorción de CO₂ y CH₄ del MIL-101(Cr).⁵ Consta de los siguientes pasos.

- El MOF es dispersado en EtOH en una proporción aproximada de 1 g de sólido por cada 50 mL de disolvente. La mezcla se pasa a un autoclave y se calienta a 373 K durante 12 h.
- Se recupera el sólido mediante centrifugado a 10.000 rpm durante 10 min. Después, este se dispersa en una disolución acuosa de fluoruro de amonio (NH₄F) 30 mM (150 mL de disolución por cada gramo de MOF). La mezcla se pone en reflujo a 330 K durante 10 horas.
- Para eliminar trazas de fluoruro de amonio, se lava el MOF varias veces con agua caliente. Finalmente, se lava el producto 3 veces con MeOH.

En este procedimiento, se utiliza EtOH para disolver los restos de H₂BDC en vez de DMF. Esto reduce las posibilidades de que queden restos de disolvente en los poros de material. Sin embargo, el ligando orgánico no es tan soluble en EtOH como lo es

en DMF, por lo que el uso del alcohol puede no ser suficiente para eliminar completamente el ligando sobrante. Por esta razón, se recurre al uso de la sal fluorada NH_4F , con la que se persigue eliminar del centro metálico las trazas de ácido que puedan quedar coordinadas al mismo. Los posteriores lavados con agua buscan eliminar las sales de flúor y liberar completamente los poros del MOF.⁵ Es posible que, al evitar el secado del material para prevenir la aglomeración del mismo, queden moléculas de agua coordinadas en la estructura del MIL-101(Cr).

III.5. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DE LANGMUIR Y LB

En esta sección se describe la optimización de las condiciones experimentales requeridas para la fabricación de películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett para el MOF MIL-101(Cr). Este proceso se realizó con una síntesis del material a la que no se aplicó ningún tipo de tratamiento de activación. Sin embargo, experimentos posteriores han demostrado que dichos tratamientos no conllevan a ninguna modificación o mejora sobre los resultados aquí descritos.

III.5.1. Aglomeración de las nanopartículas

Los primeros experimentos se realizaron con el material seco después de la síntesis. Una vez obtenido el MOF en forma de polvo, este fue dispersado en una mezcla de disolventes cloroformo:metanol. La concentración de estas dispersiones fue de $0,2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Antes de iniciar cualquier experimento, la suspensión fue sometida a agitación durante 24 horas y tratada con ultrasonidos durante 3 minutos.

El MIL-101(Cr) es un MOF de naturaleza hidrofílica. Debido a esto se dispersa mejor en disolventes más hidrófilos como el MeOH que en otros más hidrófobos como el CHCl_3 . Al ser ambos disolventes miscibles, se eligió en primera instancia una mezcla de disolventes CHCl_3 :MeOH 4:1 (V:V) para preparar las suspensiones de este MOF. De esta forma, se minimiza la presencia de MeOH en la mezcla, con lo que se trata de prevenir una posible disolución de parte de la dispersión en la subfase acuosa, provocada por la alta solubilidad del MeOH en agua y la hidrofiliidad del MOF.

La **Figura III-3** muestra la isoterma presión superficial (π) frente a área superficial disponible en cm^2 normalizada por la cantidad de MOF en mg (isoterma π -A). Se observa que la π empieza a aumentar paulatinamente a un área de unos $225 \text{ cm}^2\cdot\text{mg}^{-1}$. Sin embargo, el despegue definitivo de la presión superficial se produce

aproximadamente a unos $125 \text{ cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$. A partir de esta área la pendiente de la isoterma es considerablemente mayor, lo que podría indicar que el grado de compactación de la monocapa es mayor.

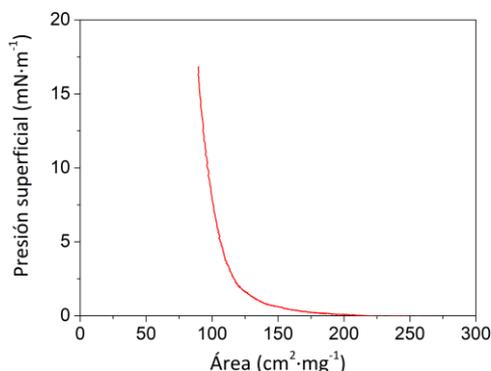


Figura III-3: Isoterma π -A obtenida usando NP de MIL-101(Cr) en CHCl_3 :MeOH 4:1 (V:V) partiendo del material en polvo una vez secado.

Imágenes de microscopía de ángulo Brewster (BAM) (**Figura III-4**) muestran, en primer lugar, la superficie de la subfase sin la presencia del MOF cuando la presión superficial es de $0 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. A $2 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, se observan ciertos dominios del MOF aislados. Cuando la monocapa alcanza los $5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, se alcanza un recubrimiento completo de la superficie del agua. De $5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ en adelante, no se observan variaciones en las imágenes de BAM obtenidas

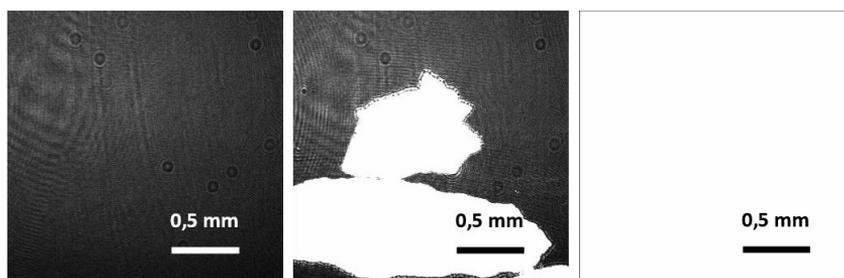


Figura III-4: Imágenes de BAM a $\pi = 0$ (izquierda), 2 (centro) y $5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ (derecha) de una película de Langmuir de NP de MIL-101(Cr).

Las imágenes de BAM muestran que el MOF MIL-101(Cr) es capaz de recubrir por completo la interfase aire-gua a una presión superficial de $5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Sin embargo, la resolución de la técnica no nos permite determinar si estamos ante una verdadera monocapa, ya que somos incapaces de distinguir pequeños defectos o la presencia de material aglomerado o apilado. Además, debido al tamaño de las NP del MOF, la práctica totalidad de la radiación incidente es reflejada hacia el detector del equipo. Esto explicaría el color completamente blanco con el que se muestran los dominios del MOF en las imágenes de BAM. El ajuste del nivel de contraste de las imágenes no resultó en mejora alguna de la calidad de las mismas.

Se realizaron transferencias mediante la técnica LB sobre sustratos de vidrio. Una de las presiones de transferencia elegidas para un primer estudio fue $7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ya que, atendiendo a la isoterma π -A y a las imágenes de BAM, a esta presión la película de Langmuir debería estar prácticamente formada. También se realizan estudios de las películas LB formadas a $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, para comprobar si un aumento en la presión de transferencia aumenta el grado de compactación de la monocapa. Todos los experimentos se realizaron con el sustrato inicialmente sumergido en la subfase y mediante un movimiento vertical del mismo a una velocidad de $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Los ratios de transferencia fueron cercanos a la unidad en todos los experimentos.

Imágenes de SEM de los sustratos transferidos (**Figura III-5** y **Figura III-6**) muestran una alta presencia de aglomerados en la superficie de los mismos. En los sustratos transferidos a $7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (**Figura III-5**), se observa como la monocapa aún no ha terminado de formarse, ya que se ven una gran cantidad de zonas del sustrato sin recubrir. Sin embargo, a $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (**Figura III-6**) sí que se observa la presencia de una monocapa relativamente compacta debajo de los aglomerados de MOF.

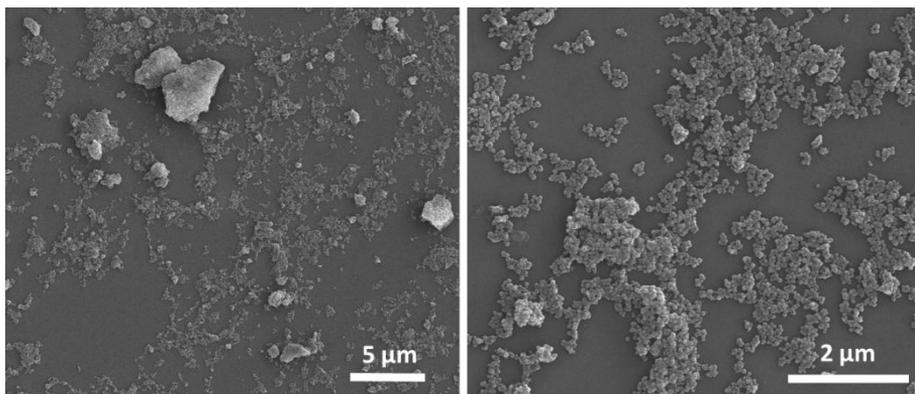


Figura III-5: Imágenes de SEM de películas LB preparadas utilizando dispersiones en $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$ 4:1 (V:V) partiendo del material en polvo transferidas a $7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

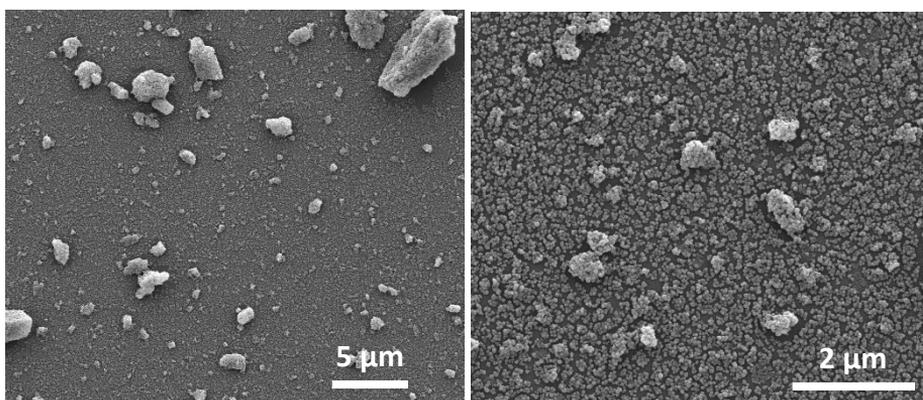


Figura III-6 Imágenes de SEM de películas LB preparadas utilizando dispersiones en $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$ 4:1 (V:V) partiendo del material en polvo transferidas a $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Para evitar la aglomeración de las NP del MOF pueden llevarse a cabo dos estrategias:

- Incrementar el tiempo de tratamiento con ultrasonidos por encima de los 3 minutos empleados en los primeros experimentos.
- Evitar el secado del material antes de preparar las dispersiones.

El baño ultrasónico es usado comúnmente para evitar la agregación de materiales y de este modo, lograr tener dispersiones más homogéneas. Sin embargo, someter una disolución a un tiempo de tratamiento con ultrasonidos excesivo puede ser contraproducente cuando se trabaja con algunos materiales ya que, al alcanzarse condiciones de presión y temperatura extremas (sobre 500 atm y 5.000 °C)¹⁰, la estructura del material puede sufrir cambios e incluso podrían generarse reacciones químicas.¹¹ Este es el caso del MIL-101(Cr). Así, en un estudio llevado a cabo por Alentiev y col. utilizando espectroscopía infrarroja, se demostró que cuando el MIL-101(Cr) se somete a más de 4 minutos de ultrasonidos, aparecen bandas asociadas con enlaces químicos que inicialmente no forman parte de la estructura del material.¹²

De este modo, se prepararon nuevas dispersiones del MIL-101(Cr) partiendo del material dispersado en MeOH, evitando el secado del MOF. La concentración de las mismas fue de 0,2 mg·mL⁻¹ en CHCl₃:MeOH 4:1. Las mezclas se agitaron durante 24 horas y tratadas en baño ultrasónico durante 3 minutos antes de su uso.

En este caso, las isothermas π -A (**Figura III-7**) mostraron que, aunque el perfil de las isothermas es similar cuando se trabaja con el material previamente secado y cuando se evita dicha etapa, el despegue de la isoterma se produce a áreas más grandes en el último caso (sobre 300 cm²·mg⁻¹). Esto puede significar que la cantidad de NP que están en contacto con la subfase se ha incrementado, lo cual indicaría una menor agregación del material. Esta hipótesis se confirma al estudiar mediante microscopía electrónica de barrido, SEM, las películas LB transferidas sobre vidrio a 12 mN·m⁻¹ con los substratos inicialmente sumergidos en la subfase (**Figura III-8**). Se eligió esta presión de transferencia debido a que las imágenes de SEM obtenidas a esa presión partiendo del material seco ya mostraban la presencia de una película bien formada de MIL-101(Cr) bajo los aglomerados del MOF. Las imágenes muestran una película

relativamente compacta y sin material aglomerado, por lo que no se consideró necesario realizar estudios de transferencia a otras presiones superficiales.

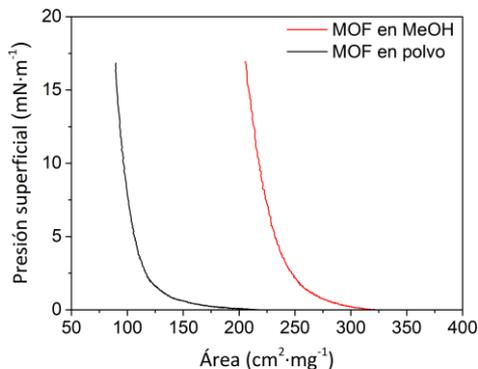


Figura III-7: Isotermas π -A registradas para el MOF en polvo una vez secado (—) y cuando partimos del MOF en MeOH (—) ambas muestras fueron dispersadas en cloroformo:metanol (4:1).

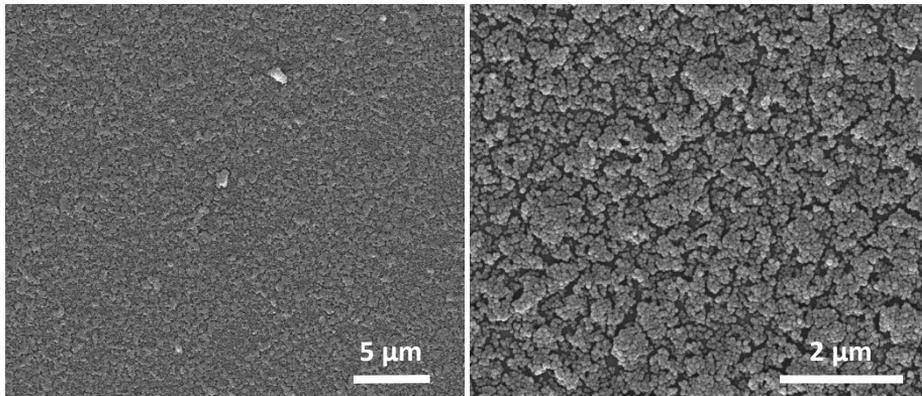


Figura III-8: Imágenes de SEM de películas LB obtenidas a la presión superficial de 12 mN·m⁻¹ partiendo del MIL-101(Cr) en MeOH dispersado en CHCl₃:MeOH (4:1).

En resumen, partiendo de suspensiones de MIL-101(Cr) con una concentración de 0,2 mg·mL⁻¹ preparadas en una mezcla de disolventes de CHCl₃:MeOH 4:1 (V:V) y evitando secar el MOF para prevenir la formación de aglomerados, es posible obtener

películas LB sobre sustratos de vidrio aunque se sigue observando la presencia de un apilamiento del material en ciertas áreas y defectos en la estructura de la misma. Para minimizar tal apilamiento del material y conseguir una menor presencia de defectos en la estructura se han seguido dos estrategias:

- Modificar la mezcla de disolventes en la que se preparan las suspensiones.
- Añadir un tensoactivo que facilite la formación de monocapas compactas en la interfase aire-agua.^{13,14}

III.5.2. Modificación de la mezcla de disolventes

Una de las estrategias que se siguieron a la hora de intentar optimizar la calidad de las películas del MIL-101(Cr) fue el enriquecimiento en MeOH de la mezcla de disolventes inicial. Esto debería servir para incrementar las interacciones de las NP de MOF con la subfase acuosa y, de esta forma, aumentar la compactación de las películas, además de facilitar la dispersión del MOF en la mezcla de disolventes.

En la **Figura III-9** se muestran imágenes de SEM de películas LB del MIL-101(Cr) preparadas partiendo del MOF suspendido en mezclas de disolventes CHCl_3 :MeOH 4:1, 1:1 y 1:2 (V:V). La concentración de las dispersiones fue de $0,2 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ y se las sometió a un periodo de agitación de 24 horas y de ultrasonidos por 3 minutos. Con el fin de comparar las películas resultantes con las obtenidas hasta ahora, se decidió seguir realizando el procedimiento de transferencia a la presión superficial de $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ y con los sustratos inicialmente sumergidos en la subfase.

Se puede observar que la presencia de defectos es significativamente inferior al incrementar la proporción de MeOH en la mezcla de un 20% a un 50%. Sin embargo, no se aprecia mejora al seguir enriqueciendo la mezcla en el alcohol.

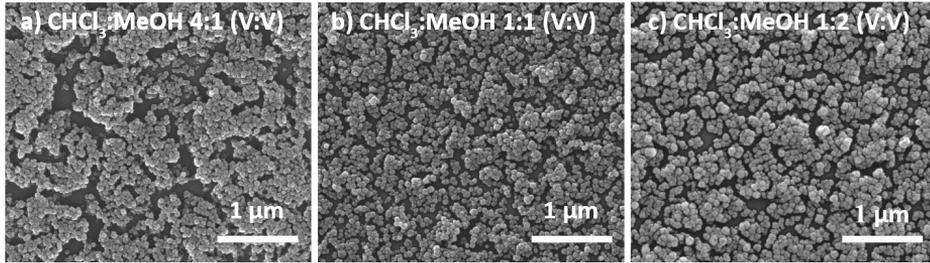


Figura III-9: Imágenes de SEM de películas LB de NP de MIL-101(Cr) obtenidas cuando se dispersa el material en mezclas de disolventes CHCl₃:MeOH 4:1 (a), 1:1 (b) y 1:2 (c).

En consecuencia, se podría decir que incrementar la proporción de MeOH en la mezcla de disolventes hasta un 50% es una estrategia válida para incrementar el nivel de compactación de las películas LB del MIL-101(Cr). No obstante, el enriquecer la mezcla de disolventes más de un 20% en MeOH implica la pérdida de una parte de las NP del MOF que se dispersan a la subfase cuando se preparan las películas de Langmuir. Esto conlleva una falta de reproducibilidad en las isothermas π -A. Debido a este efecto, se decidió abandonar esta estrategia y hacer uso de un tensoactivo que permitiese obtener una mayor homogeneidad de las películas, así como evitar la pérdida de material a la subfase por el uso excesivo de MeOH en las dispersiones. Como ya se ha comentado previamente, el uso de tensoactivos favorece la formación de películas más homogéneas en la interfase aire-agua.¹³ Además, esta estrategia ya ha sido efectiva en un trabajo publicado previamente,¹⁴ en el que se utiliza el tensoactivo SDS (dodecilsulfato sódico) para asistir a la formación de películas finas del MOF UiO-66 mediante la técnica de Langmuir-Blodgett.

III.5.3. Co-dispersión del MIL 101(Cr) con Ácido Behénico

En este caso, decidimos usar como tensoactivo un ácido carboxílico saturado, el ácido behénico (con fórmula química CH₃-(CH₂)₂₀-COOH). Se elige este tensoactivo debido

a que ya ha sido estudiado minuciosamente y se conoce que es capaz de formar películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett compactas y homogéneas.¹⁵

Para preparar las dispersiones de MIL-101(Cr) + ácido behénico (BA por sus siglas en inglés), se añade un volumen apropiado de una disolución $1 \cdot 10^{-4}$ M del tensoactivo en cloroformo a la dispersión del MOF ($0,2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ en CHCl_3 :MeOH 4:1 (V:V)) hasta alcanzar el porcentaje en masa deseado de BA. Una vez preparada la mezcla, se agita durante 24 horas y se somete a ultrasonidos 3 minutos antes de proceder a dispersar.

Se prepararon dispersiones de hasta el 5% en masa de BA sobre el MOF. Las isothermas π -A (Figura III-10) muestran un aumento en el área por mg de MOF a la que empieza el despegue de la presión superficial. También se puede observar que el comportamiento general de las isothermas, sobre todo en el caso del MIL-101(Cr) y en el MIL-101(Cr) + 1% BA, es bastante similar. En todas ellas se observan dos cambios de pendiente en la isoterma π -A: uno a mayores pendientes a aproximadamente $5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ y otro a pendientes menores a unos $40 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

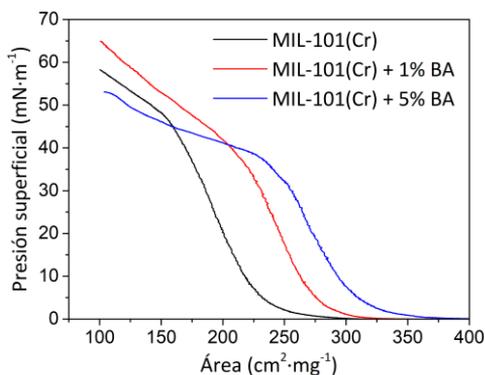


Figura III-10: Isothermas π -A de MIL-101(Cr) sin BA (—), con un 1% en masa de BA (—) y con un 5% en masa de BA (—).

Se prepararon películas LB sobre sustratos de vidrio de MIL-101(Cr) con BA (1% y 5%) a una presión superficial de $12 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ con los soportes inicialmente sumergidos

en la subfase. El movimiento de emersión se realizó a una velocidad de $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Estudios mediante SEM (**Figura III-11**) demostraron que el apilamiento y la presencia de defectos en las películas LB del MIL-101(Cr) que contienen BA es significativamente menor que en las que no contienen dicho tensoactivo. Dichos estudios también sugieren que aumentar la cantidad de BA más allá de un 1 % no supone una mejora apreciable en la calidad de las películas.

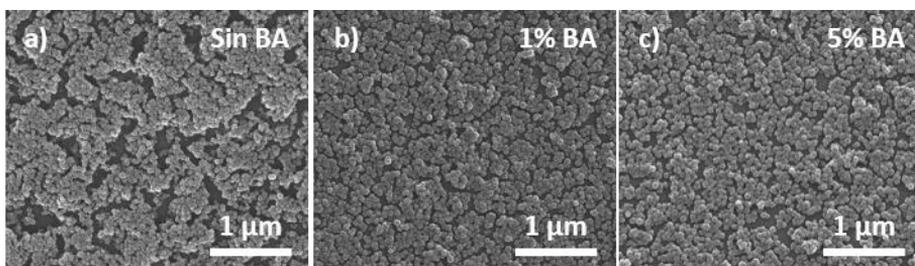


Figura III-11: Imágenes de SEM de películas LB de NP de MIL-101(Cr) obtenidas sin añadir BA (a), añadiendo 1% en masa de BA (b) y añadiendo 5% en masa de BA (c).

De esta forma, se considera que las condiciones ideales para la preparación de películas finas del MOF MIL-101(Cr) por la técnica LB son:

- Dispersiones de $0,2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, partiendo del material sin secar en MeOH.
- Mezcla de disolventes: $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$ 4:1 (V:V).
- Adición de un 1% en masa de BA a la dispersión inicial.
- Agitación 24 horas y tratamiento durante 3 minutos en ultrasonidos antes de cada experimento.

III.5.4. Caracterización complementaria de las películas de Langmuir y LB

Simultáneamente a la obtención de las isothermas π -A se obtuvieron las isothermas potencial superficial-área (isothermas ΔV -A) para las películas de Langmuir del MIL-101(Cr) y el MIL-101(Cr) + BA. Como se puede observar en la **Figura III-12**, el ΔV crece continuamente desde el principio del proceso de compresión en ambos casos. Este

crecimiento es constante cuando nos encontramos a áreas grandes, aunque se pueden apreciar algunas oscilaciones debidas a la existencia de pequeñas zonas de subfase que no están recubiertas por la película. A medida que el área disponible disminuye, se observan dos cambios de pendiente en las isothermas ΔV -A: el primero, aproximadamente a $455 \text{ cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$ y a $349 \text{ cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$. Además de esto, se aprecia que la pendiente es menor entre $285 \text{ cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$ y $180 \text{ cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$, donde el ΔV vuelve a aumentar posiblemente debido a la formación de agregados 3D ya que se ha observado por BAM que a áreas más bajas ya se forma una monocapa muy compacta.

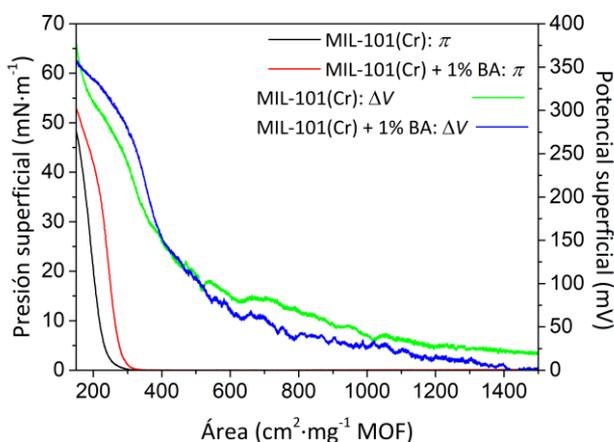


Figura III-12: Isothermas π -A y ΔV -A de películas de Langmuir de NP de MIL-101(Cr) sin BA y con un 1% en masa de BA.

Como puede observarse, mientras que la expansión de las isothermas π -A es evidente cuando se añade BA a las NP de MIL-101(Cr), las isothermas ΔV -A apenas varían con dicha adición. Si bien la expansión en las isothermas π -A puede ser explicada por la existencia de un mayor número de NP interaccionando directamente con la subfase, la reproducibilidad en las isothermas ΔV -A se entiende como un indicio de que la naturaleza de las interacciones de las NP entre ellas mismas y con la subfase no varía significativamente pese a la presencia del tensoactivo.

Con el fin de obtener películas de LB más densas de la mezcla MIL-101(Cr) con BA se llevó a cabo la deposición de multicapas sobre sustratos de cuarzo los cuales se caracterizaron por medio de la espectroscopía UV-Vis. Para la deposición de multicapas se procedió con el siguiente protocolo:

- La primera capa se transfiere como se ha explicado previamente: con el sustrato previamente sumergido en la subfase hasta alcanzar la π objetivo ($12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$). Una vez se alcanza dicha presión, el sustrato se extrae de la subfase mediante un movimiento vertical a una velocidad de $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.
- Antes de proceder a la deposición de la siguiente capa, la muestra se deja secar al aire durante 30 minutos.
- Se realiza un movimiento de inmersión-emersión del sustrato en la subfase, de nuevo a $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Los ratios de transferencia son cercanos a la unidad durante la emersión (donde se transfiere la siguiente capa) y aproximadamente 0 en la inmersión.

La **Figura III-13** muestra los espectros UV-Vis cuando se ha depositado únicamente una capa y cuando se depositan dos y tres capas. Como se puede observar, el MIL-101(Cr) muestra una única banda de absorción a 250 nm. La intensidad una vez realizada la segunda transferencia es el doble que en el caso de la monocapa lo que demuestra que la densidad de NP en la segunda capa es similar a la de la primera. Sin embargo, la densidad de NP en la tercera capa es algo menor que en las anteriores, probablemente por la acumulación de defectos de unas capas a otras. También se observa una pequeña desviación en la banda de absorción hacia longitudes de onda mayores, probablemente debido a efectos de aglomeración de las NP en la película LB.

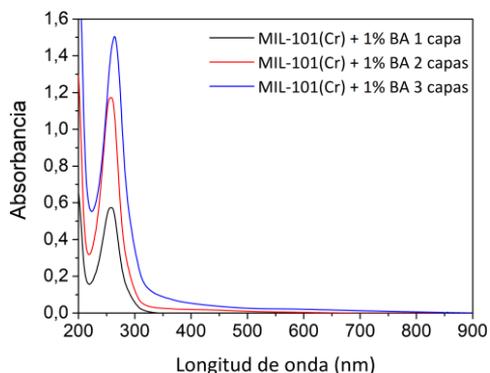


Figura III-13: Espectros UV-Vis de películas LB de 1 (—), 2 (—) y 3 capas (—) de NP de MIL-101(Cr) + 1% BA sobre sustratos de cuarzo transferidas a $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Para comprobar que la cristalinidad de las NP no se ve afectada por el proceso de transferencia ni por la adición de BA, se utilizó la técnica de difracción de rayos X con incidencia rasante (GIXRD) Para realizar dicho estudio, se utilizan obleas de Si (100) como sustratos.

Se realiza una comparativa de los difractogramas obtenidos para muestras de MIL-101(Cr) + BA depositadas mediante la técnica LB (se depositaron 3 capas para maximizar la señal, dado la poca cantidad de material presente en una monocapa) y mediante *drop-cast* (técnica consistente en depositar unas pocas gotas de material en el sustrato y dejar evaporar el disolvente) a efectos comparativos. Por *drop-cast* obtenemos películas finas con una mayor cantidad de material, pero sin el grado de ordenación que se consigue por la técnica LB. Mediante la comparación de los patrones obtenidos para ambas muestras, se puede comprobar si dicha ordenación se produce en algún plano cristalográfico determinado o si el BA tiene algún efecto en la posición de los picos cristalográficos. También se muestran los difractogramas obtenidos para el MOF en polvo y un espectro simulado obtenido a partir de la información cristalográfica del material “en bulk” previamente reportado¹⁶ también con fines comparativos (**Figura III-14**).

Como se puede observar, la posición de los picos en el material en forma de NP y en el simulado son prácticamente coincidentes. Siendo las reflexiones de Bragg más anchas en el caso del material formado por NP, lo cual es un fenómeno usual cuando la muestra está compuesta de NP pequeñas.^{17,18} En cuanto a los patrones de GIXRD para las muestras depositadas por *drop-cast* y por LB, ambos presentan características similares entre sí y con la muestra en polvo. Esto indicaría que la cristalinidad del material no se ha visto comprometida ni por el proceso de preparación de las películas ni por la adición del BA. Se puede observar que, en el caso de la película LB, algunos de los picos parecen menos marcados que en el material polvo y el *drop-cast*, lo que se debe probablemente a la reducción en la cantidad de MOF. Este efecto ya ha sido reportado previamente en películas de MIL-101(Cr) preparadas por *dip-coating*.¹⁷

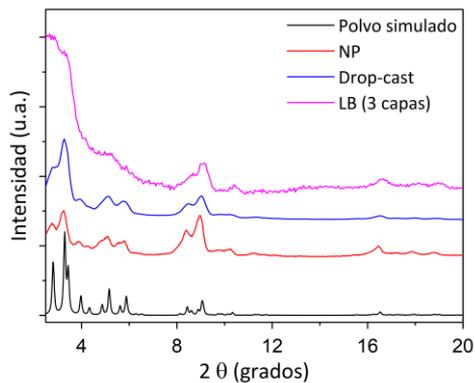


Figura III-14: Patrones de GIXRD de NP de MIL-101(Cr) + 1% BA depositadas mediante *drop-cast* (—) y la técnica LB (3 capas) (—). También se incluyen el patrón XRD simulado (—) y el del material en polvo (—).

Por último, se llevaron a cabo estudios de GIXRD en la interfase aire-agua en la línea SIRIUS del sincrotrón SOLEIL. En la **Figura III-15** se muestran difractogramas de la película de Langmuir en su estado inicial de formación ($\pi = 0,3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) a la presión

típica a la que se transfieren las películas LB ($12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) y a una presión algo más alta ($20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$). También se representan los patrones de difracción para el material en polvo y para una película LB de 3 capas a efectos comparativos. En el estado inicial de formación de la monocapa, solo el pico situado a 3 grados es apreciable. A medida que se va formando la monocapa, los picos situados en la zona entre 8 y 10 grados se van haciendo más evidentes. La disposición de los picos en los difractogramas obtenidos de la película de Langmuir tiene una buena coincidencia con la presente en la LB de 3 capas y en el material en polvo, salvo por el hecho de que las reflexiones de Bragg se vuelven más anchas. Esto es probablemente debido a la poca cantidad de material presente sobre la subfase. Este estudio sirve para demostrar que la cristalinidad del material no se ve afectada por el proceso de formación de una película fina del mismo en la interfase aire-agua, así como la ausencia de una orientación preferencial de los planos cristalográficos en la película de Langmuir.

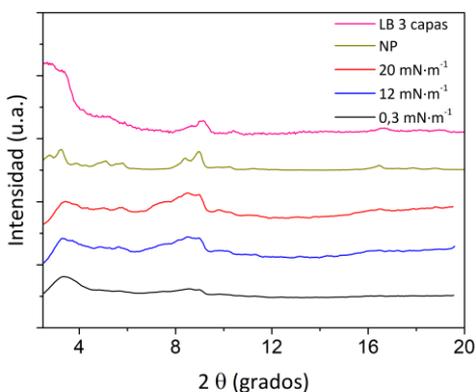


Figura III-15: Patrones de GIXRD de una película LB de 3 capas de MIL-101(Cr) + 1% BA (—), del MIL-101(Cr) en polvo (—) y del MIL-101(Cr) + 1% BA en la interfase aire-agua a una presión superficial de $0,3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (—), $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (—) y $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (—).

III.6. ADSORCIÓN DE CO₂

Se realizaron estudios de la capacidad de adsorción de CO₂ del MIL-101(Cr) utilizando el dispositivo basado en la QCM descrito en el Capítulo II (**Figura III-16**). Antes de comenzar cada experimento, la muestra fue sometida a un tratamiento de desgasificación, consistente en un calentamiento a 343 K durante 1 hora bajo un flujo constante de He de 50 mL(STP)·min⁻¹ (STP se refiere a condiciones normales de presión y temperatura, 1 atm y 273 K). Las medidas fueron tomadas a una temperatura constante de 303 K a la presión parcial de CO₂ deseada. Dicha presión parcial se alcanza variando los caudales de He y CO₂, manteniendo un caudal total de 50 mL(STP)·min⁻¹ en todo momento. La frecuencia de la QCM se dejó estabilizar el tiempo necesario (aproximadamente 15 minutos) antes de tomar cada dato. Los valores medios y de desviación estándar que aquí se reportan fueron calculados a partir de, al menos, el estudio de 3 muestras.

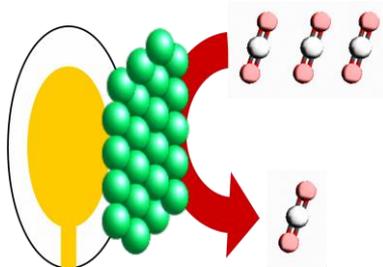


Figura III-16: Esquema de una película LB de MIL-101(Cr) sobre sustrato de QCM para adsorción de CO₂.

Como paso previo al estudio de las películas LB, se comprobó la idoneidad de los métodos de activación descritos anteriormente. Para ello, diferentes muestras del MOF MIL-101(Cr) sin activar y activado fueron depositados sobre sustratos de QCM mediante *drop-cast* a partir de dispersiones diluidas de las NP. La capacidad de adsorción a una presión parcial de 100 kPa de CO₂ fue estudiada para todas ellas. Los

resultados, que se muestran en la **Tabla III-1**, demuestran que el procedimiento de activación más eficaz es el que implica el uso de EtOH y NH₄F. Por este motivo, se adoptó este proceso a la hora de realizar el resto de estudios.

Tabla III-1: Capacidad de adsorción de CO₂ de NP de MIL-101(Cr), depositadas por *drop-cast*, activadas mediante diferentes procedimientos y sin activar.

Activación	Condiciones de medida	Capacidad de adsorción de
		CO ₂ (mmol·g ⁻¹)
Ninguna		0,66 ± 0,10
DMF + MeOH	303 K, 100 kPa	1,28 ± 0,06
EtOH + NH ₄ F		1,58 ± 0,01

Se prepararon películas LB de una y dos capas y mediante *drop-cast* partiendo de suspensiones diluidas de MIL-101(Cr) con y sin BA. Además, con el objetivo de demostrar la precisión del equipo de medida utilizado, se determinó la isoterma de adsorción de una muestra en polvo de las NP de MIL-101(Cr) mediante el equipo Micrometrics ASAP 2020 (datos obtenidos por miembros del CREG). Esta técnica es el método analítico convencional por el que se suelen realizar los estudios de adsorción de gases. Los resultados se muestran en la **Tabla III-2** y la **Figura III-17**.

Si nos centramos en los datos de capacidad de adsorción de CO₂ a 100 kPa presentes en la **Tabla III-2**, se puede observar que las muestras depositadas por *drop-cast* que contienen BA muestran una menor capacidad que las que no contienen el tensoactivo. Esto se debe probablemente a que el ácido graso penetra dentro de los poros del MOF, reduciendo su área superficial disponible. Este efecto ya ha sido previamente descrito en un trabajo en el que se utiliza poli(etilenimina) (PEI) para preparar películas finas de MIL-101(Cr) sobre soportes de alúmina.¹⁸ Sin embargo, tal y como se ha descrito con anterioridad, no se puede prescindir del uso del BA para

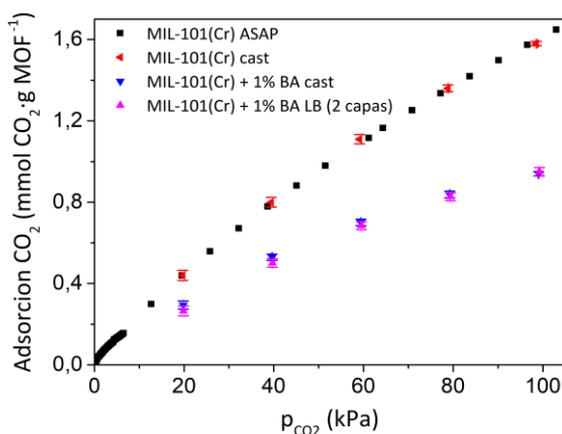
obtener buenas películas de LB. Además, se observó que la afinidad del MOF por el cristal de QCM es baja, ya que al tratar de transferir películas LB del MIL-101(Cr) sin BA sobre estos sustratos, el ratio de transferencia obtenido fue cercano a 0.

En la **Tabla III-2** también se muestra la cantidad de masa de MOF depositada en la QCM en cada ciclo de transferencia. Se puede comprobar que al depositar una segunda capa de MOF, la masa depositada es prácticamente el doble a la transferida en una capa como ya fue observado por UV-Vis. Además, teniendo en cuenta que el área activa de los sustratos de QCM es de $34,22 \text{ mm}^2$, la ecuación de Sauerbrey y el factor de sensibilidad de los sustratos de QCM (todo ello descrito en el Capítulo II de esta tesis), se puede calcular que el grado de recubrimiento de los sustratos de QCM es de $3,5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ en la primera capa depositada. Este dato, comparado con el área por masa de MOF a la presión de transferencia, $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, en las isothermas π -A ($3,8 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) resulta en un ratio de transferencia de 0,92.

Las isothermas de adsorción de CO_2 presentes en la **Figura III-17** muestran que los valores obtenidos en la determinación de esta propiedad mediante el equipo ASAP 2020 y por el dispositivo QCM (depositado por *drop-cast* sin BA) son análogos. Sin embargo, para realizar el proceso de medida, la masa de material necesaria en esta determinación por el método convencional es de cientos de miligramos, mientras que con la QCM solo se precisan unos pocos microgramos. Este resultado, junto a otros trabajos presentes en la literatura,¹⁹ confirman que se pueden realizar este tipo de estudios usando la QCM con un requerimiento de material mucho menor.

Tabla III-2: Capacidad de adsorción de CO₂ de NP de MIL-101(Cr) (con y sin BA) depositadas sobre sustratos de QCM mediante *drop-cast* y la técnica LB.

Muestra	Masa MOF depositada (μg)	Capacidad de adsorción de CO ₂ (mmol·g de MOF ⁻¹)
<i>Drop-cast</i> (MOF)	5,6	1,58 ± 0,01
<i>Drop-cast</i> (MOF + 1% BA)	5,4	0,94 ± 0,01
LB 1 capa (MOF + 1% BA)	1,2	0,90 ± 0,05
LB 2 capas (MOF + 1% BA)	2,3	0,94 ± 0,02

**Figura III-17:** Isotermas de adsorción de CO₂ para NP de MIL-101(Cr) determinadas mediante ASAP 2020 (■) y QCM depositado por *drop-cast* (◄). También se incluyen las isotermas de NP de MIL-101(Cr) + 1% BA determinadas por QCM y depositadas en los sustratos mediante *drop-cast* (▼) y LB (2 capas) (▲).

Los resultados de las isotermas de adsorción para las muestras que contienen BA, tanto las depositadas mediante *drop-cast* como las depositadas por la técnica LB, también fueron similares. Esto valida el uso de la técnica LB para depositar películas compactas de NP de MOF sobre sustratos de QCM con el fin de estudiar las

propiedades de adsorción de gases de estos materiales, utilizando para ello una mínima cantidad de los mismos.

Finalmente, en la **Figura III-18** se muestran los datos de CO₂ adsorbido a lo largo del proceso de determinación de la isoterma de adsorción frente al tiempo para un substrato de QCM recubierto con una bicapa de LB de MIL-101(Cr) + BA. Se puede observar que el tiempo necesario para realizar el estudio es de aproximadamente 60 min, el cual es significativamente menor que el requerido por los métodos tradicionales para realizar determinaciones similares (unas 12 horas). También se muestra que el proceso de adsorción es reversible, algo esperable ya que las interacciones entre el sólido adsorbente y el gas adsorbido son de naturaleza únicamente física. Se necesitaron aproximadamente 15 minutos de barrido con gas He a 303 K para eliminar la práctica totalidad del CO₂ presente en los poros del MOF. Si adicionalmente se somete la muestra a un proceso de calentamiento a 343 K, esta queda totalmente recuperada.

En resumen, se ha demostrado que es posible realizar un estudio de las propiedades de adsorción de un MOF utilizando la técnica LB para depositar una mínima cantidad del mismo sobre substratos de QCM. El uso de la técnica LB tiene la ventaja añadida frente a otras técnicas de fabricación de películas ordenadas de MOF de que el tiempo necesario para la fabricación de las películas es significativamente menor. Por ejemplo, se encuentra reportada en la literatura que el tiempo de preparación de una película fina de 100 nm del MOF HKUST-1 es de unas 72 horas,²⁰ mientras que el tiempo de preparación de una película LB es de aproximadamente 3 horas.

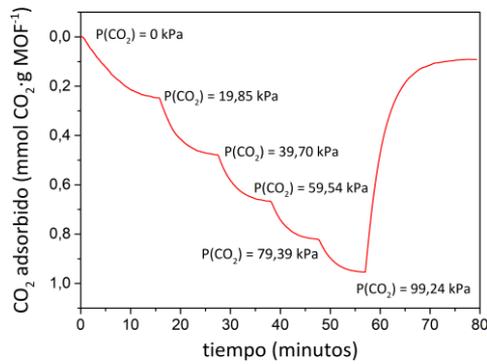


Figura III-18: Cantidad de CO₂ adsorbido durante la determinación de la isoterma de adsorción de CO₂ de una película LB (2 capas) de MIL-101(Cr) + 1% BA.

Los resultados descritos en este capítulo fueron publicados en la revista ACS Applied Materials & Interfaces.²¹

III.7. CONCLUSIONES

En el presente capítulo de esta tesis doctoral se ha descrito la síntesis del MOF MIL-101(Cr), se han comparado diferentes procedimientos de activación de este material, se ha estudiado la formación de películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett de NP del mismo y se han determinado sus propiedades de adsorción de CO₂ mediante un dispositivo basado en la QCM. Las conclusiones a las que se llegan son las siguientes:

- Mediante la aplicación de técnicas de síntesis con microondas, se pueden preparar nanopartículas de MIL-101(Cr) con un tamaño de 51 ± 10 nm.
- El procedimiento de activación más adecuado para la aplicación del MIL-101(Cr) en adsorción de CO₂ es el que comprende el tratamiento con EtOH y NH₄F.
- Es posible formar películas LB compactas y homogéneas de NP de este MOF añadiendo únicamente un 1% en masa de ácido behénico a las dispersiones del MOF. Sin embargo, la adición del tensoactivo reduce la capacidad de adsorción de CO₂ del MOF.
- El procedimiento de transferencia y la adición del surfactante no afectan a la estructura cristalina de las NP del MOF, tal y como demuestran los estudios por GIXRD.
- Se pueden determinar las isotermas de adsorción de CO₂ de las películas LB de MIL-101(Cr) + BA de forma rápida y precisa por medio del dispositivo basado en la QCM puesto a punto durante esta tesis doctoral.
- Los resultados de capacidad de adsorción de CO₂ obtenidos mediante la QCM son similares a los obtenidos por métodos gravimétricos tradicionales, pero con un requerimiento de material notablemente inferior y mayor rapidez en la realización de las medidas.

III.8. REFERENCIAS

- (1) Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. *Science* **2005**, *309* (5743), 2040–2042.
- (2) Bhattacharjee, S.; Chen, C.; Ahn, W.-S. Chromium Terephthalate Metal–organic Framework MIL-101: Synthesis, Functionalization, and Applications for Adsorption and Catalysis. *RSC Adv.* **2014**, *4* (94), 52500–52525.
- (3) Sorribas, S.; Gorgojo, P.; Téllez, C.; Coronas, J.; Livingston, A. G. High Flux Thin Film Nanocomposite Membranes Based on Metal–Organic Frameworks for Organic Solvent Nanofiltration. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (40), 15201–15208.
- (4) Rallapalli, P. B. S.; Raj, M. C.; Patil, D. V.; Prasanth, K. P.; Somani, R. S.; Bajaj, H. C. Activated Carbon @ MIL-101(Cr): A Potential Metal–Organic Framework Composite Material for Hydrogen Storage. *Int. J. Energy Res.* **2013**, *37* (7), 746–753.
- (5) Llewellyn, P. L.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Vimont, A.; Daturi, M.; Hamon, L.; De Weireld, G.; Chang, J.-S.; Hong, D.-Y.; Kyu Hwang, Y.; Hwa Jung, S.; Férey, G. High Uptakes of CO₂ and CH₄ in Mesoporous Metal–Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101. *Langmuir* **2008**, *24* (14), 7245–7250.
- (6) Dhakshinamoorthy, A.; Opanasenko, M.; Cejka, J.; Garcia, H. Metal Organic Frameworks as Solid Catalysts in Condensation Reactions of Carbonyl Groups. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355* (2–3), 247–268.
- (7) Zhuo, N.; Lan, Y.; Yang, W.; Yang, Z.; Li, X.; Zhou, X.; Liu, Y.; Shen, J.; Zhang, X. Adsorption of Three Selected Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) onto MIL-101(Cr)/Natural Polymer Composite Beads. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *177*, 272–280.
- (8) Hong, D.-Y.; Hwang, Y. K.; Serre, C.; Férey, G.; Chang, J.-S. Porous Chromium Terephthalate MIL-101 with Coordinatively Unsaturated Sites: Surface Functionalization, Encapsulation, Sorption and Catalysis. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (10), 1537–1552.
- (9) Biswas, S.; Couck, S.; Grzywa, M.; Denayer, J. F. M.; Volkmer, D.; Van Der Voort, P. Vanadium Analogues of Nonfunctionalized and Amino-Functionalized MOFs with MIL-101 Topology – Synthesis, Characterization, and Gas Sorption Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012* (15), 2481–2486.
- (10) Gangu, K. K.; Maddila, S.; Mukkamala, S. B.; Jonnalagadda, S. B. A Review on Contemporary Metal–Organic Framework Materials. *Inorganica Chim. Acta* **2016**, *446*, 61–74.
- (11) Thompson, J. A.; Chapman, K. W.; Koros, W. J.; Jones, C. W.; Nair, S. Sonication-Induced Ostwald Ripening of ZIF-8 Nanoparticles and Formation of ZIF-

- 8/Polymer Composite Membranes. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *158*, 292–299.
- (12) Alentiev, A. Y.; Bondarenko, G. N.; Kostina, Y. V.; Shantarovich, V. P.; Klyamkin, S. N.; Fedin, V. P.; Kovalenko, K. A.; Yampolskii, Y. P. PIM-1/MIL-101 Hybrid Composite Membrane Material: Transport Properties and Free Volume. *Pet. Chem.* **2014**, *54* (7), 477–481.
- (13) Martin, S.; Cea, P.; Pera, G.; Haro, M.; Lopez, M. C. Pure and Mixed Films of a Nitrostilbene Derivative at the Air-Water Interface, Langmuir-Blodgett Multilayer Fabrication, and Optical Characterization. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *308* (1), 239–248.
- (14) Cui, C.; Liu, Y.; Xu, H.; Li, S.; Zhang, W.; Cui, P.; Huo, F. Self-Assembled Metal-Organic Framework Crystals for Chemical Vapor Sensing. *Small* **2014**, *10* (18), 3672–3676.
- (15) Gaines Jr, G. L. Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces. *Intersci. N. Y.* **1966**, 156–207.
- (16) Lebedev, O. I.; Millange, F.; Serre, C.; Van Tendeloo, G.; Férey, G. First Direct Imaging of Giant Pores of the Metal–Organic Framework MIL-101. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (26), 6525–6527.
- (17) Demessence, A.; Horcajada, P.; Serre, C.; Boissière, C.; Grosso, D.; Sanchez, C.; Férey, G. Elaboration and Properties of Hierarchically Structured Optical Thin Films of MIL-101(Cr). *Chem. Commun.* **2009**, *0* (46), 7149–7151.
- (18) Jiang, D.; Burrows, A. D.; Xiong, Y.; Edler, K. J. Facile Synthesis of Crack-Free Metal–organic Framework Films on Alumina by a Dip-Coating Route in the Presence of Polyethylenimine. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (18), 5497–5500.
- (19) Tsotsalas, M.; Hejcik, P.; Sumida, K.; Kalay, Z.; Furukawa, S.; Kitagawa, S. Impact of Molecular Clustering inside Nanopores on Desorption Processes. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (12), 4608–4611.
- (20) Zhuang, J.-L.; Terfort, A.; Wöll, C. Formation of Oriented and Patterned Films of Metal–organic Frameworks by Liquid Phase Epitaxy: A Review. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307* (Part 2), 391–424.
- (21) Benito, J.; Sorribas, S.; Lucas, I.; Coronas, J.; Gascon, I. Langmuir-Blodgett Films of the Metal-Organic Framework MIL-101(Cr): Preparation, Characterization, and CO₂ Adsorption Study Using a QCM-Based Setup. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (25), 16486–16492.

Capítulo IV

Películas poliméricas ultradelgadas

IV.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo, se describirá la formación y caracterización de películas ultradelgadas en la interfase aire-agua (películas de Langmuir) y transferidas sobre sustratos sólidos (películas de Langmuir-Blodgett y Langmuir-Schaefer) de los polímeros Matrimida® 5218, 6FDA-DAM, PIM-1 y PIM-EA-TB(H₂).

También se estudiarán las propiedades de separación de mezclas gaseosas CO₂/N₂ utilizando películas ultrafinas de Matrimida® y PIM-EA-TB(H₂) depositadas sobre una membrana ultrapermeable (PTMSP). Se demostrará que es posible alcanzar una capacidad de separación (en términos de selectividad) similar a la de las membranas densas de estos polímeros utilizando una mínima cantidad del mismo y con valores de permeación de CO₂ significativamente superiores.

IV.2. MATERIALES UTILIZADOS

En esta sección, se describirán los polímeros empleados en el estudio que comprende este Capítulo, los cuales son las poliimidas Matrimida® 5218 y 6FDA-DAM y los polímeros de microporosidad intrínseca PIM-1 y PIM-EA-TB(H₂).

IV.2.1. Poliimidas

Las poliimidas aromáticas son una variedad de polímeros muy utilizados en campos muy diversos, como por ejemplo en la fabricación de plásticos con alta resistencia térmica, adhesivos, dieléctricos, materiales ópticos no lineales, materiales fotorresistentes (las poliimidas fotorresistentes son comúnmente empleadas en interconectores, módulos multichip, capas protectoras, interconectores ópticos y resistencias) o, muy frecuentemente, como membranas para separación de gases. Por norma general, estos materiales poseen alta estabilidad térmica, baja constante dieléctrica, alta resistencia tanto química como térmica y buenas propiedades mecánicas. Además, la buena planaridad en la geometría de la unidad repetitiva de

estos polímeros puede contribuir a la formación de películas ultrafinas de baja rugosidad.¹

Existen algunos ejemplos en la literatura de la formación de películas LB con poliimidas aromáticas. El primero de ellos data del año 1986, por Kakimoto y col.² Sin embargo, la mayoría de ellos implican la síntesis del polímero en la interfase aire-agua.¹ Solo unos pocos trabajos describen la preparación de películas LB de poliimidas previamente sintetizadas.³⁻⁶

Las poliimidas empleadas en este trabajo son la Matrimida® 5218 y la 6FDA-DAM, cuyas características se describen en los siguientes apartados.

IV.2.1.1. Matrimida® 5218

La Matrimida® 5218 es una poliimida termoplástica disponible de manera comercial que ha sido altamente estudiada para aplicaciones en MMM para separación de gases (**Figura IV-1**).^{7,8}

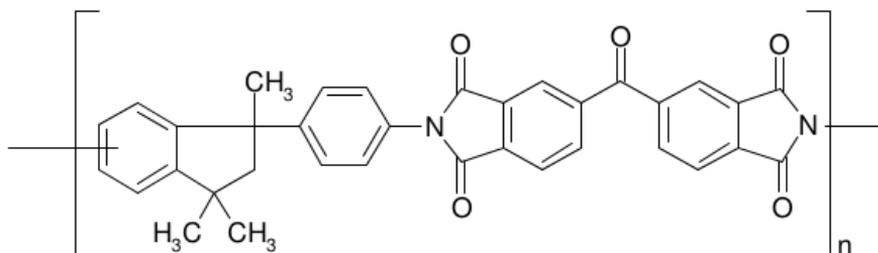


Figura IV-1: Estructura química de la poliimida Matrimida® 5218.

Además de ser económicamente asequible, este polímero también posee excelentes propiedades como una elevada solubilidad en disolventes orgánicos como cloroformo, *N,N'*-dimetilacetamida, cloruro de metileno o *N,N'*-dimetilformamida,

tiene una buena resistencia frente a productos químicos y buenas propiedades térmicas.

Como se ha comentado anteriormente, hay una gran cantidad de ejemplos presentes en la literatura que utilizan este polímero como matriz en MMM para separación de gases. La adición de MOF a esta poliimida consigue mejorar sus propiedades de permeabilidad y selectividad y, además, se consigue reducir su plastificación. No obstante, este efecto conduce a una caída de la selectividad frente a algunos pares de gases a altas presiones por lo que es un problema importante de este material que dificulta su aplicación.

En trabajos anteriores, se estudiaron la formación de películas de Langmuir y LB de la poliimida Matrimid® 5218. También se hicieron pruebas preliminares de la formación de películas mixtas con el MOF ZIF-8(Zn).^{9,10}

IV.2.1.2. 6FDA-DAM

El polímero 6FDA-DAM es una co-poliimida fluorada (**Figura IV-2**);¹¹ proporcionado por la Universidad Técnica de Delft en el marco del proyecto M⁴CO₂.

Las poliimidas fluoradas son polímeros muy interesantes para aplicaciones en separación de gases gracias a que poseen buenas propiedades tanto térmicas como mecánicas. Además, son solubles en la mayoría de disolventes orgánicos convencionales.¹²

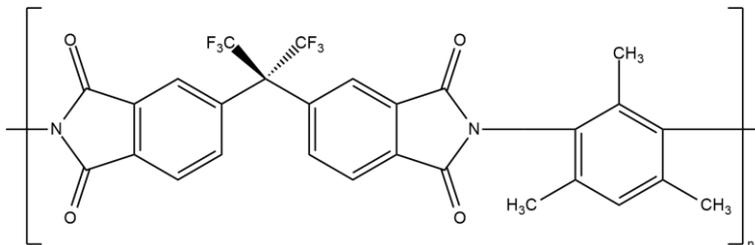


Figura IV-2 Estructura química de la poliimida 6FDA-DAM.

De entre las poliimidas, las basadas en la unidad 6FDA muestran unas propiedades para la separación de gases excelentes y, la mayor parte de ellas, muestran una buena resistencia a la plastificación. Dicha resistencia puede ser mejorada mediante el entrecruzamiento.¹³

IV.2.2. Polímeros de microporosidad intrínseca

Los polímeros de microporosidad intrínseca (PIM) se definen como “redes continuas de huecos intermoleculares interconectadas”. Estos materiales representan una nueva clase de materiales con tamaño de poro inferior a 2 nm. Su estructura química está formada por elementos ligeros (C, H, O y N), lo que facilita su solubilidad en disolventes comunes y su procesabilidad. Su síntesis se lleva a cabo mediante la reacción de formación de benzodioxanos entre los monómeros adecuados.¹⁴

Las membranas formadas por PIM suelen presentar altos valores de permabilidad para varios gases, así como selectividades que rebasan el límite de Robeson para algunos pares como el CO₂/CH₄ y O₂/N₂.¹⁵ Propiedades que son debidas a unos altos coeficientes de solubilidad para ciertos gases, lo que permite incrementar la permeabilidad sin que la selectividad disminuya apreciablemente. El orden de permeabilidad de distintos gases en las membranas de PIM suele ser el siguiente: CO₂ > H₂ > He > O₂ > Ar > CH₄ > N₂ > Xe.¹⁶

Entre las características fisicoquímicas de estos polímeros caben destacar: unas buenas propiedades mecánicas (módulo de Young de aproximadamente 1 GPa y resistencia a la tracción de 45 – 47 MPa), buena solubilidad en disolventes orgánicos típicos y una alta resistencia térmica.¹⁷

Sin embargo, estos polímeros sufren de un efecto conocido como envejecimiento, el cual suele estar asociado a polímeros de alto volumen libre. El envejecimiento conlleva una pérdida de permeabilidad con el paso del tiempo, causada por un aumento de la densidad y una reducción del volumen libre y la porosidad. El

envejecimiento conlleva cambios irreversibles en la estructura de los PIM, que incluyen la modificación química de los mismos debido a la ruptura y formación de enlaces químicos. Entre los métodos utilizados para controlar este efecto se incluyen el tratamiento con metanol (MeOH)¹⁸ o la adición de nanopartículas.¹⁹

Los PIM utilizados en esta tesis han sido el PIM-1 y el PIM-EA-TB(H₂), los cuales son descritos en las secciones siguientes.

IV.2.2.1. PIM-1

El PIM-1 es, junto al PIM-7, el primero de la familia de los PIM que fue descrito.¹⁶ Su estructura es rígida, como es común en estos polímeros, y contorsionada, gracias a la presencia de un carbono tetrahédrico compartido por dos anillos aromáticos (centro espiro)¹⁶. Este PIM ha sido suministrado por el grupo del Profesor Neil B. McKeown, de la Universidad de Edinburgo (**Figura IV-3**).

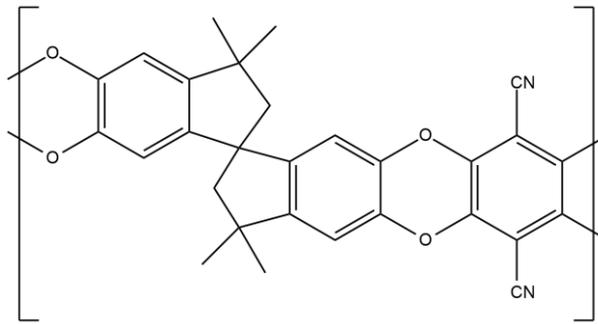


Figura IV-3: Estructura química del polímero de microporosidad intrínseca PIM-1.

El PIM-1 muestra una permeabilidad relativamente alta (aunque inferior a la del PTMSP), un área superficial grande (entre 700 – 900 m²·g⁻¹ determinada por el método BET) y un gran volumen libre. Además, posee una buena estabilidad térmica, ya que no descompone hasta los 450 °C y no muestra ningún tipo de transición de fase (no muestra temperatura de transición vítrea). Otra característica que supone

una ventaja frente a otros polímeros es que es soluble en disolventes orgánicos típicos como el cloroformo, el *o*-diclorobenceno, el tetrahidrofurano, el diclorometano o el alcohol bencílico.¹⁶

Este polímero fue estudiado en primera instancia para aplicaciones en separación de gases. En comparación con otros polímeros altamente permeables como el PTMSP o el poli(4-metil-2-pentino), el PIM-1 demostró ser significativamente más selectivo que cualquier otro cuando se estudió su comportamiento con mezclas de gases como O₂/N₂ y CO₂/CH₄. En la **Tabla IV-1** se muestran algunos datos de permeabilidad y selectividad frente al N₂ de algunos gases para el PIM-1.¹⁶

Tabla IV-1: Permeabilidad de algunos gases a través de membranas del PIM-1 y selectividad en una corriente de dicho gas con N₂.¹⁶

Gas	Permeabilidad (barrer)	Selectividad (Gas/N ₂)
O ₂	370	4,0
H ₂	1300	14
CO ₂	2300	25

En cuanto al uso del PIM-1 para la preparación de MMM, existen precedentes de la preparación de estos sistemas con nanopartículas de silicio,²⁰ nanotubos de carbono,²¹ grafeno²² y con MOF. Con estos últimos, cabe destacar los siguientes estudios:

- Bushell y col.²³ prepararon MMM de PIM-1 con ZIF-8 y estudiaron la permeabilidad del sistema para H₂, He, O₂, N₂, CO₂ y CH₄ y su selectividad para H₂/N₂, H₂/CH₄, He/N₂, O₂/N₂ y CO₂/CH₄. Llegaron a la conclusión que la adición del 28 % de ZIF-8 incrementaba de forma general tanto la permeabilidad como la selectividad para las mezclas de gases estudiadas, superando el límite de Robeson de 2008 para O₂/N₂, H₂/CH₄ y H₂/N₂.

- Alentiev y col.²⁴ usaron MIL-101(Cr) como aditivo, añadiendo un 30% en volumen del mismo. Se estudió la permeabilidad del He, O₂, N₂ y el CO₂ y la selectividad de los pares CO₂/N₂, O₂/N₂ y He/N₂. Con estas membranas se consiguió superar el límite de Robeson para el CO₂/N₂ y el O₂/N₂

IV.2.2.2. PIM-EA-TB(H₂)

El PIM-EA-TB(H₂) (**Figura IV-4**) es otro polímero proporcionado por el grupo del Profesor Neil B. McKeown. Este es una variante del PIM-EA-TB(Me) específicamente diseñado para el proyecto M⁴CO₂.

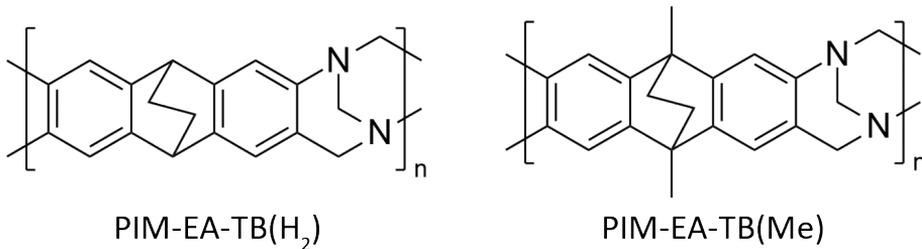


Figura IV-4: Estructuras químicas del PIM-EA-TB(H₂) y el PIM-EA-TB(Me).

Ambos polímeros tienen idénticas características estructurales. La única diferencia entre ambos es que el PIM-EA-TB(H₂) carece de dos metilos presentes en la estructura del PIM-EA-TB(Me). Por esa razón, las dos variantes poseen propiedades fisicoquímicas muy similares. Sin embargo, la síntesis del PIM-EA-TB(Me) (**Figura IV-5**) es más difícil de escalar.

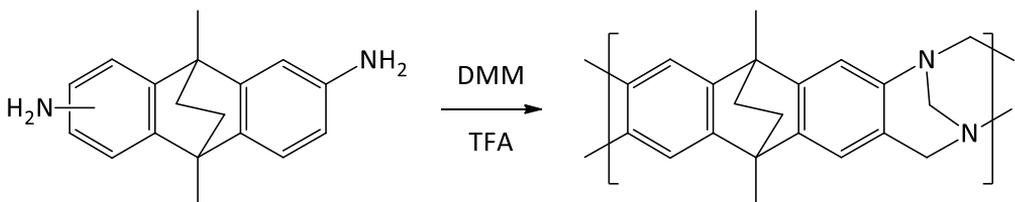


Figura IV-5: Esquema del proceso de síntesis del PIM-EA-TB(Me).²⁵

La estructura de las dos variantes del PIM-EA-TB está basada en dos componentes. Uno es el etanoantraceno (EA), el cual es una unidad con una flexibilidad muy pequeña, incluso comparado con los centros espiro presentes en el PIM-1; y el otro componente es una amina bicíclica puenteada, comúnmente conocido como Base de Tröger (TB). La TB destaca también por su rigidez, por lo que el polímero resultante de la fusión de estos dos elementos (EA y TB) poseerá una estructura con flexibilidad muy limitada, lo cual es un requisito para la formación de membranas microporosas.

El PIM-EA-TB(Me) fue sintetizado por primera vez por Carta y col. en 2013²⁵ partiendo del monómero 2,6(7)-diamino-9,10-dimetiletanoantraceno. En esta publicación destacaron, por ejemplo, su buena solubilidad en cloroformo gracias a la estructura macromolecular altamente contorsionada, un área superficial BET de 1028 m²·g⁻¹ (más grande que, por ejemplo, el PIM-1) y una estabilidad térmica, estudiada por TGA (análisis termogravimétrico), de hasta 260 °C.

En cuanto a sus características para la separación de gases, se puede observar por los valores recogidos en la **Tabla IV-2** que su permeabilidad hacia algunos gases es particularmente alta, lo cual se justifica por su porosidad. En términos de selectividad, al igual que en el PIM-1, es alta en comparación con otros polímeros cristalinos.²⁵ A parte de los valores que se muestran en la **Tabla IV-2**, en una contribución de Tocci y col.²⁶ se reportó que los valores de permeabilidad y selectividad pueden variar dependiendo del método de medición y del procedimiento de activación de la membrana. De esta forma, en dicho trabajo se reportan valores de permeabilidad de CO₂ entre 517 y 11325 barrer y valores de selectividad entre 13,0 y 19,1

Tabla IV-2: Permeabilidad de algunos gases a través de membranas del PIM-EA-TB(Me) y selectividad en una corriente de dicho gas con N₂.²⁵

Gas	Permeabilidad (barrer)	Selectividad (X/N₂)
O₂	2150	4,1
H₂	7760	14,8
CO₂	517 - 11325	13,0 – 19,1

Si bien los PIM en general se suelen utilizar en el campo de la separación de gases, también ha sido reportada en la literatura la aplicación del PIM-EA-TB(Me) en electroquímica. Por ejemplo, se ha descrito su uso en la oxidación electrocatalítica de carbohidratos.²⁷ Su función era inmovilizar un catalizador redox en su estructura. También se ha investigado el transporte de carga y la capacidad de absorción de aniones con el material estructurado en forma de película delgada.²⁸

IV.3. PROCEDIMIENTO GENERAL

Con carácter general, se aplicó el siguiente procedimiento para la fabricación de películas en la interfase aire-agua (películas de Langmuir) de todos los polímeros estudiados:

- Se disuelve la cantidad apropiada del polímero en cloroformo. La disolución fue preparada únicamente por agitación, sin necesidad de aplicar sonicación en ningún caso.
- Se dispersa gota a gota y de la forma más homogénea posible el volumen apropiado de la disolución sobre una subfase de agua ultrapura Milli-Q (Resistividad = 18,2 M Ω ·cm). Una vez dispersado, se espera 15 minutos para la completa evaporación del disolvente antes de empezar el proceso de compresión.
- Se procede a la formación de la película de Langmuir mediante la compresión mecánica de las barreras de la cuba a una velocidad de 6 cm²·min⁻¹. La formación de estas películas se caracteriza mediante las isothermas presión superficial-área (π -A) y potencial superficial-área (ΔV -A) y por microscopía de ángulo Brewster (BAM).

Una vez formadas las películas de Langmuir a la presión superficial apropiada, estas se pueden transferir sobre sustratos sólidos mediante la técnica de Langmuir-Blodgett (LB) de la siguiente manera:

- Previamente a la formación de la película de Langmuir, se sumerge el sustrato en posición perpendicular con respecto a la superficie del agua.
- Una vez alcanzada la presión superficial apropiada, la película formada se deja estabilizar durante 10 minutos.
- Se realiza la emersión del sustrato a una velocidad de 1 mm·min⁻¹.

- Si se requiere realizar varios ciclos de transferencia, es preciso dejar secar el sustrato un mínimo de 30 minutos antes de proceder con la siguiente transferencia.
- Se realiza un movimiento de inmersión y otro de emersión a $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ para realizar una nueva transferencia.
- Repetir el anterior paso hasta alcanzar los ciclos de transferencia deseados, dejando siempre 30 minutos de secado entre cada una de ellas.

Otro método de deposición que se estudiará a lo largo de este capítulo es la técnica de Langmuir-Schaefer (LS). Las películas LS se preparan mediante el siguiente procedimiento:

- Se prepara la película de Langmuir y se deja estabilizar durante 10 minutos.
- Se coloca el sustrato paralelo a la superficie del agua.
- Se aproxima el sustrato a la subfase a una velocidad de $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta que se produce el contacto entre ellos.
- Se separa el sustrato de la subfase acuosa. Este movimiento se puede realizar a una velocidad de hasta $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ sin que la estructura de la película LS se vea afectada.
- Para la deposición de multicapas, se utiliza una corriente de N_2 para secar el sustrato y repetir el procedimiento desde el tercer punto. Es necesario aplicar corriente de N_2 en este caso debido a que los sustratos arrastran una cantidad de agua apreciable, mientras que con la técnica LB los sustratos salen de las subfase prácticamente secos.

Los sustratos que se utilizan para caracterizar las películas LB y LS son mica (para la obtención de imágenes de AFM) y cuarzo (para el estudio mediante espectroscopía UV-Vis).

IV.4. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DE LANGMUIR, LB Y LS

IV.4.1. Poliimidias

La formación de las películas de Langmuir y de Langmuir-Blodgett (LB) de la poliimida Matrimida® 5218 fue descrita en el Postgrado de iniciación a la investigación “Fabricación de películas de Langmuir y Langmuir-blodgett de materiales nanoestructurados”, presentado por Marta Fenero Bisquer.¹⁰ En este trabajo, se establece el siguiente procedimiento para la formación de monocapas en la interfase aire-agua: se dispersa 1 mL de una disolución de la poliimida en cloroformo de concentración $4 \cdot 10^{-5}$ M sobre una subfase acuosa. Posteriormente, se inicia el proceso de compresión mediante el movimiento de las barreras de la cuba de Langmuir a una velocidad de $6 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$. Bajo estas condiciones, se obtienen isothermas de presión superficial-área (π -A) reproducibles. En cuanto a la transferencia de este polímero sobre substratos sólidos mediante la técnica LB se concluyó que, para la obtención de monocapas compactas, este procedimiento se debía realizar a una presión superficial de $12 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ con un movimiento de emersión del substrato a una velocidad de $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Para lograr la formación de multicapas se utilizaron ciclos de emersión-inmersión del substrato, produciéndose la transferencia únicamente en el ciclo de emersión.

Por su parte, la poliimida 6FDA-DAM tiene como principal diferencia respecto a la Matrimida® 5218 la presencia de átomos de flúor en su estructura. La formación de películas LB con compuestos parcialmente fluorados es especialmente interesante debido a la alta hidrofobicidad de los grupos $-\text{CF}_3$, lo que le hacen ser candidatas para la preparación de recubrimientos hidrofóbicos con aplicaciones potenciales en superficies anti-adherentes o auto-limpiables.²⁹⁻³² Para el tema que nos ocupa, las poliimidias basadas en la unidad 6FDA poseen unas propiedades excelentes para la

separación de ciertos pares de gases y cuentan con buena resistencia tanto térmica como mecánica así como una buena resistencia a la plastificación.^{12,13}

IV.4.1.1. Películas de Langmuir de 6FDA-DAM

Se prepararon disoluciones de 6FDA-DAM en cloroformo a varias concentraciones (entre $1 \cdot 10^{-5}$ M y $1 \cdot 10^{-4}$ M) y se obtuvo el espectro UV-Vis de las mismas (**Figura IV-6**). El rango de absorbancias estudiado (entre 240 y 800 nm) está limitado por la elección del disolvente, que absorbe radiación UV por debajo de 240 nm, dificultando la correcta obtención de bandas de absorción a longitudes de ondas menores. En dicho rango, se observa una banda de absorción con máximo a 290 nm correspondiente a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ propias de la unidad 6FDA, como resultado de la electronegatividad de los átomos de F cercanos a la unidad isoindolina.^{33,34} El máximo de absorbancia en esta banda representado frente a la concentración de las disoluciones puede ser ajustado a una línea recta con un coeficiente de regresión de 0,99, cumpliendo la ley de Beer-Lambert (la cual viene descrita en el Capítulo II). Esto descarta la presencia de agregados tridimensionales en las disoluciones de partida.

Para la preparación de películas de Langmuir de esta poliimida, se utilizarán disoluciones de concentración $4 \cdot 10^{-5}$ M. Se elige esta concentración debido a que se encuentra dentro del rango lineal descrito anteriormente y a que es una concentración similar a la utilizada en el estudio de la poliimida Matrimida®.¹⁰ De esta forma se asegura que las diferencias en el comportamiento de ambos polímeros son únicamente debidas a la naturaleza de los mismos, y no al procedimiento experimental.

En la **Figura IV-7** se muestra una comparación de las isoterms π -A para las poliimidias Matrimida® y 6FDA-DAM. Ambas isoterms son similares, aunque la presión superficial empieza a incrementarse a áreas por unidad repetitiva ligeramente superiores en el caso del 6FDA-DAM (aproximadamente $1,1 \text{ nm}^2 \cdot \text{monómero}^{-1}$). A la

presión superficial de $2,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (unos $0,9 \text{ nm}^2\cdot\text{monómero}^{-1}$) se observa un cambio en la isoterma del 6FDA-DAM a pendientes más elevadas, lo que podría indicar que el grado de compactación en la película aumenta a esa presión. A partir de ahí, la pendiente de la isoterma se mantiene prácticamente constante hasta los $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (lo que se corresponde a un área por monómero de $0,45 \text{ nm}^2$ aproximadamente). Desde este punto hasta los $35 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, la presión superficial crece a un ritmo menor, lo que podría significar el colapso de la película.

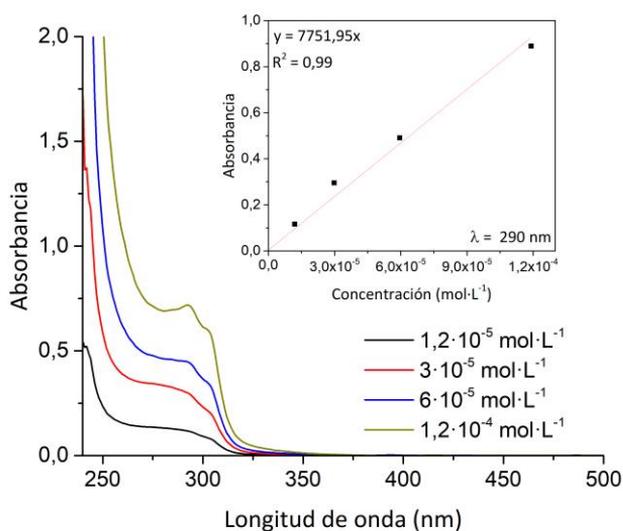


Figura IV-6: Espectro UV-Vis del 6FDA-DAM en disoluciones de clorofomo y ajuste lineal de la absorbancia de la banda con máximo a 290 nm frente a la concentración.

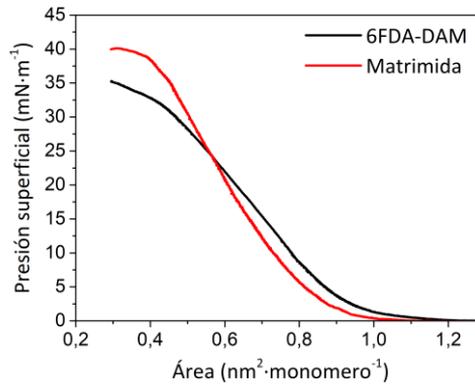


Figura IV-7: Isotermas π -A para las poliimidas: Matrimida® (—) y 6FDA-DAM (—).

La isoterma de potencial superficial-área (ΔV -A) del 6FDA-DAM (representada conjuntamente con la de π -A en la **Figura IV-8**) muestra que el potencial superficial es positivo a grandes áreas por monómero (hasta $1,7 \text{ nm}^2 \cdot \text{monómero}^{-1}$), vira a signo negativo a medida que avanza el proceso de compresión (entre $1,7$ y $0,7 \text{ nm}^2 \cdot \text{monómero}^{-1}$, en este intervalo de áreas se podría decir que la película se encuentra en fase gaseosa) y vuelve a tener signo positivo una vez la monocapa se encuentra en un estado más compactado.

La variación del potencial superficial a valores negativos es un comportamiento característico para películas de Langmuir formadas por compuestos fluorados.³⁵⁻³⁷ Este comportamiento suele deberse a la alta electronegatividad de los átomos de flúor, que propicia un cambio en la orientación del momento dipolar de las moléculas de agua de la interfase.^{38,39} En el caso del 6FDA-DAM, el potencial superficial vira a negativo al aumentar la concentración de grupos $-\text{CF}_3$ en la superficie acuosa. A medida que la compresión avanza, dicha propiedad recupera su carácter positivo. Esto podría ser debido a que los grupos fluorados dejan de estar en contacto con la subfase acuosa para orientarse en dirección hacia el aire. Este comportamiento estaría justificado por la hidrofobicidad de los grupos $-\text{CF}_3$.

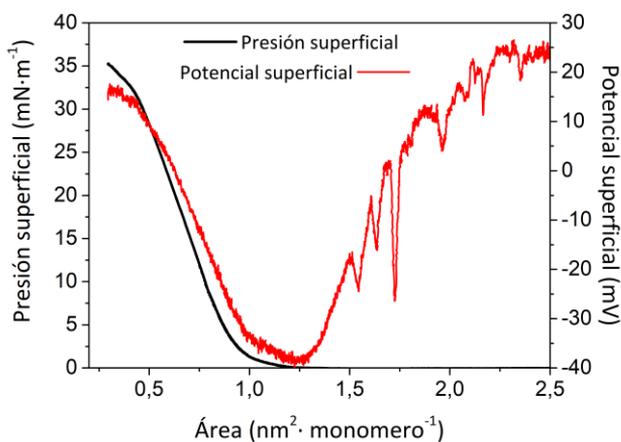


Figura IV-8: Isotermas π -A (—) y ΔV -A (—) para la poliimida 6FDA-DAM.

Las imágenes de BAM (**Figura IV-9**) revelan la formación de una película en la cual se mantiene la misma orientación molecular en la interfase aire-agua durante la compresión, ya que apenas es posible encontrar diferencias entre las imágenes a $0 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ con las imágenes tomadas a presiones más altas. De esta forma, con el fin de determinar la presión de transferencia óptima se transfirió la película de Langmuir a diferentes presiones superficiales.

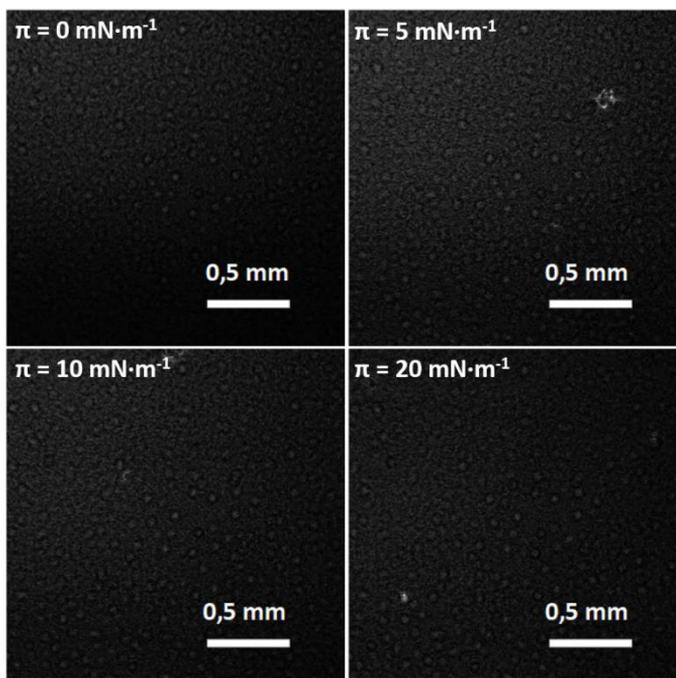


Figura IV-9: Imágenes de BAM de una película de Langmuir de 6FDA-DAM tomadas a varias presiones superficiales.

IV.4.1.2. Películas LB

Se realizaron transferencias de las películas de Langmuir de 6FDA-DAM a las presiones superficiales de $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ y de $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Los ratios de transferencia se situaron en valores en torno a la unidad en todos los experimentos.

Las imágenes de AFM (**Figura IV-10**) muestran una película de muy baja rugosidad en las zonas en las que la misma está formada (rugosidad cuadrática media o RMS = $0,071 \text{ nm}$). Cuando la transferencia se realiza a la presión superficial de $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, se observa que la película no está completamente formada, ya que aún quedan grandes zonas del sustrato sin recubrir. Sin embargo, a $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ se observa que apenas restan zonas del sustrato sin cubrir. En la isoterma ΔV -A de la película de Langmuir, el área por unidad repetitiva correspondiente a $\pi = 20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$

($0,60 \text{ nm}^2 \cdot \text{monómero}^{-1}$) se corresponde con un $\Delta V = 0 \text{ mV}$, lo que parece confirmar que apenas quedan grupos $-\text{CF}_3$ en contacto con la superficie acuosa.

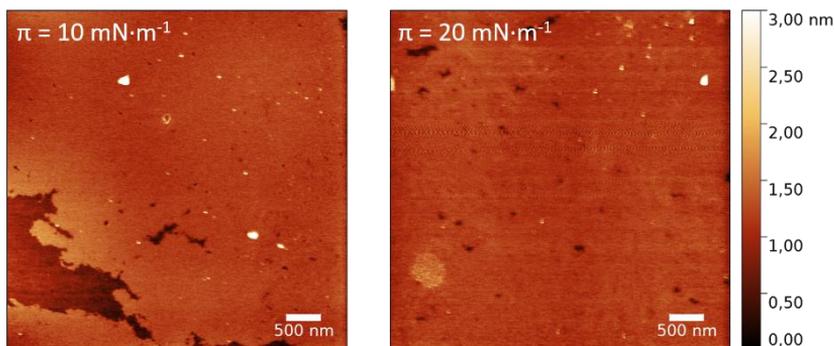


Figura IV-10: Imágenes de AFM para una película LB de 6FDA-DAM depositada sobre mica a 10 y 20 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

A través de las imágenes de AFM es posible también determinar el espesor aproximado de la película formada. Para ello, se mide la diferencia de alturas entre la película y el substrato en los defectos presentes. Mediante este método se pudo aproximar el espesor de la película LB de la poliimida 6FDA-DAM a un valor de aproximadamente 0,8 nm (**Figura IV-11**).

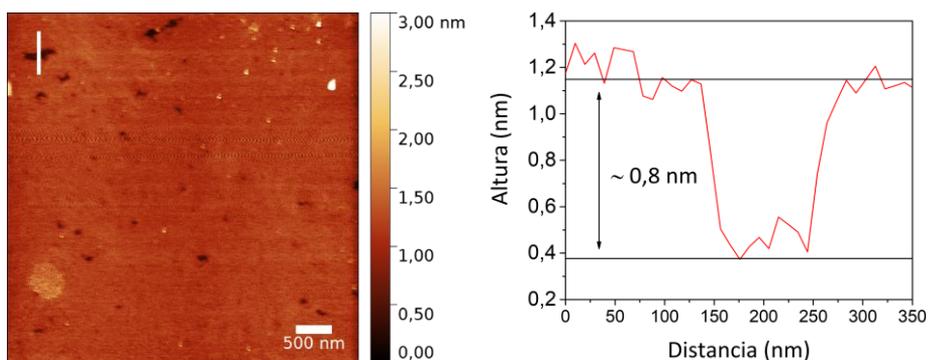


Figura IV-11: Imagen de AFM (izquierda) y perfil de alturas (derecha) empleados para determinar el espesor de una película LB de 6FDA-DAM.

La fabricación de una bicapa de este polímero se llevó a cabo mediante ciclos de emersión-inmersión, utilizándose un sustrato de cuarzo como soporte para su posterior caracterización mediante espectroscopía UV-Vis. Los ratios de transferencia observados fueron cercanos a la unidad en el ciclo de emersión y prácticamente cero en el ciclo de inmersión.

Los espectros de las películas LB transferidas (**Figura IV-12**) revelan dos bandas de absorción en torno a 290 nm y a 230 nm (esta última es debida a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, características de los anillos aromáticos), siendo la segunda mucho más intensa. Hay que tener en cuenta que la ausencia de cloroformo posibilita la obtención de espectros UV-Vis a un mayor rango de longitudes de onda en las películas transferidas (de 200 a 800 nm) que en las disoluciones (de 240 a 800 nm). Esto hace posible la obtención de bandas en la región de absorción del disolvente (por debajo de 240 nm).

Al comparar la absorbancia de la banda a 230 nm para una transferencia (aproximadamente 0,01) y dos transferencias (0,02) por la técnica LB (**Figura IV-12**), se puede concluir que la densidad de material depositado en la primera y en la segunda transferencia son similares.

Si comparamos la posición de la banda de absorción en torno a 290 nm obtenida para la película LB respecto a la obtenida para la disolución del polímero en cloroformo a una concentración de $4 \cdot 10^{-5}$ M (**Figura IV-13**), se puede concluir que no se observa la formación de agregados bidimensionales ni cambios estructurales durante la fabricación de la película LB ya que no se aprecia una variación significativa en la posición ni en la anchura de dicha banda para ambos espectros. Se elige esta banda de absorción ya que el cloroformo absorbe radiación visible por debajo de los 240 nm, dificultando la obtención de cualquier banda de absorción a longitudes de onda menores al obtener el espectro en disolución.

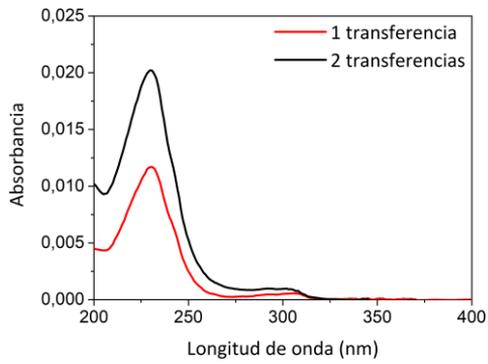


Figura IV-12: Espectros de absorción UV-Vis para una transferencia (—) y dos transferencias (—) de 6FDA-DAM por la técnica LB sobre cuarzo.

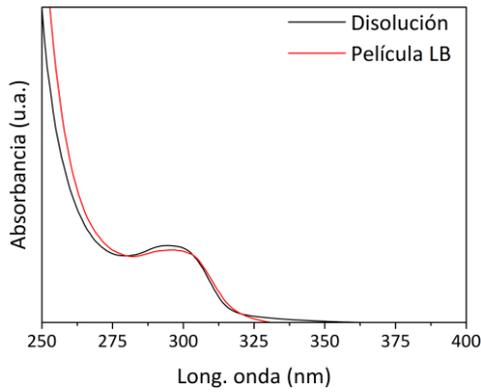


Figura IV-13: Comparación entre el espectro de absorción de una película LB de 6FDA-DAM (—) con el de una disolución $4 \cdot 10^{-5}$ M en cloroformo (—).

IV.4.1.3. Películas ultrafinas de Matrimida® 5218

En el trabajo de investigación realizado por Marta Fenero,¹⁰ se concluyó que la poliimida Matrimida® forma películas LB con un alto grado de compactación a la presión superficial de $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Estas películas tienen un espesor aproximado de 1,1 nm.

Con la intención de preparar membranas poliméricas para aplicaciones en separación de gases (ver Apartado IV.4), se estudió la deposición de películas de Langmuir de la poliimida Matrimida® mediante la técnica de Langmuir-Schaefer (LS). La técnica LS es de especial interés para la preparación de este tipo de membranas ya que posibilita la deposición de una capa selectiva del espesor deseado de manera asimétrica (únicamente por un lado del soporte) sobre sustratos poliméricos. Esto sería más complicado de obtener por la técnica LB ya que, debido al bajo espesor de los soportes (del orden de micras) y la naturaleza permeable de los mismos, el colocar dos membranas enfrentadas no aseguraría que la deposición se llevara a cabo por un solo lado del soporte de manera satisfactoria.

Se depositaron películas LS de Matrimida® sobre sustratos de mica y cuarzo para su caracterización mediante AFM y espectroscopía UV-Vis. Las imágenes de AFM (**Figura IV-14**) revelan una película muy compacta y de baja rugosidad ($\text{RMS} = 0,13 \text{ nm}$). Sin embargo, una comparación de los espectros de absorción UV-Vis para una película LB y una LS (**Figura IV-15**), muestra una intensidad algo mayor de las bandas de absorción para la película LS, lo que parece indicar que esta técnica da lugar a películas donde las unidades repetitivas del polímero se orientan de forma diferente con respecto a las películas LB.

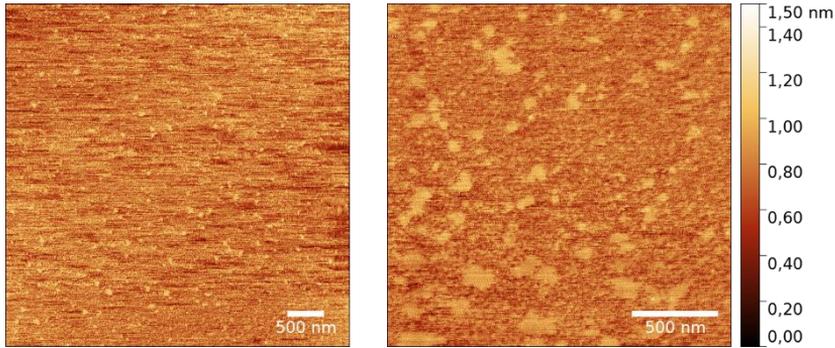


Figura IV-14: Imágenes de AFM para una película LS de Matrimida® depositada sobre mica a $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

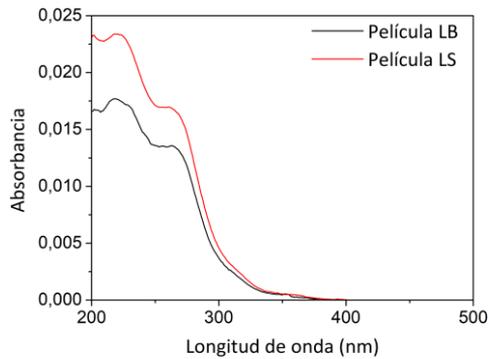


Figura IV-15: Comparación entre el espectro de absorción UV-Vis de una película LB (—) y una película LS (—) de Matrimida® depositada sobre cuarzo.

En la **Figura IV-16** se muestran los espectros UV-Vis de películas LS formadas por varias capas. El aumento en la intensidad de las bandas de absorción es consistente con un incremento en la cantidad de material depositado sobre el sustrato y, en consecuencia, con un aumento en el espesor de la película LS (**Figura IV-17**)

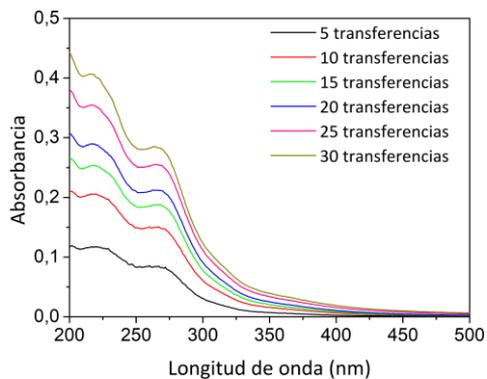


Figura IV-16: Espectros de absorción para varias transferencias de Matrimida® mediante la técnica LS sobre cuarzo.

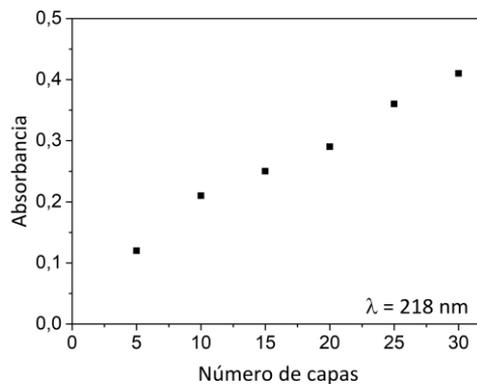


Figura IV-17: Absorbancia frente al número de transferencias para una película LS de Matrimida® a la longitud de onda de 218 nm.

IV.4.2. Polímeros de microporosidad intrínseca

IV.4.2.1. PIM-1

Como se ha comentado anteriormente, el PIM-1 es uno de los primeros miembros de la familia de los polímeros de microporosidad intrínseca. La síntesis del PIM-1 utilizado en esta Tesis Doctoral fue realizada por el grupo del profesor Neil B. McKeown de la Universidad de Edimburgo en el marco de la colaboración establecida a través del proyecto europeo M^4CO_2 .

La elección de este polímero, uno de los primeros en estar disponible en el marco del proyecto europeo M^4CO_2 , establece un punto de partida para el estudio del comportamiento de los polímeros de microporosidad intrínseca en la interfase aire-agua (estudios nunca realizados hasta ahora). Un factor a tener en cuenta es la presencia de grupos ciano unidos a arillos aromáticos en la estructura del polímero, los cuales tienen tendencia a formar agregados en la interfase aire-agua.⁴⁰

IV.4.2.1.1. Películas de Langmuir

En la **Figura IV-18** se muestran los espectros UV-Vis de disoluciones en cloroformo del PIM-1. La banda a 440 nm, se debe a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ del grupo dibenzodioxano. Mientras que la observada a 290 nm, es debida a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en las especies conjugadas de la unidad repetitiva. Como en el caso del 6FDA-DAM, la presencia del disolvente dificulta la observación de bandas de absorción por debajo de 240 nm.

Tomando como objeto de estudio la banda de absorción a 440 nm se observa que se cumple la ley de Beer-Lambert hasta concentraciones de al menos $6,5 \cdot 10^{-5}$ M. Como en los casos anteriores y para asegurar la comparabilidad de los resultados obtenidos para este polímero con los obtenidos para el resto de polímeros estudiados en esta

tesis, se partirá de disoluciones de PIM-1 en clorofomo de concentración $4 \cdot 10^{-5}$ M para el desarrollo del trabajo descrito a continuación.

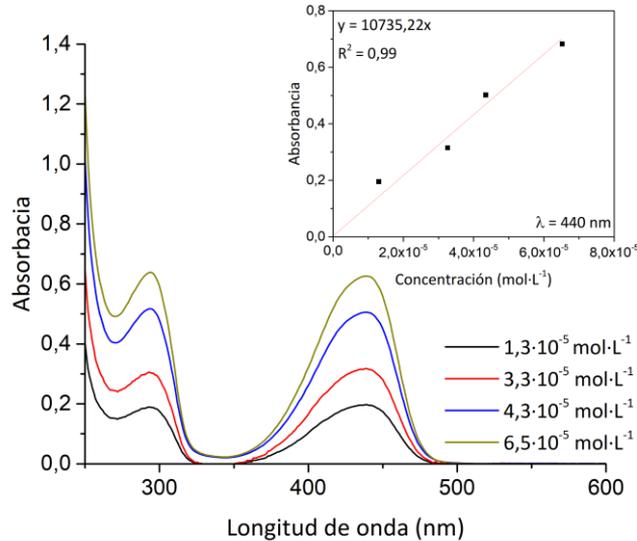


Figura IV-18: Espectro UV-Vis del PIM-1 en disoluciones de clorofomo y ajuste lineal de la absorbancia de la banda con máximo a 440 nm frente a la concentración.

La isoterma de π -A obtenida se muestra en la **Figura IV-19**. Como puede observarse, la presión superficial empieza a aumentar a un área por monómero aproximada de $0,2 \text{ nm}^2 \cdot \text{monómero}^{-1}$, muy inferior a la del resto de polímeros estudiados en esta tesis. Que la compactación de la película de Langmuir empiece a producirse a un área tan pequeña podría indicar que el polímero se organiza en una estructura contorsionada sobre la superficie acuosa. Una vez se produce el despegue de la isoterma, la presión superficial aumenta de forma considerable, llegando a un valor de $30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ en menos de $0,1 \text{ nm}^2 \cdot \text{monómero}^{-1}$. Esto parece indicar que la estructura que se forma en la superficie acuosa es la de una película muy compacta.

En la **Figura IV-19** se muestra también la isoterma de ΔV -A. Esta isoterma es más precisa a la hora de mostrar los cambios de fase que experimenta la película de

Langmuir. A áreas por monómero mayores a $0,3 \text{ nm}^2 \cdot \text{monómero}^{-1}$, se puede observar que el potencial superficial se mantiene estable en un valor aproximado de 25 mV. Entre $0,3$ y $0,25 \text{ nm}^2 \cdot \text{monómero}^{-1}$, el valor de esta propiedad aumenta hasta unos 115 mV, indicando que las unidades repetitivas del polímero empiezan a interactuar entre sí para formar la película. Si se continúa comprimiendo hasta un área de $0,18 \text{ nm}^2 \cdot \text{monómero}^{-1}$, el ΔV continúa aumentando a un ritmo menor que en el intervalo de áreas anterior. Este cambio coincide con el inicio del despegue de la isoterma π -A. A partir de $0,18 \text{ nm}^2 \cdot \text{monómero}^{-1}$, se vuelve a apreciar un cambio de fase al aumentar la pendiente de la isoterma ΔV -A.

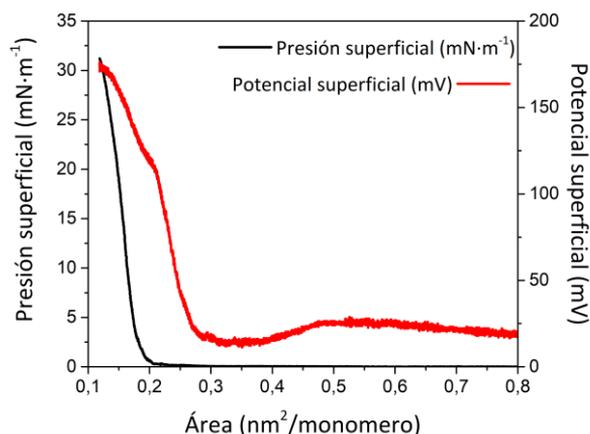


Figura IV-19: Isotermas π -A y ΔV -A para el PIM-1.

A fin de observar “*in situ*” la formación de la película, se tomaron imágenes de BAM durante el proceso de compresión (**Figura IV-20**). En ellas se observa que la superficie de la subfase queda mayoritariamente recubierta a una presión superficial de $5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. Las imágenes indican que el material se organiza en dominios en la interfase aire-agua, sin llegar a apreciarse la formación de una película homogénea.

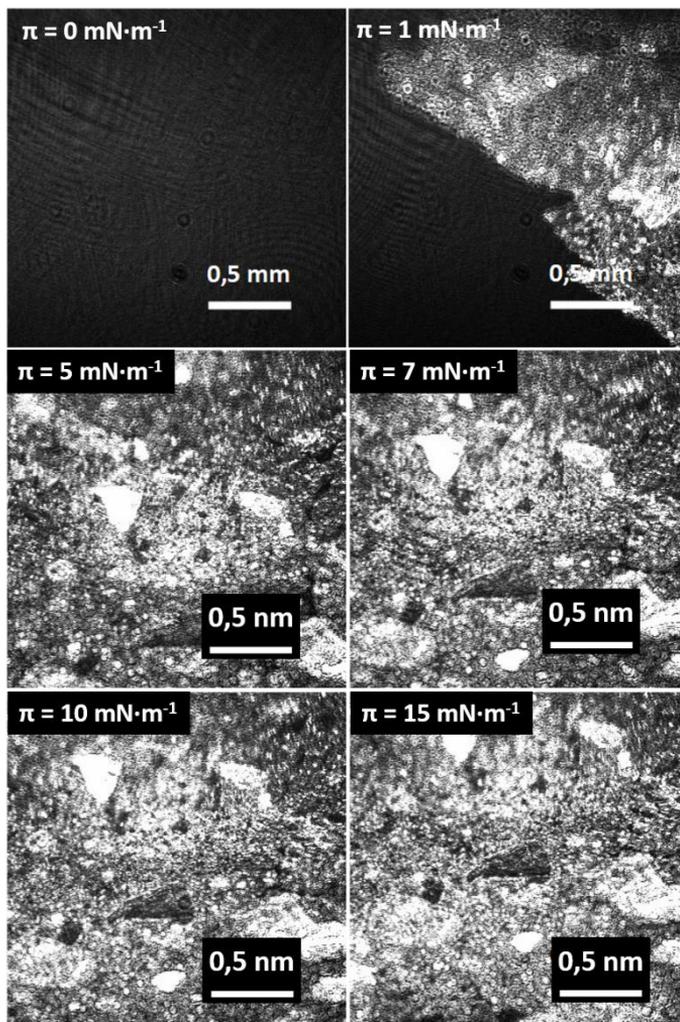


Figura IV-20: Imágenes de BAM de una película de Langmuir de PIM-1 tomadas a las presiones superficiales indicadas.

Los resultados anteriores indican la presencia de agregados en la película formada en la interfase aire-agua. Para estudiar la ordenación del polímero en la película de Langmuir, se recurrió a la espectroscopía de reflexión UV-Vis (**Figura IV-21**). Los espectros normalizados (multiplicando la intensidad de la reflexión por el área por monómero a la que se ha tomado el espectro) muestran una intensidad cada vez

menor en la reflexión, lo que implicaría que los monómeros, al compactarse, aumentan su ángulo de inclinación con respecto a la subfase. También se observa una pequeña desviación hacia menores longitudes de onda del pico situado a 440 nm en la disolución, lo que puede indicar la presencia de agregados bidimensionales u otros efectos que se discutirán posteriormente.

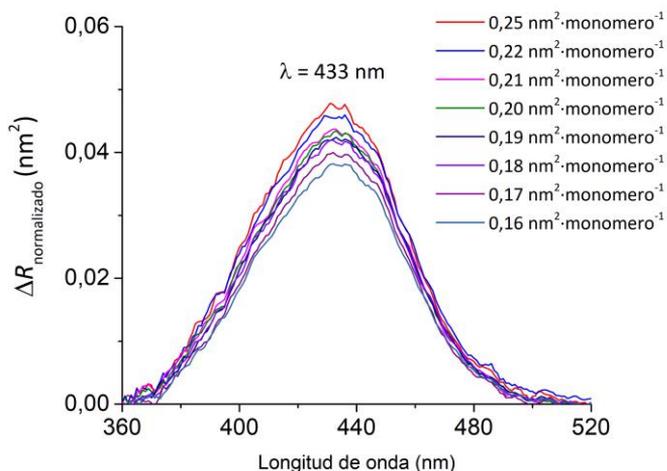


Figura IV-21: Espectros de reflexión UV-Vis normalizados obtenidos durante la formación de una película de Langmuir de PIM-1.

IV.4.2.1.2. Películas LB

Debido a que mediante los estudios previos no se pudo determinar con precisión una presión superficial de transferencia óptima, se hicieron primeras pruebas de transferencia del PIM-1 mediante la técnica LB a las presiones superficiales de $7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ y $10 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

Las imágenes de AFM de la película transferida a $7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ (**Figura IV-22**) muestran que la película LB no está completamente formada a dicha presión, ya que se alternan zonas donde el sustrato está recubierto con zonas de mica libre. Las áreas en las que

el sustrato está recubierto, revelan una película relativamente homogénea y de baja rugosidad ($RMS = 0,38 \text{ nm}$). Llama la atención la presencia de depósitos de material de forma semiesférica y de gran altura en las regiones limítrofes entre las áreas recubiertas y las áreas con mica libre.

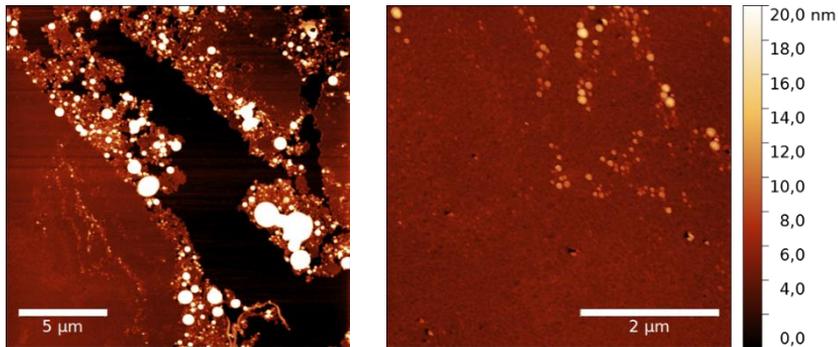


Figura IV-22: Imágenes de AFM para películas LB de PIM-1 depositadas sobre mica a $7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Por otra parte, los sustratos transferidos a $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (**Figura IV-23**) muestran un grado de recubrimiento mayor. Sin embargo, se siguen observando importantes regiones con colapsos de gran tamaño.

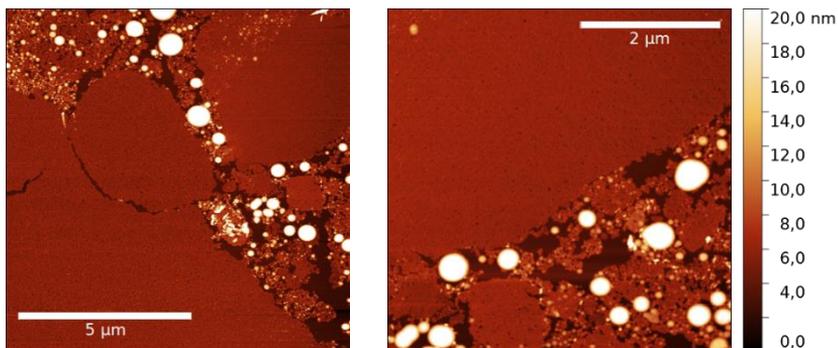


Figura IV-23: Imágenes de AFM para películas LB de PIM-1 depositadas sobre mica a $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Las regiones colapsadas que se observan en las imágenes de AFM antes mostradas, podrían tener su origen en:

- La solución de partida, ya que una mala disolución del polímero podría dar lugar a agregados. Como se demostró previamente, las disoluciones del PIM-1 en cloroformo cumplen la ley de Beer-Lambert en el rango de concentraciones en el que se está trabajando, lo cual descarta este punto.
- La formación de la película de Langmuir, donde el material podría sufrir reorganizaciones al estar en contacto con la subfase. En las imágenes de BAM mostradas anteriormente, ya se observaba la presencia de dominios más compactos que en otras zonas.
- Una posible reorganización de la película polimérica durante el proceso de transferencia.

Al comparar el espectro UV-Vis para el polímero en disolución y para una película LB transferida sobre cuarzo (**Figura IV-24**), se observa un desplazamiento hipsocrómico de 7 nm (hacia menores longitudes de onda) de las bandas de absorción en este último (principalmente de la banda centrada a 440 nm). Este desplazamiento, que ya se había observado en los espectros de reflexión UV-Vis puede tener su origen en dos factores: en la formación de agregados tipo H, donde los grupos cromóforos se disponen de forma paralela entre sí, o en el cambio en la polaridad del medio.

Para estudiar si la polaridad del medio afecta de alguna forma a la posición de las bandas presentes en el espectro, se prepararon disoluciones de PIM-1 en mezclas de cloroformo-hexano (50% en volumen), ya que el hexano es un disolvente menos polar que el cloroformo. No se pudieron preparar disoluciones de PIM-1 en hexano puro debido a la mala solubilidad del polímero en dicho disolvente. Los espectros UV-Vis muestran que la banda situada a 440 nm (**Figura IV-25**) no sufre en principio un desplazamiento significativo, por lo tanto la polaridad del entorno no parece ser la causa del desplazamiento hipsocrómico observado. Se hicieron estudios similares con

mezclas cloroformo-etanol para estudiar la posible influencia de la formación de puentes de hidrógeno en la posición de la banda de absorción, obteniéndose los mismos resultados.

Estos estudios sugieren, de este modo, la formación de agregados bidimensionales de tipo H para el PIM-1 en la interfase aire-agua incluso antes de llevar a cabo el proceso de compresión.

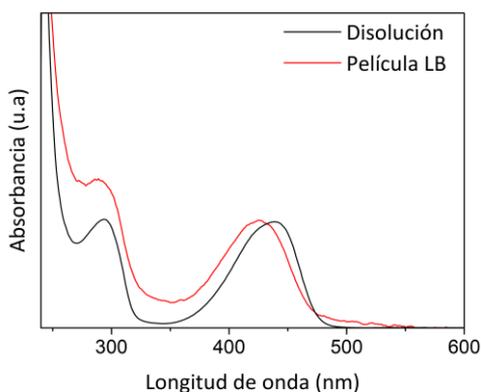


Figura IV-24: Comparación entre el espectro de absorción de una película LB de PIM-1 (—) con el de una disolución $4 \cdot 10^{-5}$ M en cloroformo (—).

En cuanto a la altura de la película en las zonas donde el recubrimiento es más homogéneo, teniendo en cuenta alguno de los defectos presentes en estas regiones del substrato que están recubiertas por PIM-1 (**Figura IV-26**), se puede estimar el espesor de la película LB en aproximadamente 4 nm.

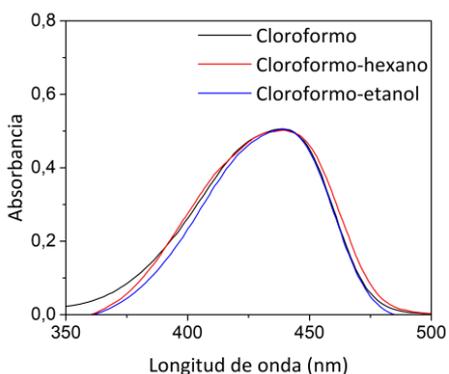


Figura IV-25: Comparación entre el espectro de absorción de una disolución de PIM-1 en cloroformo (—) con el de una disolución en cloroformo-hexano (50% en volumen) (—) y una disolución cloroformo-etanol (50% en volumen) (—), todas ellas con una concentración $4 \cdot 10^{-5}$ M.

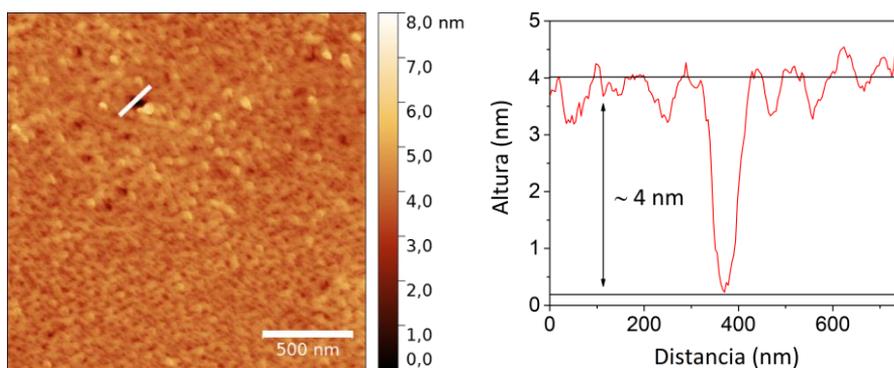


Figura IV-26: Imagen de AFM (izquierda) y perfil de alturas (derecha) empleados para determinar el espesor de una película LB de PIM-1.

Se estudió la transferencia de una segunda capa sobre sustratos de cuarzo del PIM-1 mediante la técnica LB a las presiones superficiales de 7 y 10 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ mediante espectroscopía UV-Vis. En la **Figura IV-27** se muestran los espectros de absorción UV-Vis para las películas LB para la primera y segunda transferencia del PIM-1 a 7 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$. Los espectros muestran bandas a 428, 290 y 230 nm (este último, debida a

transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ propias de los anillos aromáticos, es cuantificable en las películas transferidas gracias a la ausencia de cloroformo). Se puede observar que la densidad de material depositado en el segundo ciclo de transferencia es menor que en el primer ciclo. Esto puede ser debido a la presencia tanto de material aglomerado como de defectos en la primera transferencia, que dificultarían la deposición del polímero en multicapas. Al realizar el mismo estudio a la presión de transferencia de $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (**Figura IV-28**), se puede observar que en el segundo ciclo la transferencia de material es incluso menos efectiva que a la presión de $7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Si se compara el espectro obtenido para la transferencia a $7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ con el obtenido a $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (**Figura IV-29**), la intensidad de las bandas de absorción es mayor para la transferencia a la presión más alta. Todo esto indica que la película LB está más formada a la presión de $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, sin embargo, la mayor presencia de material aglomerado impide la incorporación de más material de manera reproducible.

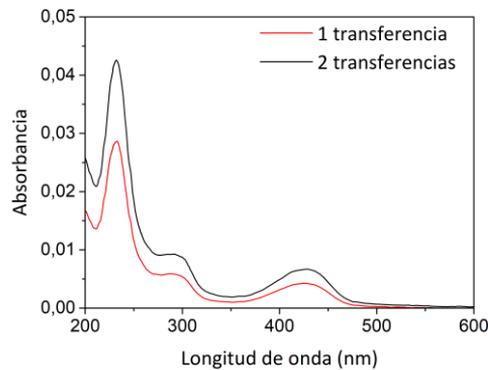


Figura IV-27: Espectros de absorción UV-Vis para una película LB de PIM-1 transferida sobre cuarzo a $7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ para la primera (—) y la segunda transferencia (—).

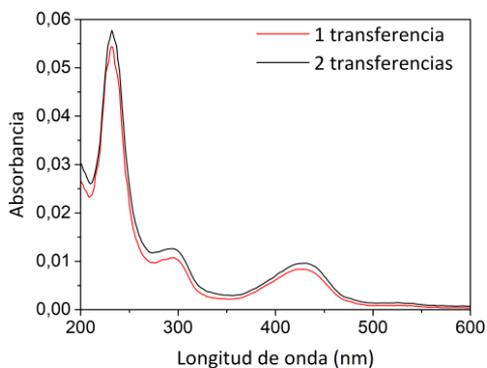


Figura IV-28: Espectros de absorción UV-Vis de una película LB de PIM-1 transferidas por la técnica LB sobre cuarzo a $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ para la primera (—) y la segunda transferencia (—).

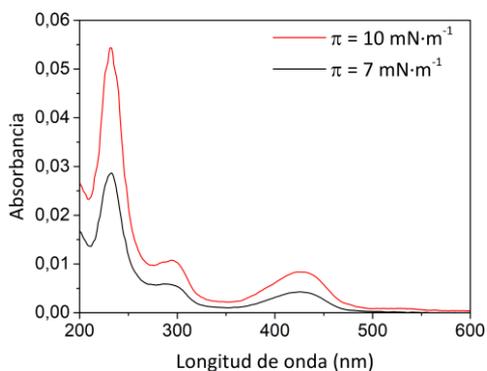


Figura IV-29: Comparativa entre los espectros UV-Vis de películas LB de PIM-1 transferidas a 7 (—) y $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (—).

IV.4.2.1.3. Películas LS

Se estudió la posible influencia en los resultados anteriormente mencionados del proceso de transferencia de las películas de Langmuir del PIM-1 sobre sustratos sólidos. Para ello, se decidió cambiar la técnica de deposición vertical (LB) por la de deposición horizontal (LS).

En la **Figura IV-30** y la **Figura IV-31** se muestran las imágenes de AFM para las películas LS de PIM-1 depositadas a 7 y 10 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, respectivamente, a efectos comparativos. En ellas se observa la formación de una película compacta y de baja rugosidad (RMS = 0,17 nm) en el caso de las películas transferidas a 10 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, mientras que las formadas a 7 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ poseen una gran cantidad de zonas sin recubrir. Estos resultados indicarían que la presión superficial de transferencia óptima para el PIM-1 es de 10 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

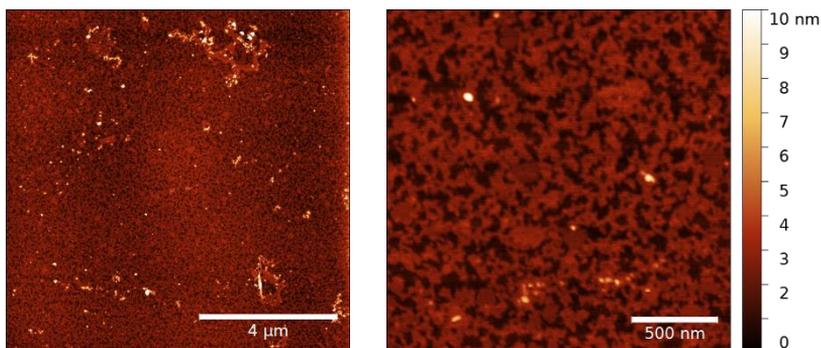


Figura IV-30: Imágenes de AFM para películas LS de PIM-1 depositadas sobre mica a 7 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

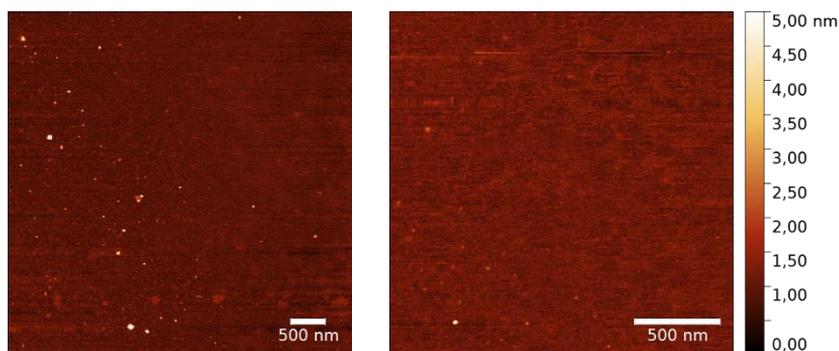


Figura IV-31: Imágenes de AFM para películas LS de PIM-1 depositadas sobre mica a 10 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

En este caso, para determinar el espesor de la película LS de PIM-1 transferida a $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ se recurrió al rascado de ésta usando la punta del AFM dada la ausencia de defectos en la película que permitiesen determinarlo como se ha hecho hasta ahora. Esta técnica consiste en arrastrar parte del material depositado con la punta del AFM hasta llegar al sustrato. De esta forma, trazando un perfil de alturas, se puede determinar el espesor de la película depositada.

En la **Figura IV-32** se muestra el resultado de este rascado. La altura de la película se determinó en aproximadamente $1,6 \text{ nm}$, sensiblemente inferior al que se obtiene de las películas LB (4 nm). Asimismo, se observa la formación de pequeños montículos de aproximadamente 1 nm de espesor sobre la primera capa. Todos estos resultados demuestran que el método de transferencia tiene una gran influencia en la organización de este polímero. Los resultados muestran que mediante la técnica LS se consiguen películas más compactas, homogéneas y delgadas que mediante la técnica LB.

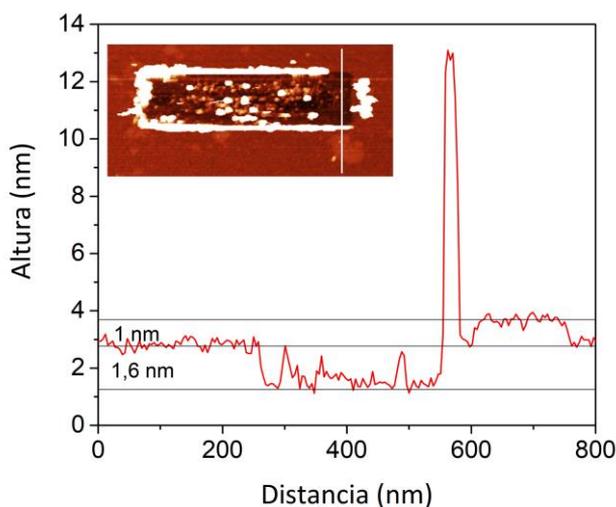


Figura IV-32: Perfil de alturas obtenido del rascado sobre una película LS de PIM-1 transferida a $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ e imagen de dicho rascado con la sección indicada en blanco.

Se compara la posición de las bandas de absorción en los espectros UV-Vis de las películas LB, LS y la disolución en cloroformo para comprobar si los agregados de tipo H siguen presentes en las películas LS (**Figura IV-33**). Se obtiene que el desplazamiento observado para las películas LB en la banda de absorción centrada a 440 nm se mantiene para las películas LS, confirmando la presencia de dichos agregados.

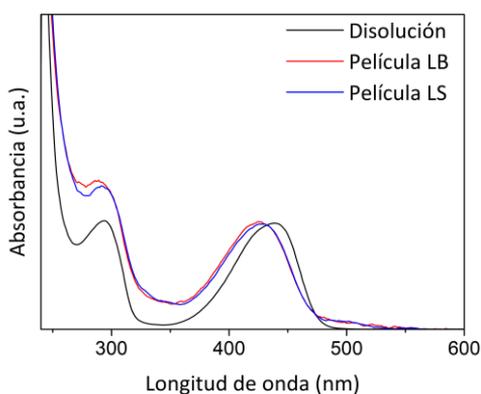


Figura IV-33: Comparativa entre los espectros de absorción UV-Vis de películas LB (—) y LS (—) de PIM-1 transferidas a $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ con el de la disolución del mismo en cloroformo a $4\cdot 10^{-5} \text{ M}$ (—).

La diferencia en el espesor entre las películas LB y LS podría ser debido a varios factores. Uno de ellos podría residir en la propia naturaleza de la técnica LS. Si el PIM-1 se organiza de manera apilada en la interfase aire-agua, es posible que mediante el procedimiento de transferencia horizontal solo se adhiera parte de la película de Langmuir sobre el sustrato sólido. Para descartar esta posibilidad, se realizó el procedimiento de transferencia horizontal con el sustrato inicialmente sumergido en la subfase, extrayéndolo de la misma una vez alcanzada la presión de transferencia (en este caso a $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) a una velocidad controlada ($1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$).

A esta variante de la técnica LS se la conoce como LS inversa (o LSi), y asegura que la práctica totalidad del material presente sobre la subfase acuosa se transfiere al sustrato. Los espectros UV-Vis obtenidos de películas LS y LSi depositados sobre cuarzo de PIM-1 (**Figura IV-34**) presentan una intensidad similar en sus bandas de absorción, excepto en el caso de la banda situada a 230 nm, cuya intensidad es ligeramente superior en la LSi, probablemente debido a algún efecto de reorganización. En principio, estos resultados apuntarían a que la cantidad de material depositado en ambas películas es similar.

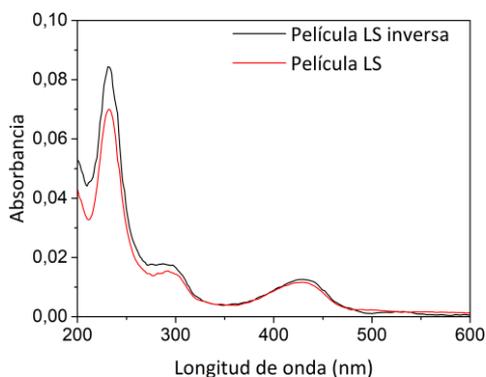


Figura IV-34: Comparativa entre los espectros de absorción de películas LS (—) y LSi (—) de PIM-1 transferidas a $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Otra explicación para la diferencia de espesor observada anteriormente radica en la disposición de las unidades repetitivas del polímero al transferirlo por una técnica o por otra. Esto afectaría a la orientación de los grupos cromóforos en las películas formadas, lo que tendría un efecto en la intensidad de las bandas de absorción de los espectros UV-Vis de las mismas, ya que esta se maximiza cuando el cromóforo se sitúa en posición perpendicular al haz de luz. En la **Figura IV-35**, se muestra una comparación de los espectros de absorción para una película LB y una película LS de PIM-1 transferidas a $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. La intensidad de las bandas de absorción para la

película LS es ligeramente superior a la de las LB, lo que podría indicar que los grupos cromóforos tienen una mayor inclinación en las películas LB que en la LS. Dicha inclinación minimizaría la intensidad de absorción de la luz. Esto es consistente con una mayor inclinación de las unidades repetitivas en las películas LB y, en consecuencia, un mayor espesor de las mismas en comparación con las LS.

Como se observará en un apartado posterior, el efecto descrito anteriormente también se aprecia para el PIM-EA-TB(H₂): el espesor de las películas LB prácticamente duplica al de las LS, pero la intensidad de las bandas de absorción es mayor en el caso de las LS. En el caso del PIM-EA-TB(H₂), la diferencia de absorbancia entre las películas LB y LS es sustancialmente mayor que para el PIM-1, probablemente debido a que este último forma películas LB mucho más desordenadas, lo que provoca que los cromóforos se organicen con un mayor grado de aleatoriedad.

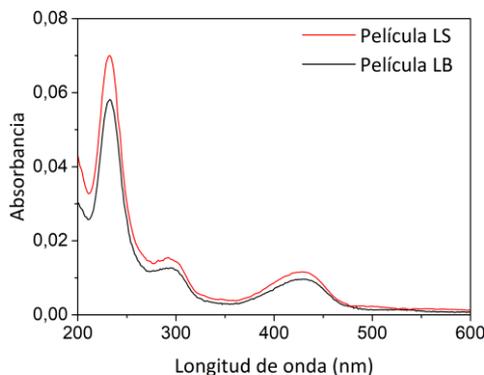


Figura IV-35: Comparativa entre los espectros de absorción UV-Vis de películas LB (—) y LS (—) de PIM-1 transferidas a $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

En la **Figura IV-36** se muestran los espectros de absorción de multicapas de películas LS del PIM-1. A diferencia de lo observado para las películas LB, la intensidad de las bandas de absorción prácticamente se duplica al realizar una segunda transferencia

de material por la técnica LS. Gracias a la homogeneidad y la baja rugosidad de estas películas, es posible incorporar una segunda e incluso una tercera película LS de PIM-1 con una densidad de material similar a la de la primera capa. Esto queda demostrado por el ajuste lineal de la absorbancia con el número de capas para la banda situada a 230 nm (**Figura IV-37**).

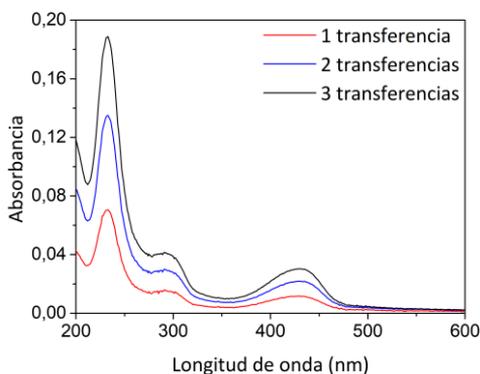


Figura IV-36: Espectros UV-Vis obtenidos para la deposición de varias transferencias de PIM-1 por la técnica LS a $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

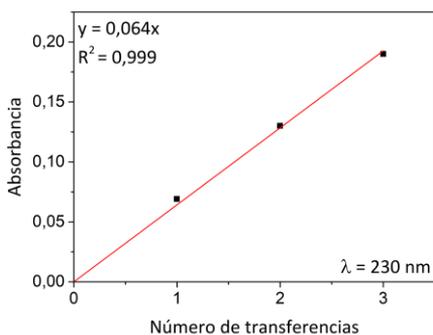


Figura IV-37: Ajuste lineal de la absorbancia de películas LS de PIM-1 frente al número de transferencias realizadas.

IV.4.2.2. PIM-EA-TB(H₂)

El PIM-EA-TB(H₂) es una versión modificada del PIM-EA-TB(Me), reportado por primera vez por Carta y col. en el año 2013.²⁵ Este polímero ha sido preparado específicamente para el proyecto europeo M⁴CO₂ por el grupo del Profesor Neil B. McKeown de la Universidad de Edimburgo.

Si se comparan los espectros UV-Vis obtenidos para disoluciones 4·10⁻⁵ M en cloroformo del PIM-1 y PIM-EA-TB(H₂) (**Figura IV-38**), se observa la presencia de una banda de absorción centrada a unos 290 nm para ambos polímeros. Esta banda tiene una intensidad parecida en ambos espectros. Sin embargo, la banda de absorción del PIM-1 centrada a 440 nm (debida a transiciones n → π* en los grupos dibenzodioxano del PIM-1) desaparece en el PIM-EA-TB(H₂). También aparece un pequeño hombro a λ = 260 nm, que podría deberse al efecto del par de electrones libre del N en las transiciones π → π* de los anillos aromáticos.

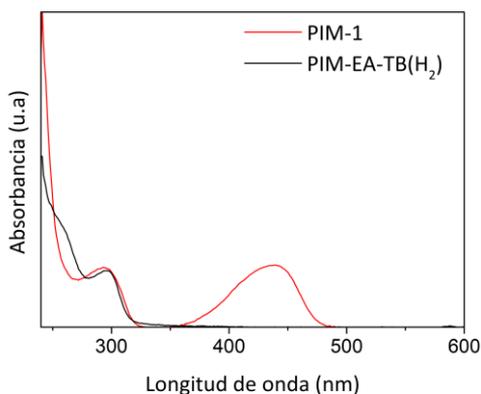


Figura IV-38: Comparación de los espectros de absorción UV-Vis para disoluciones en cloroformo de PIM-1 y PIM-EA-TB(H₂).

IV.4.2.2.1. Películas de Langmuir

En la **Figura IV-39** se representa la absorbancia de la banda de absorción centrada a 297 nm frente a distintas concentraciones de disoluciones de PIM-EA-TB(H₂) en cloroformo (en el rango de $2,2 \cdot 10^{-5}$ M a $2,2 \cdot 10^{-4}$ M). El ajuste lineal de estos datos verifica el cumplimiento de la ley de Beer-Lambert y, en consecuencia, la ausencia de agregados 3D en dichas disoluciones. Como en los casos anteriores, se emplearán disoluciones $4 \cdot 10^{-5}$ M en cloroformo de este polímero para la obtención de los resultados que se detallan a continuación.

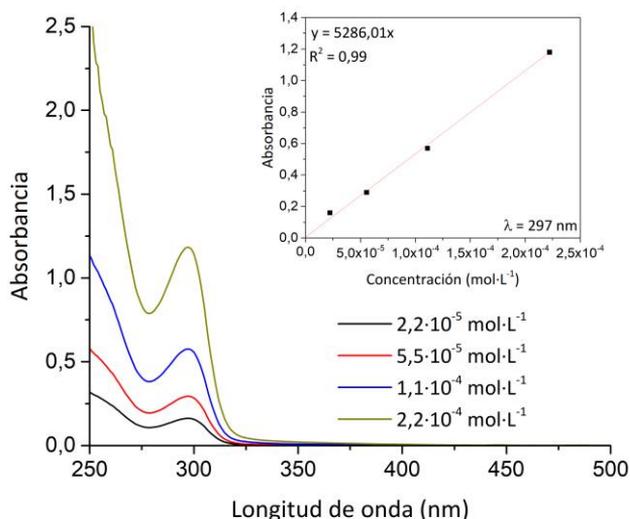


Figura IV-39: Espectro UV-Vis del PIM-EA-TB(H₂) en disoluciones de cloroformo y ajuste lineal de la absorbancia de la banda con máximo a 297 nm frente a la concentración.

En la **Figura IV-40** se muestran las isoterms de π -A y ΔV -A obtenidas en el proceso de formación de la película de Langmuir del polímero PIM-EA-TB(H₂). En ambas isoterms se aprecian los mismos cambios de fase. La presión superficial se mantiene constante a $0 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ hasta que se alcanza un área por unidad repetitiva de

aproximadamente $0,75 \text{ nm}^2 \cdot \text{monómero}^{-1}$. El potencial superficial, por su parte, se mantiene en valores aproximados de 75 mV, experimentando fluctuaciones debidas probablemente a dominios que se interponen en el detector. Entre $0,75$ y $0,5 \text{ nm}^2 \cdot \text{monómero}^{-1}$, la presión superficial comienza a incrementarse de manera constante hasta un valor de $2,5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. Mientras tanto, el potencial superficial se incrementa en este rango de áreas hasta llegar a 400 mV. Al reducir el área por monómero hasta $0,25 \text{ nm}^2 \cdot \text{monómero}^{-1}$, la presión superficial crece hasta los $40 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, mientras que el potencial superficial modera su incremento hasta los aproximadamente 550 mV. Estos cambios en el comportamiento de las isothermas se asocian con la formación de una fase compacta de la película de Langmuir.

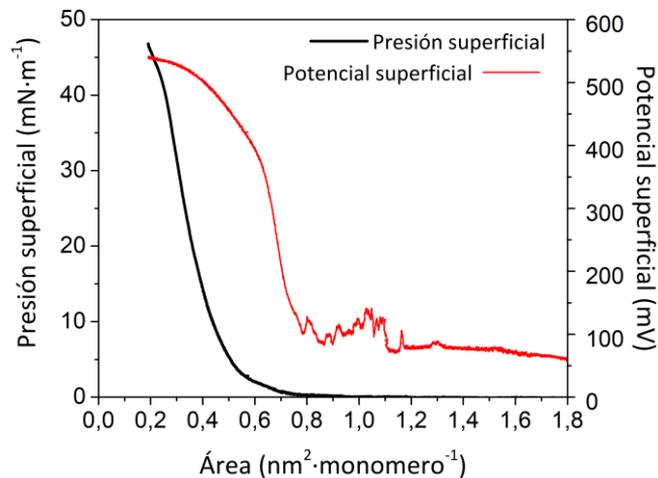


Figura IV-40: Isothermas π -A y ΔV -A durante la formación de películas de Langmuir de PIM-EA-TB(H₂).

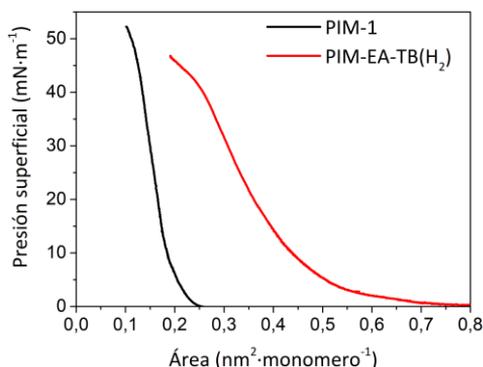


Figura IV-41: Comparativa entre las isotermas π -A obtenidas para el PIM-1 (—) y el PIM-EA-TB(H_2) (—).

Si se comparan las isotermas de π -A obtenidas para los polímeros PIM-1 y PIM-EA-TB(H_2) (**Figura IV-41**), se puede observar que el comportamiento de ambos materiales en la interfase aire-agua es bastante distinto. Por una parte, las isotermas del PIM-1 despegan a áreas por unidad repetitiva muy inferiores a las del PIM-EA-TB(H_2), lo que sugeriría que este último forma películas de Langmuir con menor agregación que en el caso del PIM-1. Por otra parte, la pendiente con la que aumenta la presión superficial para el PIM-1 es mayor que la del PIM-EA-TB(H_2). Una mayor pendiente en la isoterma π -A suele estar relacionada con la formación de una película más rígida.⁴¹

En cuanto a las isotermas ΔV -A (**Figura IV-42**), llama la atención la diferencia en el valor de esta propiedad para ambos polímeros, ya que en el caso del PIM-1 se alcanzan valores cercanos a los 200 mV mientras que para el PIM-EA-TB(H_2), su valor alcanza los 550 mV. Como ya se ha discutido anteriormente, el PIM-1 forma agregados en la interfase aire-agua, mientras que el PIM-EA-TB(H_2), de acuerdo a las imágenes de BAM que se muestran a continuación y al área de despegue de las isotermas, parece formar películas de Langmuir más delgadas y homogéneas. Esto parece tener un efecto en la orientación del momento dipolar de las moléculas de

agua en la interfase. En el caso del PIM-1, el grado de organización de los dipolos sería menor debido a la agregación de la película. Sin embargo, el PIM-EA-TB(H₂) formaría una película de Langmuir más ordenada que induciría un cambio de orientación más uniforme en los momentos dipolares de las moléculas de la subfase.

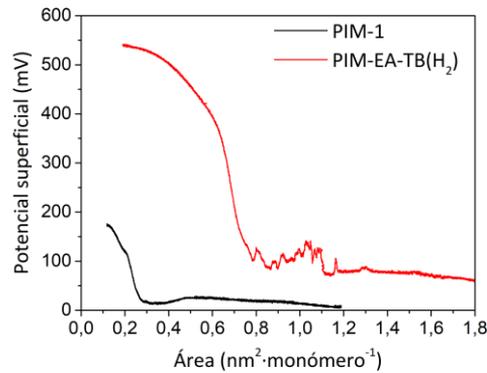


Figura IV-42: Comparativa entre las isotermas ΔV -A obtenidas para el PIM-1 (—) y el PIM-EA-TB(H₂) (—).

Se tomaron imágenes de BAM a varias presiones superficiales durante la formación de la película de Langmuir del PIM-EA-TB(H₂) (**Figura IV-43**). A diferencia del caso del PIM-1, donde el aumento del brillo en las imágenes de BAM indicaba la formación de una película con mayor espesor y presencia de agregados, en el caso del PIM-EA-TB(H₂), dicha película parece ser mucho más delgada y homogénea. Se aprecia un aumento del brillo de las imágenes a partir de 10 mN·m⁻¹, reflejando la formación de una película más compacta y de mayor espesor. Dicho aumento se hace más significativo al ir incrementando la presión superficial.

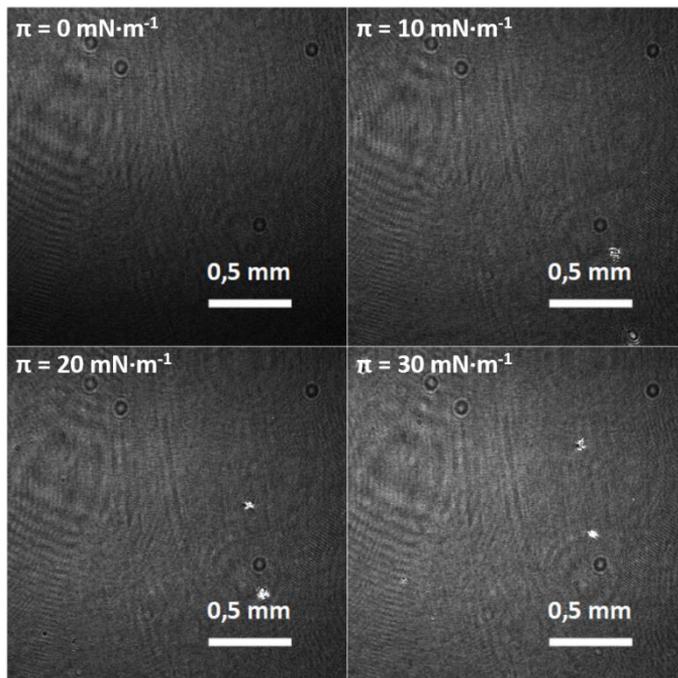


Figura IV-43: Imágenes de BAM de una película de Langmuir de PIM-EA-TB(H₂) tomadas a varias presiones superficiales.

IV.4.2.2.2. Películas LB

Como se ha comentado anteriormente, las imágenes de BAM sugieren una mayor compactación de la película de Langmuir a partir de $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Partiendo de esa base, se realizaron transferencias por la técnica LB a varias presiones superficiales superiores a la indicada anteriormente.

En la **Figura IV-44** se muestran imágenes de AFM de sustratos de mica recubiertos por películas LB de PIM-EA-TB(H₂) a 20 y $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. En ellas se puede observar que a $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ la película LB deja todavía zonas de sustrato sin recubrir. Sin embargo, a $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ la monocapa se observa más continua y con baja rugosidad (RMS = $0,38 \text{ nm}$). Cabe destacar que en las películas LB de este polímero no se

observan zonas de grandes colapsos, como si se apreciaban en las películas LB del PIM-1.

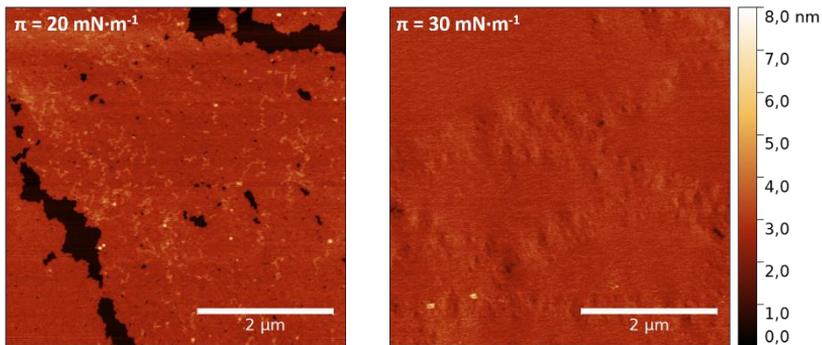


Figura IV-44: Imágenes de AFM registradas para películas LB de PIM-EA-TB(H₂) depositadas sobre mica a 20 y 30 mN·m⁻¹.

Si se toma como referencia una imagen de AFM de una película LB de PIM-EA-TB(H₂) transferida sobre mica a 30 mN·m⁻¹, se puede realizar un cálculo del espesor de la monocapa mediante perfiles de alturas que incluyan zonas del sustrato recubiertas por el polímero y sin recubrir (**Figura IV-45**). De esta forma, se estima que el espesor de la película LB es algo superior a 2 nm, aproximadamente la mitad que una película LB del PIM-1.

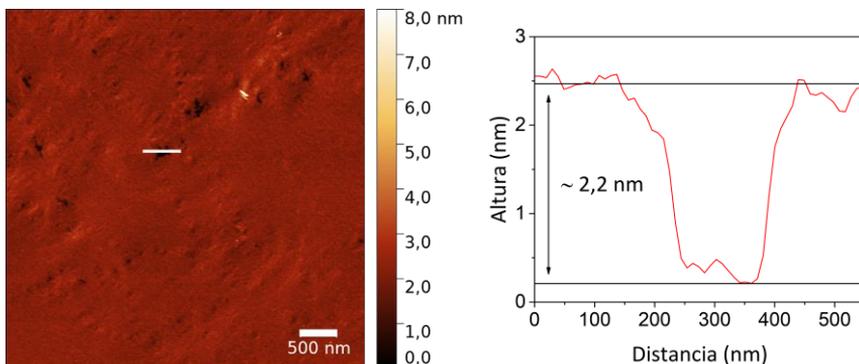


Figura IV-45: Imagen de AFM (izquierda) y perfil de alturas (derecha) empleados para determinar el espesor de una película LB de PIM-EA-TB(H₂).

En cuanto a los espectros UV-Vis de las películas LB del PIM-EA-TB(H₂) transferidas a 30 mN·m⁻¹ (**Figura IV-46**), se aprecian las mismas bandas de absorción que las descritas para las disoluciones de este polímero, con el añadido de una banda con máximo a 215 nm (observable gracias a la ausencia de cloroformo) debida a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los anillos aromáticos. A diferencia del caso del PIM-1, dichos espectros revelan un aumento en la intensidad de las bandas de absorción al depositar una segunda capa de polímero. Dicho incremento se produce incluso al realizar un tercer ciclo de transferencia. Esto da una idea del aumento de la homogeneidad de las películas LB de PIM-EA-TB(H₂) con respecto a las del PIM-1, las cuales contienen una concentración de defectos excesiva para la deposición de multicapas. No se aprecian cambios significativos en la posición de las bandas de absorción ni al aumentar el número de capas ni con respecto a la disolución (**Figura IV-47**), lo que descarta la formación de agregados bidimensionales del material.

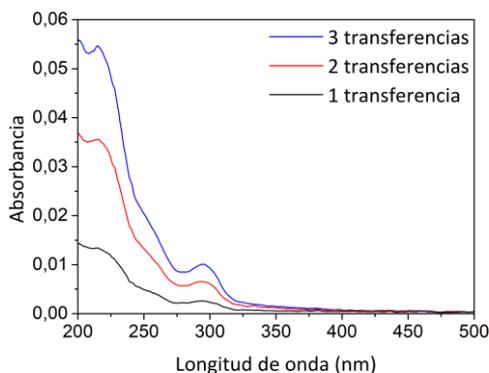


Figura IV-46: Espectros UV-Vis obtenidos para varias transferencias de PIM-EA-TB(H₂) mediante el método LB a 30 mN·m⁻¹.

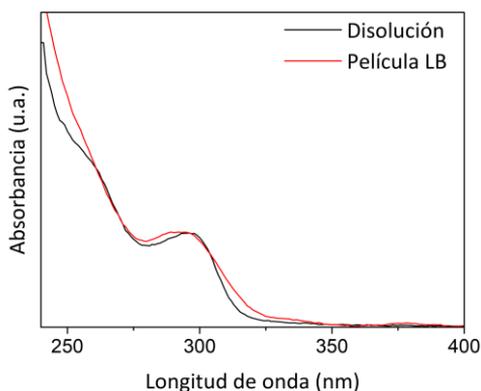


Figura IV-47: Comparación entre el espectro de absorción de una película LB de PIM-EA-TB(H₂) (—) con el de una disolución $4 \cdot 10^{-5}$ M en cloroformo (—).

IV.4.2.2.3. Modificación del pH de la subfase

Se realizaron estudios complementarios con el PIM-EA-TB(H₂) para observar la influencia de la protonación de los grupos amino presentes en la base de Tröger en la formación de la película de Langmuir. Para el polímero PIM-EA-TB(Me) se ha reportado que la protonación de sus grupos amino es de gran interés para las potenciales aplicaciones de este material en campos como la preparación de electrodos modificados o la desalinización de agua.^{27,28,42-44}

Como se ha descrito anteriormente, uno de los grupos funcionales que conforman la unidad repetitiva del PIM-EA-TB(H₂) es la base de Tröger, la cual consiste en una amina bicíclica puenteada. El par de electrones libres presentes en el átomo de N lo hacen susceptible de ser protonado al acidificarse el pH del medio (**Figura IV-48**). Se espera que la protonación conlleve la repulsión entre sí de los monómeros cargados positivamente, dando lugar a una estructura más expandida en la que las unidades repetitivas ocupen un área mayor que cuando se utiliza como subfase agua pura, pH = 7.

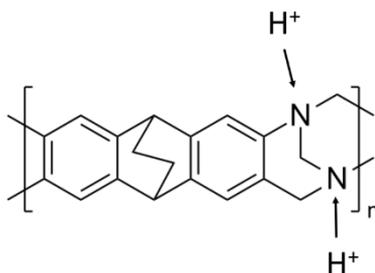


Figura IV-48: Esquema del proceso de protonación de los N presentes en la TB del PIM-EA-TB(H₂) al modificar el pH de la subfase acuosa.

Para caracterizar este efecto, se prepararon películas de Langmuir del PIM-EA-TB(H₂) utilizando una subfase de agua desionizada modificada con el volumen apropiado de HCl. De esta forma, se ajustó el pH de la subfase a un valor de 2.

En la **Figura IV-49** se muestran las isothermas de π -A obtenidas para la formación de películas de Langmuir del PIM-EA-TB(H₂) con la subfase a pH = 2 y a pH = 7 (solo agua desionizada). Como se puede observar, la acidificación de la subfase tiene un efecto de expansión en la isoterma de π -A, el cual puede ser explicado, como se ha indicado anteriormente, por las repulsiones electrostáticas existentes entre especies positivamente cargadas en la unidad repetitiva del polímero.

El comportamiento de las isothermas ΔV -A (**Figura IV-50**) también difiere según el pH de la subfase. A grandes áreas por monómero (mayores que 1,2 nm²·monomero⁻¹), ΔV es negativo cuando el pH de la subfase es ácido. Al ir reduciendo el espacio disponible por unidad repetitiva, esta propiedad se va incrementando gradualmente hasta llegar a un valor de unos 650 mV a 0,3 nm²·monomero⁻¹ (frente a los 520 mV que alcanza a esa área con la subfase de agua pura). En la región de áreas que va entre 0,7 y 0,3 nm²·monomero⁻¹, se observan cambios de fase a pH = 2 que no se evidenciaban a pH = 7, sugiriendo que la presencia de especies cargadas induce cambios en la estructura de la película de Langmuir.

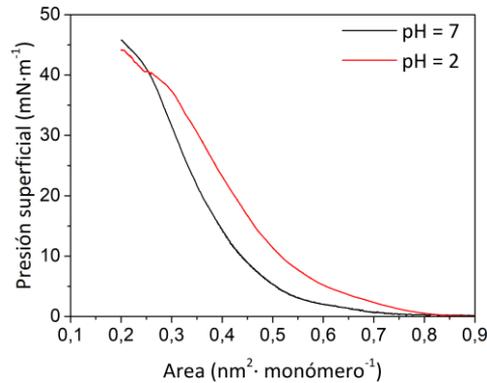


Figura IV-49: Comparativa entre las isotermas π -A del PIM-EA-TB(H₂) usando un pH de 2 (—) o 7 (—) en la subfase.

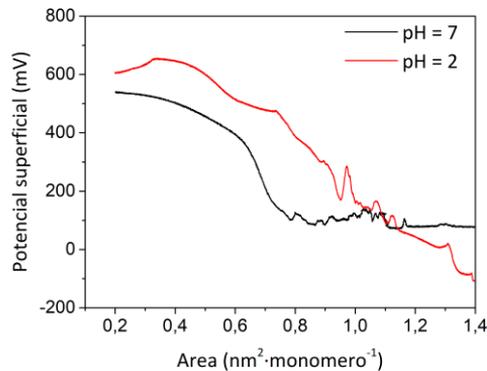


Figura IV-50: Comparativa entre las isotermas ΔV -A del PIM-EA-TB(H₂) usando un pH de 2 (—) o 7 (—) en la subfase.

Estos experimentos confirman el efecto de protonación de los átomos de N presentes en el grupo TB del polímero PIM-EA-TB(H₂). Estos resultados sientan la base para la aplicación de este material en campos como la electroquímica. Por ejemplo, en un trabajo llevado a cabo en nuestro grupo, se estudió la deposición de este polímero por la técnica de Langmuir-Blodgett sobre electrodos de carbono cristalino. Estos se

protonaban posteriormente a pH ácido para incrementar la retención de especies inorgánicas como los aniones fosfato.⁴⁵ En el caso que nos ocupa en este trabajo (preparación de películas finas para separación de gases), encontramos que las películas preparadas usando simplemente agua Milli-Q como subfase son lo suficientemente compactas (como se verá más adelante), por lo que no es necesario protonar los N presentes para conseguir películas más homogéneas.

IV.4.2.2.4. Películas LS

Al igual que se hizo con el PIM-1, se estudió la influencia del método de deposición en la estructura de las películas del PIM-EA-TB(H₂) una vez transferidas sobre sustratos sólidos.

La **Figura IV-51** muestra imágenes de AFM de películas LS del PIM-EA-TB(H₂) depositado sobre mica transferidas a 30 mN·m⁻¹ (presión superficial de transferencia óptima para la preparación de películas LB). Dichas imágenes muestran que el sustrato queda recubierto en su gran mayoría por una película con una escasa cantidad de defectos y baja rugosidad (RMS = 1,06 nm).

Las imágenes anteriores muestran que la morfología de las películas LS es similar a la de las películas LB. Sin embargo, al medir el perfil de alturas de la monocapa con respecto a una zona de sustrato sin recubrir (**Figura IV-52**), el espesor de las películas LS se ve reducido, aproximadamente, a 1 nm, lo cual es inferior al determinado para las películas LB del mismo material (2 nm aproximadamente). Dicha tendencia es similar a la observada para el PIM-1, pero algo menos marcada. Los espectros UV-Vis de las películas LS y LSi depositadas sobre cuarzo (**Figura IV-53**) son, como en el caso del PIM-1, similares en intensidad, lo que indica que en ambos casos el material depositado es similar.

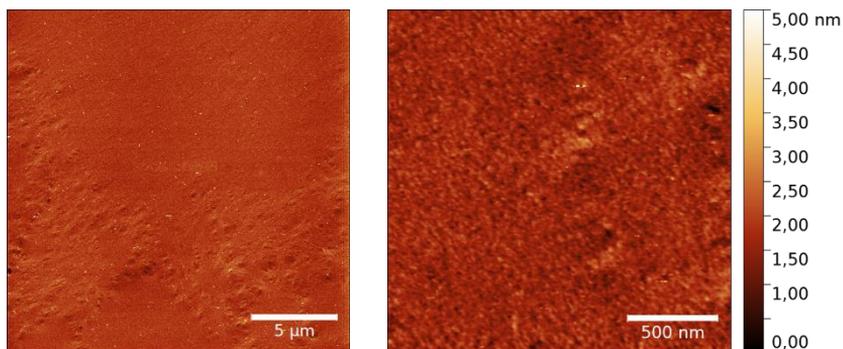


Figura IV-51: Imágenes de AFM para películas LS de PIM-EA-TB(H₂) depositadas sobre mica a 30 mN·m⁻¹.

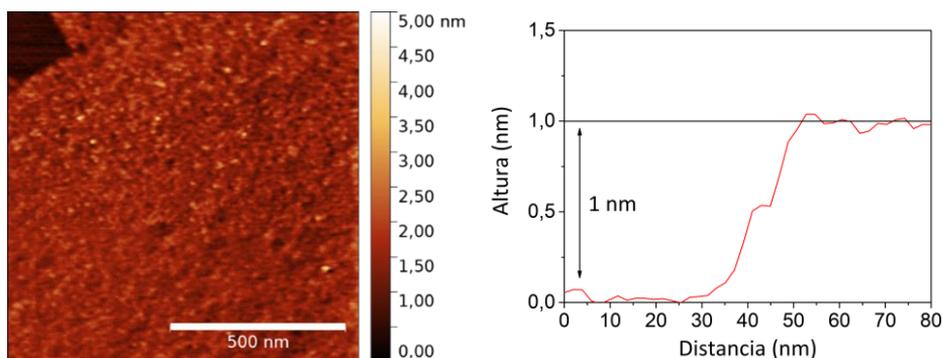


Figura IV-52: Imagen de AFM (izquierda) y perfil de alturas (derecha) empleados para determinar el espesor de una película LS de PIM-EA-TB(H₂).

Otra manera de analizar las diferencias en las películas obtenidas es comparar los espectros de absorción UV-Vis de películas LS y películas LB transferidas sobre cuarzo (**Figura IV-54**). Al igual que en el caso del PIM-1, las películas LS del PIM-EA-TB(H₂) presentan bandas de absorción más intensas que las LB. La causa de la diferencia en la absorbancia de dichas películas apunta a una distinta orientación de los grupos cromóforos en las mismas, como ya se discutió previamente en el caso del PIM-1.

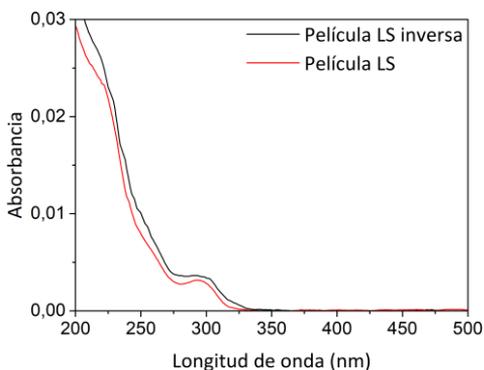


Figura IV-53: Comparativa entre los espectros de absorción de películas LS (—) y LSi (—) de PIM-EA-TB(H₂) transferidas a 30 mN·m⁻¹.

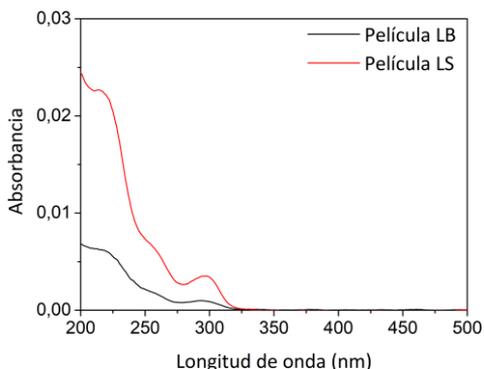


Figura IV-54: Comparativa entre los espectros de absorción UV-Vis de películas LB (—) y LS (—) de PIM-EA-TB(H₂) transferidas sobre cuarzo.

Se estudió la deposición de multicapas del PIM-EA-TB(H₂) sobre sustratos de cuarzo (hasta 30 capas) como paso previo para la preparación de películas LS sobre membranas ultrapermeables para estudiar sus propiedades de separación de gases (Sección IV.4.3). Los espectros presentes en la **Figura IV-55** muestran un incremento continuo y sostenido de la intensidad de las bandas de absorción, que se corresponde con un aumento en la cantidad de material depositado, sin que la posición de las mismas se vea afectada. El ajuste lineal de la absorbancia de la banda a 215 nm con

el número de capas depositadas (**Figura IV-56**) demuestra que en cada uno de los ciclos de deposición se transfiere aproximadamente la misma cantidad de material.

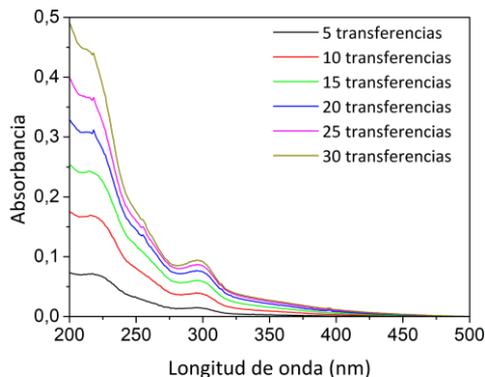


Figura IV-55: Espectros de absorción para distintas transferencias de PIM-EA-TB(H₂) mediante la técnica LS sobre cuarzo.

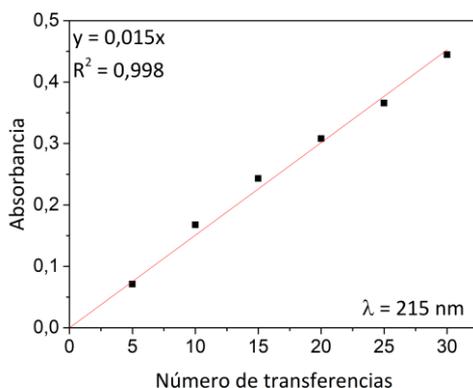


Figura IV-56: Absorbancia frente al número de transferencias realizadas para una película LS de PIM-EA-TB(H₂) y ajuste lineal de los datos experimentales.

IV.5. APLICACIONES EN SEPARACIÓN DE GASES

En este apartado se estudian las aplicaciones de las películas ultrafinas de los polímeros Matrimida® 5218 y PIM-EA-TB(H₂) depositadas sobre soportes ultrapermeables de poli(1-trimetilsilil-1-propileno) para separación de gases. Por una parte, se elige la poliimida Matrimida® dado que se ha demostrado que es capaz de formar películas con un espesor controlado, además las propiedades de separación de gases de la poliimida 6FDA-DAM son objeto de estudio en otro trabajo de investigación llevado a cabo en nuestro grupo, lo que permitirá realizar una comparativa entre ambas.⁴⁶ Mientras que, de los dos PIM analizados, se ha elegido el PIM-EA-TB(H₂) para realizar este estudio debido a que es capaz de formar películas homogéneas, con ausencia de agregación y con un control preciso del espesor requerido.

El objetivo de este trabajo, es el de obtener membranas lo más delgadas posibles que alcancen altas eficiencias en la separación de gases. Con ello se conseguiría:

- Maximizar el flujo de gas a través de la membrana sin pérdidas de selectividad.⁴⁷
- Reducir la cantidad de material necesario para construir membranas altamente selectivas, lo cual supondría una reducción en el coste de las mismas. Este objetivo es especialmente relevante en campos como la captura de carbono a gran escala, donde el área de membrana requerido se eleva hasta varios km².⁷

IV.5.1. Preparación de soportes ultrapermeables (PTMSP)

Para estudiar las propiedades de separación de mezclas gaseosas de las películas ultrafinas de los polímeros anteriormente descritos, estas se depositaron sobre el polímero poli(1-trimetilsilil-1-propileno) (PTMSP). Se eligió este polímero por su carácter altamente permeable.⁴⁸ Además, estudios previos ya habían demostrado la idoneidad del PTMSP para la deposición de películas LB para separación de gases.^{47,49,50}

El polímero se encuentra disponible comercialmente. Para la preparación de membranas densas del mismo, se siguió el procedimiento que se detalla a continuación, el cual está basado en varios trabajos previos:^{47,51,52}

- El PTMSP es disuelto en tolueno hasta una concentración de aproximadamente el 1,85 % en masa del polímero en el disolvente.
- La mezcla es agitada hasta la completa disolución del polímero (unas 24 horas).
- La disolución se deposita sobre una placa de Petri.
- El disolvente se deja evaporar lentamente por un tiempo aproximado de 72 horas.
- Una vez la membrana densa está preparada, esta es separada de la placa de Petri utilizando agua Milli-Q.
- Se seca la membrana con papel de filtro durante 12 horas aplicando un peso encima para que esta quede completamente plana.
- Una vez seca, la membrana se sumerge en metanol hasta el momento de su uso (mínimo 24 horas). Este paso se aplica para eliminar los últimos restos que puedan quedar de tolueno y minimizar el efecto de envejecimiento que sufren estas membranas.
- Antes de su uso, la membrana se seca durante mínimo 12 horas con peso encima.

Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, se prepararon membranas densas de aproximadamente 80 μm de espesor.

Como parte de la caracterización de las membranas densas de PTMSP, se realizaron estudios de estabilidad térmica mediante análisis termogravimétrico (TGA) (**Figura IV-57**). La variación del porcentaje de masa de la membrana frente a la temperatura revela que el polímero es estable hasta una temperatura de aproximadamente 573 K, lo cual es consistente con otros estudios previamente publicados.⁵³ En la zona de bajas temperaturas, no se aprecia ninguna pérdida de

masa que pueda ser asociada con restos de disolvente sin eliminar, por lo que se considera que la membrana está activada y lista para su uso.

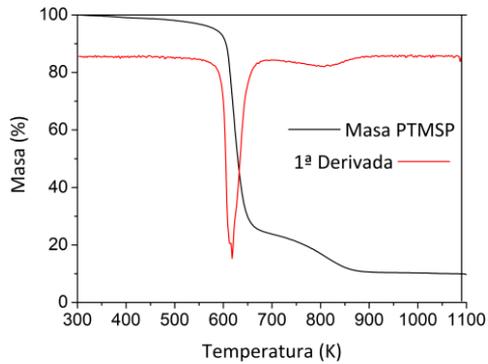


Figura IV-57: TGA de una membrana densa de PTMSP.

La **Figura IV-58** muestra imágenes de AFM de membranas densas de PTMSP. Este estudio revela una superficie plana y poco rugosa (siendo la rugosidad cuadrática media de 1,06 nm), lo cual hace estas membranas apropiadas para ser usadas como soportes de películas ultrafinas preparadas por la técnica LB o LS.

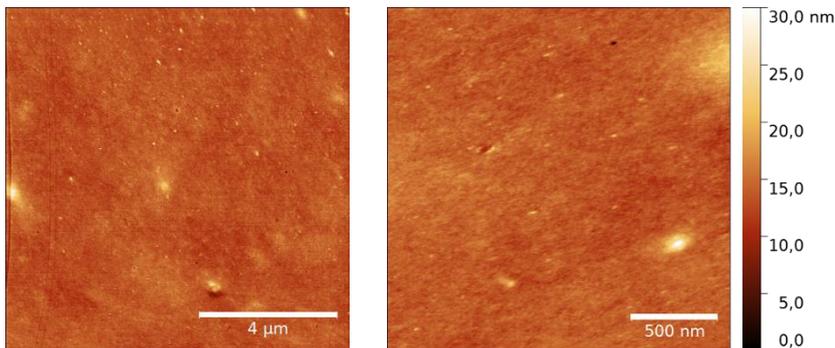


Figura IV-58: Imágenes de AFM de la superficie de una membrana densa de PTMSP.

IV.5.2. Matrimida® 5218

La poliimida Matrimida® ha demostrado tener capacidad para la formación de películas de Langmuir estables que pueden ser depositadas de forma continua y reproducible sobre sustratos sólidos por la técnica LS. Las membranas densas de Matrimida® muestran, de acuerdo con los valores reportados en la literatura, mayores valores de selectividad para mezclas de CO₂/N₂ en condiciones de post-combustión que otros polímeros como el PIM-EA-TB(H₂) (el cual se estudiará en la sección posterior). Sin embargo, los valores de permeación del CO₂ son menores en el caso de la poliimida.⁵⁴

Para caracterizar la deposición de las películas LS de Matrimida® sobre las membranas densas de PTMSP, se recurrió a la cuantificación de la composición elemental de la superficie de los sistemas PTMSP/Matrimida (se nombrará PTMSP/Matrimida_X, siendo X el número de transferencias realizadas, a las películas LS de Matrimida® soportadas sobre PTMSP) mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) (**Tabla IV-3**). A mayor número de capas depositadas, mayor es el porcentaje de N en la superficie del sistema (el N está presente únicamente en la unidad repetitiva de la poliimida) y menor es el porcentaje de Si en la misma (el Si proviene íntegramente de la membrana densa de PTMSP). Estos datos parecen revelar que la reproducibilidad de la deposición de las películas LS de Matrimida® que había sido demostrada para sustratos de cuarzo, se hace extensiva al uso de otros soportes como el PTMSP.

Tabla IV-3: Porcentajes atómicos superficiales de C, N y Si en diferentes membranas de PTMSP y PTMSP/Matrimida.

Membrana	% C	% N	% Si
PTMSP	88,25	-	11,74
PTMSP/Matrimida_1	89,17	1,24	9,60
PTMSP/ Matrimida_5	91,21	4,14	4,65
PTMSP/ Matrimida_10	93,32	4,72	1,96

Una vez demostrado que la poliiimida Matrimida® se deposita correctamente sobre sustratos de PTMSP, se obtuvieron imágenes de AFM de la superficie de sistemas PTMSP/Matrimida_1 (**Figura IV-59**). Dichas imágenes muestran una superficie homogénea y de baja rugosidad (RMS = 0,64 nm). La transferencia de una película LS de la poliiimida sobre una membrana densa de PTMSP rebaja la rugosidad de las mismas (**Tabla IV-4**), permitiendo e incluso facilitando la realización de subsiguientes transferencias.

Tabla IV-4: Valores de rugosidad cuadrática media (RMS) para membranas de PTMSP, PTMSP/Matrimida_1 y películas LS de Matrimida® depositadas sobre mica.

	PTMSP	Matrimida®	PTMSP/Matrimida_1
RMS (nm)	1,06	0,13	0,64

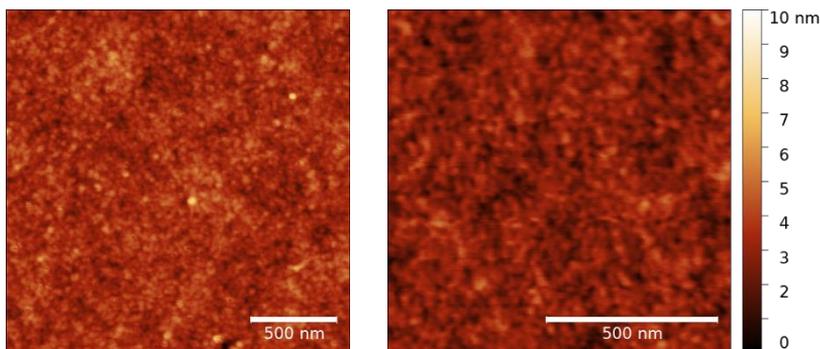


Figura IV-59: Imágenes de AFM de la superficie de una membrana densa de PTMSP/Matrimida_1.

Se estudiaron las propiedades de separación de mezclas de gases de CO_2/N_2 de membranas PTMSP/Matrimida hasta 30 capas (que es el número de transferencias máximo que se ha estudiado hasta donde la transferencia de múltiples capas es reproducible). Las condiciones de medida fueron las siguientes: temperatura de $35\text{ }^\circ\text{C}$, presión de la alimentación de 3 bar y composición de la mezcla gaseosa CO_2/N_2 90/10 en volumen. Estas medidas fueron realizadas en colaboración con el grupo de investigación CREG de la Universidad de Zaragoza. Los resultados se muestran en la **Tabla IV-5**.

Como puede observarse, la selectividad de la separación aumenta con el número de capas, mientras que la permeación disminuye. Estos resultados concuerdan con la formación de una capa selectiva de Matrimida[®] cada vez más espesa al realizar un mayor número de transferencias. Sin embargo, la selectividad alcanzada aún queda algo lejos de la que muestran membranas densas de este polímero.⁵⁴ Para tratar de mejorar estos valores, habría que estudiar el comportamiento de sistemas PTMSP/Matrimida con un mayor número de capas transferidas, estudio que se realizará en un futuro.

Tabla IV-5: Propiedades de separación de gases de membranas PTMSP/Matrimida (condiciones de medida: mezcla gaseosa CO₂/N₂ 90/10 en volumen, temperatura de 35 °C y presión de la alimentación de 3 bar). Los resultados se obtienen de la medida de, al menos, dos membranas.

Membrana	Permeación	Permeación	Selectividad
	CO ₂ (GPU)	N ₂ (GPU)	
PTMSP	371±3	85,1±2,1	4,4±0,1
PTMSP/Matrimida_10	169±14	18,1±4,5	9,5±1,6
PTMSP/Matrimida_20	119±6	9,5±0,4	12,6±1,2
PTMSP/Matrimida_30	114±16	8,1±0,3	14,1±1,6

IV.5.3. PIM-EA-TB(H₂)

Se ha demostrado que el PIM-EA-TB(H₂) es capaz de formar películas estables y homogéneas sobre la interfase aire-agua. Estas pueden ser transferidas sobre diferentes sustratos utilizando la técnica LS. Las películas resultantes tienen un espesor aproximado de 1 nm, pero dicho espesor puede ser incrementado mediante la repetición del procedimiento de transferencia (deposición de multicapas).

En esta sección, se estudian las propiedades de separación de mezclas gaseosas de sistemas de las membranas poliméricas compuestas PTMSP/PIM-EA-TB(H₂) (a partir de ahora, se les denominará PTMSP/PIM), donde la película de PIM es incorporada sobre la membrana densa de PTMSP por la técnica LS, hasta un máximo de 30 capas.

Como en el caso de los sistemas PTMSP/Matrimida®, se estudió la composición elemental de la superficie de los sistemas PTMSP/PIM mediante XPS. En la **Tabla IV-6** se muestra la composición superficial de membranas densas de PTMSP y de muestras de PTMSP al que se le ha transferido varias capas de PIM-EA-TB(H₂) por la técnica LS. Se puede observar como el porcentaje de nitrógeno (únicamente presente en la unidad repetitiva del PIM-EA-TB(H₂)) aumenta con el número de capas

depositadas. Sin embargo, el porcentaje de Si (que proviene del soporte) pasa de ser un 11,74% en la membrana de PTMSP puro a solamente un 1,58% en la muestra donde se han transferido 10 capas de PIM-EA-TB(H₂). Esta evolución confirma el crecimiento del espesor de la película de PIM-EA-TB(H₂) con cada ciclo de deposición.

Tabla IV-6: Porcentajes atómicos superficiales de C, N y Si en diferentes membranas de PTMSP y PTMSP/PIM.

Membrana	% C	% N	% Si
PTMSP	88,25	-	11,74
PTMSP/PIM_1	88,06	3,53	8,57
PTMSP/PIM_5	90,30	6,72	2,97
PTMSP/PIM_10	90,84	7,57	1,58

Se utilizó la caracterización mediante AFM para estudiar las muestras PTMSP/PIM (**Figura IV-60**). Comparando las rugosidades obtenidas para estas muestras con las de los soportes y el PIM depositado sobre mica (**Tabla IV-7**), se puede comprobar que la deposición de una película de PIM-EA-TB(H₂) no modifica significativamente la rugosidad del soporte (incluso se ve ligeramente reducida), lo que facilita la deposición de las siguientes películas sin que la calidad de la transferencia se vea alterada.

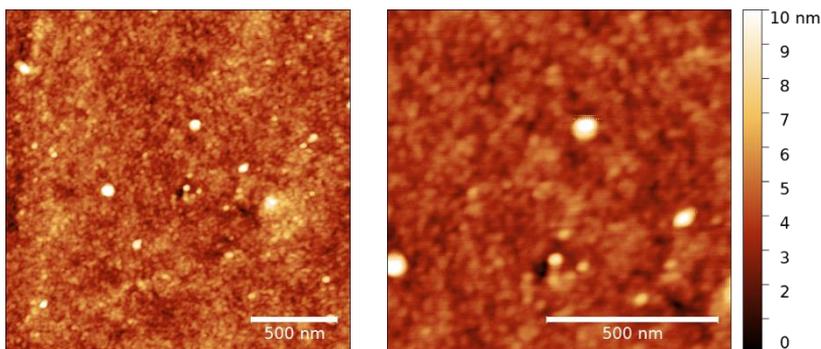


Figura IV-60: Imágenes de AFM de la superficie de una membrana densa de PTMSP/PIM_1.

Tabla IV-7: Valores de rugosidad cuadrática media (RMS) para membranas de PTMSP, PTMSP/PIM_1 y películas LS de PIM-EA-TB(H₂) depositadas sobre mica.

	PTMSP	PIM-EA-TB(H ₂)	PTMSP/PIM_1
RMS (nm)	1,06	0,30	0,88

Mediante microscopía electrónica de barrido, de una membrana de PTMSP/PIM de 30 capas, es posible la visualización de la capa selectiva depositada. También se estudió la composición elemental tanto del soporte como de la película LS mediante FIB-SEM (Focused Ion Beam) y EDX (Energy Dispersive X-ray o dispersión de energía de rayos X) (**Figura IV-61**). La técnica FIB-SEM permite el corte de la membrana con resolución nanométrica (hasta 5 nm) mediante el bombardeo con iones Ga⁺ en un área seleccionada. Mediante EDX, es posible realizar un mapeo de los átomos de N (principalmente en la capa superior de PIM-EA-TB(H₂)) y de Si (localizados en su mayor parte en el soporte de PTMSP).

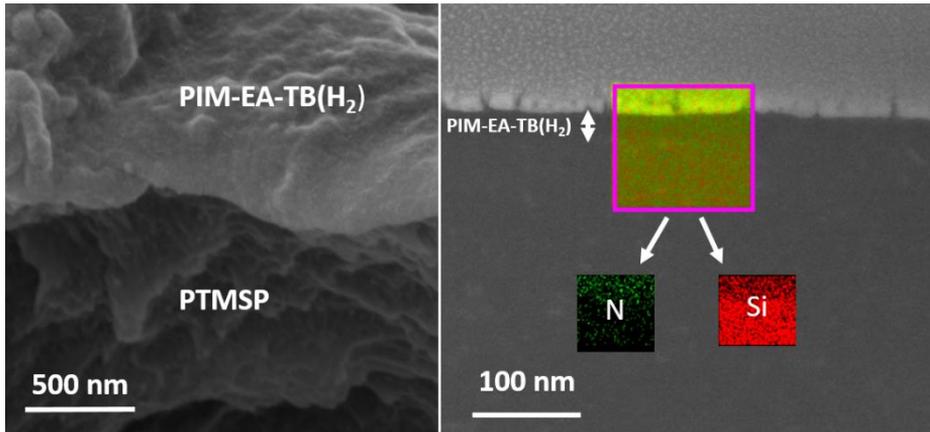


Figura IV-61: Imagen de SEM (izquierda) e imagen FIB-SEM con mapeo por EDX (N en verde y Si en rojo) (derecha) de la superficie de una membrana PTMSP/PIM (30 capas).

Se pudo obtener una lamela de una membrana de PTMSP/PIM (30 capas) para la observación de la superficie de la misma. La lamela obtenida se observó haciendo uso de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) (**Figura IV-62**). De esta forma se obtiene una imagen directa de la interfase PTMSP/PIM₃₀, que confirma que la película depositada tiene el espesor esperado (unos 30 nm). Estos experimentos fueron realizados por la Dra. Beatriz Zornoza, del grupo de investigación CREG de la Universidad de Zaragoza.

Una vez demostrada la presencia de la película de PIM-EA-TB(H₂) sobre la membrana densa de PTMSP, se comprobó su potencial para la separación de mezclas gaseosas de CO₂/N₂. Dichas condiciones son las siguientes: temperatura de 35 °C, presión de la alimentación de 1-3 bar y composición de la mezcla gaseosa CO₂/N₂ 90/10 en volumen. Como en el caso de las membranas PTMSP/Matrimida, estas medidas fueron realizadas en colaboración con el grupo de investigación CREG de la Universidad de Zaragoza. Los resultados se muestran en la **Tabla IV-8**.

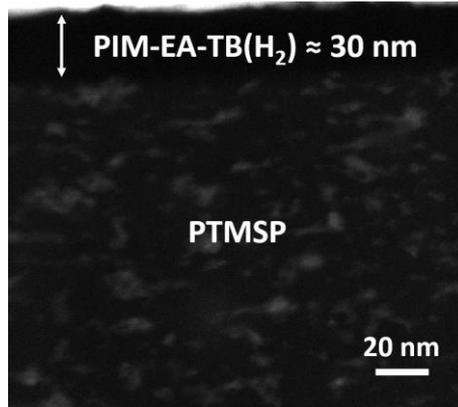


Figura IV-62: Imagen de TEM obtenida de una lamela extraída de una membrana de PTMSP/PIM (30 capas).

En la **Figura IV-63** se muestra la evolución en las medidas de permeación y selectividad de membranas de PTMSP/PIM (de 0 a 30 capas) con una presión de alimentación de 3 bares. El sucesivo aumento del espesor de la capa selectiva de PIM-EA-TB(H₂) conlleva un incremento de la selectividad y una disminución de la permeación de CO₂. Con una presión de alimentación de 3 bares, los valores de selectividad obtenidos para la membrana de PTMSP/PIM con 30 capas son similares a los obtenidos para la membrana densa de PIM-EA-TB(H₂) (13,5 y 15,4 respectivamente). Sin embargo, la permeación se hace casi 7 veces mayor en el caso de las membranas de PTMSP/PIM; 114 GPU para el sistema PTMSP/PIM frente a 18 GPU para la membrana densa de PIM-EA-TB(H₂). Al representar la permeación de CO₂ y la selectividad de los sistemas PTMSP/PIM frente al número de capas y al ajustar matemáticamente dichos datos (**Figura IV-64**), se observa como con las membranas de PTMSP/PIM₃₀ se maximiza la selectividad con una mínima penalización en la permeación.

Tabla IV-8: Propiedades de separación de gases de membranas PTMSP/PIM (condiciones de medida: mezcla gaseosa CO₂/N₂ 90/10 en volumen, temperatura de 35 °C y presión de la alimentación de 1-3 bar). Los resultados se obtienen de la medida de al menos dos membranas.

Presión de alimentación (bar)	Membrana	Permeación CO ₂ (GPU)	Permeación N ₂ (GPU)	Selectividad CO ₂ /N ₂
1	PTMSP	425	101	4,2
	PTMSP/PIM_5	321±11	64,5±4,4	5,0±0,2
	PTMSP/PIM_10	246±82	29±12	8,6±0,8
	PTMSP/PIM_15	190±36	16,6±2,8	11,4±0,3
	PTMSP/PIM_20	126±14	10,9±0,0	11,6±1,3
	PTMSP/PIM_30	118±2	8,5±0,2	13,8±0,5
2	PTMSP	414	98,0	4,2
	PTMSP/PIM_5	315±14	63,2±4,9	5,0±0,2
	PTMSP/PIM_10	244±82	30±13	8,3±0,8
	PTMSP/PIM_15	185±34	16,4±2,3	11,3±0,5
	PTMSP/PIM_20	124±16	10,5±0,6	11,8±0,8
	PTMSP/PIM_30	119±8	8,6±0,4	13,8±0,4

	PTMSP	371±3	85,1±2,9	4,4±0,1
	PTMSP/PIM_5	302±20	61,8±5,3	4,9±0,1
	PTMSP/PIM_10	248±98	32±15	8,0±0,7
3	PTMSP/PIM_15	181±36	16,5±2,4	10,9±0,7
	PTMSP/PIM_20	124±13	10,4±0,6	11,8±0,5
	PTMSP/PIM_30	114±60	8,5±0,4	13,5±0,1

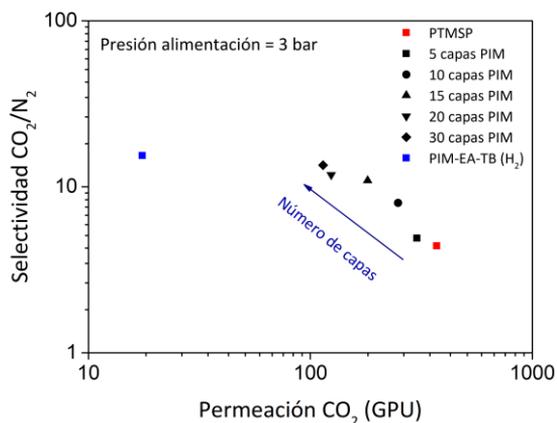


Figura IV-63: Propiedades de separación de membranas de PTMSP, PTMSP/PIM y PIM-EA-TB(H₂) para la mezcla CO₂/N₂. Presión de alimentación = 3 bar.

Si se comparan los valores de selectividad de las diferentes membranas de PTMSP/PIM a diferentes presiones de alimentación (de 1 a 3 bares) (**Figura IV-65**), se observa que las muestras con un número de capas inferior a 20 pierden selectividad al aumentar la presión de alimentación. Esto se explica por la existencia de defectos en la capa selectiva. Sin embargo, al aumentar el número de capas, la cantidad de

defectos disminuye. De esta forma, las muestras con 20 y 30 capas de PIM apenas pierden selectividad al aumentar la presión en la alimentación.

Los resultados presentados en esta sección demuestran que, mediante la preparación de películas ultradelgadas de PIM-EA-TB(H₂) sobre membranas de PTMSP, es posible alcanzar propiedades de separación similares a las membranas densas de PIM-EA-TB(H₂) en términos de selectividad. Esto se consigue empleando una cantidad de PIM-EA-TB(H₂) muy inferior a la que se usa en una membrana densa. Además, con este sistema se consiguen valores de permeación para el CO₂ hasta 7 veces mayores que mediante el empleo de membranas densas.

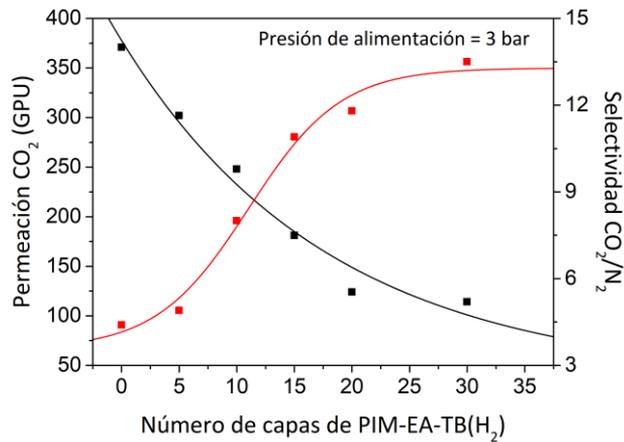


Figura IV-64: Valores de permeación de CO₂ (■) y de selectividad CO₂/N₂ (■) frente al número de capas depositadas de PIM-EA-TB(H₂) en sistemas PTMSP_PIM. Los datos de permeación se ajustan mediante una función de decaimiento exponencial (—) y los datos de selectividad mediante una ecuación sigmoideal de tipo Boltzmann (—).

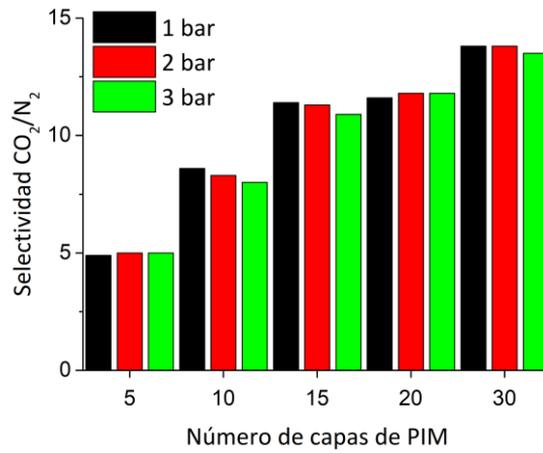


Figura IV-65: Valores de selectividad de CO₂/N₂ frente al número de capas de membranas de PTMSP/PIM a diferentes presiones de alimentación.

Los resultados de este estudio han sido recientemente publicados en la revista de la editorial Wiley ChemSusChem.⁵⁵

IV.6. CONCLUSIONES

En este capítulo se ha descrito la formación de películas ultrafinas en la interfase aire-agua y sobre sustratos sólidos de dos poliimididas (Matrimida® 5218 y 6FDA-DAM) y dos polímeros de microporosidad intrínseca (PIM-1 y PIM-EA-TB(H₂)). También se han estudiado las propiedades de separación de gases (en concreto del par CO₂/N₂) de las películas LS del PIM-EA-TB(H₂) y la Matrimida®, ambos soportados sobre membranas densas del polímero ultrapermeable PTMSP. Las principales conclusiones que se pueden extraer de este trabajo son:

- Ambas poliimididas son capaces de formar películas de Langmuir y LB compactas y homogéneas, de espesor cercano a 1 nm.
- La poliimida Matrimida® es capaz de formar multicapas de manera reproducible mediante la técnica LS.
- Ambos PIM forman películas de Langmuir estables. Para estos polímeros, el método de deposición empleado afecta de manera sustancial a la estructura de la monocapa una vez transferida sobre los sustratos sólidos, siendo la técnica LS la que proporciona los mejores resultados.
- La poliimida Matrimida® puede ser depositada sobre membranas densas del polímero ultrapermeable PTMSP. En este trabajo se han caracterizado sistemas de PTMSP/Matrimida de hasta 30 capas, obteniendo una reducción de la permeación de CO₂ y un aumento de la selectividad para mezclas de gases CO₂/N₂.
- Al igual que en el caso de la Matrimida®, el PIM-EA-TB(H₂) puede ser transferido de manera continua sobre membranas densas de PTMSP. En concreto, el sistema PTMSP/PIM con 30 capas muestra una selectividad similar a la de las membranas densas de PIM-EA-TB(H₂) para el par CO₂/N₂, con las ventajas de que la permeación se multiplica por un factor cercano a 7 para el sistema PTMSP/PIM y que la cantidad de material empleado es significativamente inferior.

IV.7. REFERENCIAS

- (1) Liaw, D.-J.; Wang, K.-L.; Huang, Y.-C.; Lee, K.-R.; Lai, J.-Y.; Ha, C.-S. Advanced Polyimide Materials: Syntheses, Physical Properties and Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37* (7), 907–974.
- (2) Kakimoto, M.; Suzuki, M.; Konishi, T.; Imai, Y.; Iwamoto, M.; Hino, T. Preparation of Mono- and Multilayer Films of Aromatic Polyimides Using Langmuir–blodgett Technique. *Chem. Lett.* **1986**, *15* (5), 823–826.
- (3) Jia, Z.; Srinivasan, M. P. Langmuir–Blodgett Film Fabricated with Dendrimer Modified Polyimide. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2005**, *257–258*, 183–190.
- (4) Zhu, Y.; Xing, W.; Li, Y.; Ding, M.; Sun, G.; Guo, D.; Lu, T. Direct Deposition and Characterization of Langmuir-Blodgett Monolayers of Soluble Polyimides. *Thin Solid Films* **1997**, *303* (1), 282–286.
- (5) Jia, Z.; Tyng, G. S.; Ling, A. H.; Srinivasan, M. P. Langmuir–Blodgett Film Fabricated with Soluble Imidized Polyimide. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2005**, *257–258*, 451–456.
- (6) Onah, E. J.; Oertel, U.; Häußler, L.; Voigt, D.; Froeck, C.; Komber, H.; Voit, B. I.; Lunkwitz, K. Fluorine Containing Poly(amide–imide)s: Synthesis and Formation of Langmuir–Blodgett Monolayers. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39* (1), 127–134.
- (7) Zornoza, B.; Tellez, C.; Coronas, J.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Metal Organic Framework Based Mixed Matrix Membranes: An Increasingly Important Field of Research with a Large Application Potential. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *166*, 67–78.
- (8) Jeazet, H. B. T.; Staudt, C.; Janiak, C. Metal–organic Frameworks in Mixed-Matrix Membranes for Gas Separation. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (46), 14003–14027.
- (9) Benito, J. Fabrication of Langmuir-Blodgett Films of Metal Organic Frameworks. TFM, máster en materiales nanoestructurados para aplicaciones nanotecnológicas, Universidad de Zaragoza, **2015**.
- (10) Fenero, M. Fabricación de Películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett de Materiales Nanoestructurados. Postgrado de iniciación a la investigación, Universidad de Zaragoza, **2014**.
- (11) Esekhole, O.; Qiu, W.; Koros, W. J. Permeation of Butane Isomers through 6FDA-DAM Dense Films. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2011**, *49* (22), 1605–1620.
- (12) Qiu, W.; Xu, L.; Chen, C.-C.; Paul, D. R.; Koros, W. J. Gas Separation Performance of 6FDA-Based Polyimides with Different Chemical Structures. *Polymer* **2013**, *54* (22), 6226–6235.

- (13) Xu, L.; Zhang, C.; Rungta, M.; Qiu, W.; Liu, J.; Koros, W. J. Formation of Defect-Free 6FDA-DAM Asymmetric Hollow Fiber Membranes for Gas Separations. *J. Membr. Sci.* **2014**, *459*, 223–232.
- (14) Sanders, D. F.; Smith, Z. P.; Guo, R.; Robeson, L. M.; McGrath, J. E.; Paul, D. R.; Freeman, B. D. Energy-Efficient Polymeric Gas Separation Membranes for a Sustainable Future: A Review. *Polymer* **2013**, *54* (18), 4729–4761.
- (15) 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.* **2017**, *204* (3), 295–309.
- (16) Budd, P. M.; Msayib, K. J.; Tattershall, C. E.; Ghanem, B. S.; Reynolds, K. J.; McKeown, N. B.; Fritsch, D. Gas Separation Membranes from Polymers of Intrinsic Microporosity. *J. Membr. Sci.* **2005**, *251* (1–2), 263–269.
- (17) McKeown, N. B.; Gahnem, B.; Msayib, K. J.; Budd, P. M.; Tattershall, C. E.; Mahmood, K.; Tan, S.; Book, D.; Langmi, H. W.; Walton, A. Towards Polymer-Based Hydrogen Storage Materials: Engineering Ultramicroporous Cavities within Polymers of Intrinsic Microporosity. *Angew. Chem.* **2006**, *118* (11), 1836–1839.
- (18) Yampolskii, Y.; Alentiev, A.; Bondarenko, G.; Kostina, Y.; Heuchel, M. Intermolecular Interactions: New Way to Govern Transport Properties of Membrane Materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49* (23), 12031–12037.
- (19) Lau, C. H.; Konstas, K.; Thornton, A. W.; Liu, A. C. Y.; Mudie, S.; Kennedy, D. F.; Howard, S. C.; Hill, A. J.; Hill, M. R. Gas-Separation Membranes Loaded with Porous Aromatic Frameworks That Improve with Age. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (9), 2669–2673.
- (20) Yampolskii, Y. P.; Starannikova, L. E.; Belov, N. A. Hybrid Gas Separation Polymeric Membranes Containing Nanoparticles. *Pet. Chem.* **2014**, *54* (8), 637–651.
- (21) Khan, M. M.; Filiz, V.; Bengtson, G.; Shishatskiy, S.; Rahman, M. M.; Lillepaerg, J.; Abetz, V. Enhanced Gas Permeability by Fabricating Mixed Matrix Membranes of Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes and Polymers of Intrinsic Microporosity (PIM). *J. Membr. Sci.* **2013**, *436*, 109–120.
- (22) Althumayri, K.; Harrison, W. J.; Shin, Y.; Gardiner, J. M.; Casiraghi, C.; Budd, P. M.; Bernardo, P.; Clarizia, G.; Jansen, J. C. The Influence of Few-Layer Graphene on the Gas Permeability of the High-Free-Volume Polymer PIM-1. *Phil Trans R Soc A* **2016**, *374* (2060), 20150031.
- (23) Bushell, A. F.; Attfield, M. P.; Mason, C. R.; Budd, P. M.; Yampolskii, Y.; Starannikova, L.; Rebrov, A.; Bazzarelli, F.; Bernardo, P.; Carolus Jansen, J.; Lanč, M.; Friess, K.; Shantarovich, V.; Gustov, V.; Isaeva, V. Gas Permeation Parameters of Mixed Matrix Membranes Based on the Polymer of Intrinsic Microporosity PIM-1 and the Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8. *J. Membr. Sci.* **2013**, *427*, 48–62.

- (24) Alentiev, A. Y.; Bondarenko, G. N.; Kostina, Y. V.; Shantarovich, V. P.; Klyamkin, S. N.; Fedin, V. P.; Kovalenko, K. A.; Yampolskii, Y. P. PIM-1/MIL-101 Hybrid Composite Membrane Material: Transport Properties and Free Volume. *Pet. Chem.* **2014**, *54* (7), 477–481.
- (25) Carta, M.; Malpass-Evans, R.; Croad, M.; Rogan, Y.; Jansen, J. C.; Bernardo, P.; Bazzarelli, F.; McKeown, N. B. An Efficient Polymer Molecular Sieve for Membrane Gas Separations. *Science* **2013**, *339* (6117), 303–307.
- (26) Tocci, E.; De Lorenzo, L.; Bernardo, P.; Clarizia, G.; Bazzarelli, F.; McKeown, N. B.; Carta, M.; Malpass-Evans, R.; Friess, K.; Pilnáček, K.; Lanč, M.; Yampolskii, Y. P.; Strarannikova, L.; Shantarovich, V.; Mauri, M.; Jansen, J. C. Molecular Modeling and Gas Permeation Properties of a Polymer of Intrinsic Microporosity Composed of Ethanoanthracene and Tröger's Base Units. *Macromolecules* **2014**, *47* (22), 7900–7916.
- (27) Kolodziej, A.; Ahn, S. D.; Carta, M.; Malpass-Evans, R.; McKeown, N. B.; Chapman, R. S. L.; Bull, S. D.; Marken, F. Electrocatalytic Carbohydrate Oxidation with 4-Benzoyloxy-TEMPO Heterogenised in a Polymer of Intrinsic Microporosity. *Electrochimica Acta* **2015**, *160*, 195–201.
- (28) Xia, F.; Pan, M.; Mu, S.; Malpass-Evans, R.; Carta, M.; McKeown, N. B.; Attard, G. A.; Brew, A.; Morgan, D. J.; Marken, F. Polymers of Intrinsic Microporosity in Electrocatalysis: Novel Pore Rigidity Effects and Lamella Palladium Growth. *Electrochimica Acta* **2014**, *128*, 3–9.
- (29) Otten, A.; Herminghaus, S. How Plants Keep Dry: A Physicist's Point of View. *Langmuir* **2004**, *20* (6), 2405–2408.
- (30) Lafuma, A.; Quéré, D. Superhydrophobic States. *Nat. Mater.* **2003**, *2* (7), 457–460.
- (31) Blosssey, R. Self-Cleaning Surfaces — Virtual Realities. *Nat. Mater.* **2003**, *2* (5), 301–306.
- (32) Barthlott, W.; Neinhuis, C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces. *Planta* **1997**, *202* (1), 1–8.
- (33) Hasegawa, M.; Horie, K. Photophysics, Photochemistry, and Optical Properties of Polyimides. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26* (2), 259–335.
- (34) Ando, S.; Matsuura, T.; Sasaki, S. Coloration of Aromatic Polyimides and Electronic Properties of Their Source Materials. *Polym. J.* **1997**, *29* (1), 69–76.
- (35) Nakahara, H.; Nakamura, S.; Kawasaki, H.; Shibata, O. Properties of Two-Component Langmuir Monolayer of Single Chain Perfluorinated Carboxylic Acids with Dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC). *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2005**, *41* (4), 285–298.
- (36) Nakahara, H.; Pierre Krafft, M.; Shibata, A.; Shibata, O. Interaction of a Partially Fluorinated Alcohol (F 8 H 11OH) with Biomembrane Constituents in Two-Component Monolayers. *Soft Matter* **2011**, *7* (16), 7325–7333.
- (37) Nakamura, S.; Nakahara, H.; Krafft, M. P.; Shibata, O. Two-Component Langmuir Monolayers of Single-Chain Partially Fluorinated Amphiphiles with

- Dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC). *Langmuir* **2007**, *23* (25), 12634–12644.
- (38) Nakahara, H.; Tsuji, M.; Sato, Y.; Krafft, M. P.; Shibata, O. Langmuir Monolayer Miscibility of Single-Chain Partially Fluorinated Amphiphiles with Tetradecanoic Acid. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *337* (1), 201–210.
- (39) Broniatowski, M.; Dynarowicz-Łątka, P.; Camacho, L.; Martin Romero, M. T.; Muñoz, E. Semifluorinated Thiols in Langmuir Monolayers. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *346* (1), 153–162.
- (40) Haro, M. Estudio de azopolímeros en películas de Langmuir-Blodgett con potenciales aplicaciones en dispositivos fotoelectrónicos. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, **2006**.
- (41) Kaganer, V. M.; Möhwald, H.; Dutta, P. Structure and Phase Transitions in Langmuir Monolayers. *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71* (3), 779–819.
- (42) Rong, Y.; Malpass-Evans, R.; Carta, M.; McKeown, N. B.; Attard, G. A.; Marken, F. Intrinsically Porous Polymer Protects Catalytic Gold Particles for Enzymeless Glucose Oxidation. *Electroanalysis* **2014**, *26* (5), 904–909.
- (43) Rong, Y.; Malpass-Evans, R.; Carta, M.; McKeown, N. B.; Attard, G. A.; Marken, F. High Density Heterogenisation of Molecular Electrocatalysts in a Rigid Intrinsically Microporous Polymer Host. *Electrochem. Commun.* **2014**, *46*, 26–29.
- (44) Madrid, E.; Rong, Y.; Carta, M.; McKeown, N. B.; Malpass-Evans, R.; Attard, G. A.; Clarke, T. J.; Taylor, S. H.; Long, Y.-T.; Marken, F. Metastable Ionic Diodes Derived from an Amine-Based Polymer of Intrinsic Microporosity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (40), 10751–10754.
- (45) Griñón, R. Study of Electrochemical Properties of LB Films of Polymers of Intrinsic Microporosity (PIM). TFM, máster en materiales nanoestructurados para aplicaciones nanotecnológicas, Universidad de Zaragoza, **2016**.
- (46) Vidal, J. Fabrication of Ultrathin Polymer Films for CO₂ Separation. TFM, máster en materiales nanoestructurados para aplicaciones nanotecnológicas, Universidad de Zaragoza, **2017**.
- (47) Wang, M.; Janout, V.; Regen, S. L. Gas Transport across Hyperthin Membranes. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46* (12), 2743–2754.
- (48) Du, N.; Park, H. B.; Robertson, G. P.; Dal-Cin, M. M.; Visser, T.; Scoles, L.; Guiver, M. D. Polymer Nanosieve Membranes for CO₂-Capture Applications. *Nat. Mater.* **2011**, *10* (5), 372–375.
- (49) Lin, C.; Chen, Q.; Yi, S.; Wang, M.; Regen, S. L. Polyelectrolyte Multilayers on PTMSP as Asymmetric Membranes for Gas Separations: Langmuir–Blodgett versus Self-Assembly Methods of Anchoring. *Langmuir* **2014**, *30* (3), 687–691.
- (50) Wang, M.; Yi, S.; Janout, V.; Regen, S. L. A 7 Nm Thick Polymeric Membrane With a H₂/CO₂ Selectivity of 200 That Reaches the Upper Bound. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (19), 3785–3787.

- (51) Lau, C. H.; Nguyen, P. T.; Hill, M. R.; Thornton, A. W.; Konstas, K.; Doherty, C. M.; Mulder, R. J.; Bourgeois, L.; Liu, A. C. Y.; Sprouster, D. J.; Sullivan, J. P.; Bastow, T. J.; Hill, A. J.; Gin, D. L.; Noble, R. D. Ending Aging in Super Glassy Polymer Membranes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (21), 5322–5326.
- (52) Vopička, O.; De Angelis, M. G.; Sarti, G. C. Mixed Gas Sorption in Glassy Polymeric Membranes: I. CO₂/CH₄ and N-C₄/CH₄ Mixtures Sorption in poly(1-Trimethylsilyl-1-Propyne) (PTMSP). *J. Membr. Sci.* **2014**, *449*, 97–108.
- (53) Fernández-Barquín, A.; Casado-Coterillo, C.; Palomino, M.; Valencia, S.; Irabien, A. LTA/Poly(1-Trimethylsilyl-1-Propyne) Mixed-Matrix Membranes for High-Temperature CO₂/N₂ Separation. *Chem. Eng. Technol.* **2015**, *38* (4), 658–666.
- (54) Tin, P. S.; Chung, T. S.; Liu, Y.; Wang, R.; Liu, S. L.; Pramoda, K. P. Effects of Cross-Linking Modification on Gas Separation Performance of Matrimid Membranes. *J. Membr. Sci.* **2003**, *225* (1), 77–90.
- (55) Benito, J.; Sánchez-Laínez, J.; Zornoza, B.; Martín, S.; Carta, M.; Malpass-Evans, R.; Téllez, C.; McKeown, N. B.; Coronas, J.; Gascón, I. Ultrathin Composite Polymeric Membranes for CO₂/N₂ Separation with Minimum Thickness and High CO₂ Permeance. *ChemSusChem*. DOI: 10.1002/cssc.201701139.

Capítulo V

Sistemas mixtos MOF/polímero: preparación y aplicaciones

V.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se detallarán los estudios llevados a cabo sobre la formación y caracterización de películas mixtas MOF + polímero que involucran películas ultradelgadas (tipo Langmuir-Blodgett o Langmuir-Schaefer) para diferentes aplicaciones:

- Se prepararán y caracterizarán películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett (LB) de sistemas mixtos formados por la poliimida Matrimida® 5218 con el MOF de carácter hidrofílico NH₂-MIL-88B(Fe) (con dos tamaños diferentes de partícula) y el MOF de carácter hidrofóbico ZIF-8(Zn). También se estudiará la deposición de películas LB de estos sistemas para explorar sus potenciales aplicaciones.
- Se estudiará la aplicación de las películas ultrafinas del MOF MIL-101(Cr) depositadas sobre soportes poliméricos (en este caso, la copoliimida asimétrica entrecruzada Lenzig P84®) en la nanofiltración de disolventes orgánicos (en concreto, de disoluciones de los colorantes Sunset Yellow y Rose Bengal en MeOH).
- Se detallarán las líneas de investigación abiertas para la preparación de sistemas MOF + polímero que involucran películas ultradelgadas para aplicaciones en separación de gases.

V.2. MATERIALES UTILIZADOS

En los siguientes apartados, se realiza una descripción de dos de los MOF estudiados en este capítulo: El NH₂-MIL-88B(Fe) y el ZIF-8(Zn). Por su parte, el MOF MIL-101(Cr) y la poliimida Matrimida® 5218 fueron previamente descritos en el Capítulo III y el Capítulo IV de esta memoria, respectivamente.

V.2.1. NH₂-MIL-88B(Fe)

MIL-88 es una serie de MOF cuya fórmula química es M₃O(L)₃(H₂O)₂(X), siendo M = Fe y Cr, L = dicarboxilato lineal y X un anión (OH⁻, Cl⁻, F⁻, etc). Su estructura está formada por trímeros oxocentrados de octaedros metálicos interconectados por ligandos dicarboxilato lineales (**Figura V-1**).¹



Figura V-1: Estructura típica de los MOF de la serie MIL-88.¹

De esta familia existen tres ejemplos: el MIL-88A (con fumarato como ligando orgánico), el MIL-88B (con tereftalato como ligando orgánico) y el MIL-88C (siendo el ligando el 2,6-naftalenodicarboxilato).

La síntesis de estos MOF es poco costosa y presentan elevada biocompatibilidad. Además, destacan por su carácter flexible, ya que el volumen de su celda unidad puede variar bajo la aplicación de un estímulo externo. Este efecto puede suponer que, en según qué condiciones, el volumen de poro de estos MOF puede verse incrementado en hasta un 230 %. Este fenómeno conocido como “respiración”

convierte a los MIL-88 en potenciales candidatos para aplicaciones en separación de gases y catálisis, y debido a su biocompatibilidad, también se convierten en materiales especialmente interesantes en la liberación controlada de fármacos.²

V.2.2. ZIF-8(Zn)

El ZIF-8 forma parte de la familia de los ZIF (en inglés: Zeolitic Imidazolate Frameworks), llamados así porque suelen poseer la misma topología que la de las zeolitas.³ En los ZIF, los átomos metálicos (la mayoría de estos MOF son de Zn y Co) se encuentran en la posición de los átomos tetrahédricos en las zeolitas (como el Si, Al o P), mientras que los ligandos tipo imidazol se encuentran reemplazando los oxígenos puente. En la **Figura V-2** se muestra el ángulo que forma el puente imidazolato, el cual es similar al que formarían los puentes oxígeno en las zeolitas.⁴

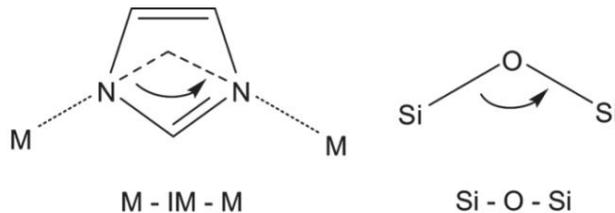


Figura V-2: Comparación entre el ángulo formado por el puente imidazolato en un ZIF con el de los puentes oxígenos en las zeolitas.⁴

Los ZIF son una clase de MOF con una estabilidad química y térmica muy buena. Además, es una familia de materiales con una gran cantidad de miembros, debido a la alta cantidad de derivados de imidazol que pueden ser sintetizados y empleados para formar ZIF. La estabilidad química y térmica de estos materiales les hace útiles para un rango muy amplio de aplicaciones. Entre ellas la captura selectiva de CO₂, ya que estos MOF suelen presentar una gran afinidad por este gas.

Uno de los ZIF más estudiados es el ZIF-8. Este MOF responde a la fórmula química $\text{Zn}(\text{mim})_2$ (mim = 2-metilimidazolato). Tiene una topología tipo sodalita (SOD) y una apertura de poro de tan solo 3,4 Å; (**Figura V-3**).⁴

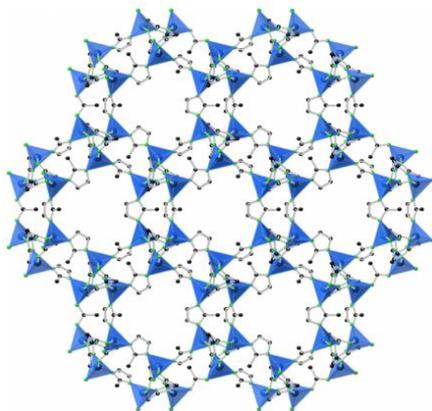


Figura V-3: Topología tipo sodalita del MOF ZIF-8(Zn).⁵

En un trabajo de fin de máster previo,⁶ como ya se ha comentado, se intentó la preparación de películas de Langmuir y LB del ZIF-8 utilizando diferentes estrategias. Sin embargo, no se llegó a conseguir que estas fueran homogéneas debido a la hidrofobicidad del material.

V.3. PELÍCULAS ULTRAFINAS MOF + POLÍMERO

Se estudió la formación de las películas mixtas formadas por la poliimida Matrimida® 5218 con un MOF hidrofílico ($\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)}$) y otro hidrofóbico (ZIF-8(Zn)).

Se escogió la poliimida Matrimida® 5218 debido a los buenos resultados obtenidos en la formación de películas LB de este polímero. Además, gracias a su disponibilidad comercial, este polímero se convierte en un material ideal para estudios básicos como este.

En cuanto a los MOF, al escoger dos materiales de diferente naturaleza, se puede comprobar el efecto de la hidrofiliidad de los mismos en la dispersión de las partículas en la matriz polimérica.

V.3.1. Matrimida® + $\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)}$

En esta sección, se hará una breve descripción de la formación de las películas de Langmuir y LB del MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)}$. Después se discutirá la preparación de películas mixtas de este MOF con la poliimida Matrimida® 5218. Para terminar, se estudiará la transferencia de estas películas sobre sustratos de distinta naturaleza para explorar sus potenciales aplicaciones.

V.3.1.1. $\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)}$

Como se ha comentado anteriormente, el MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)}$ es un material de estructura flexible, alta capacidad de adsorción y de naturaleza no tóxica. Estas características hacen que sea un material apropiado para uso en sensores, para separación de gases o en aplicaciones biomédicas como la liberación controlada de fármacos.^{7,8} Además, este MOF reúne otras características que lo hacen adecuado para el estudio que se pretende llevar a cabo:

- Se puede sintetizar fácil y rápidamente con un tamaño controlado y partiendo de reactivos económicos.
- Es soluble en cloroformo y presenta una alta estabilidad al agua.
- Los MOF que contienen grupos amino en su estructura son especialmente interesantes para la preparación de membranas de matriz mixta, ya que suelen presentar una buena compatibilidad con un amplio rango de polímeros.
- La presencia de los grupos NH_2 confiere al MOF un carácter hidrofílico, lo que debería favorecer la dispersión de los cristales de este material sobre la superficie acuosa al formar las películas de Langmuir.

Para estudiar la influencia del tamaño de los cristales de MOF en la formación de películas mixtas, se sintetizaron partículas de $\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)}$ con dos tamaños diferentes. Por una parte, de tamaño micrométrico ($1,5 \pm 0,3 \mu\text{m}$) y por otra, de tamaño nanométrico ($0,07 \pm 0,01 \mu\text{m}$). Los procedimientos de síntesis que se detallan a continuación fueron realizados por miembros del grupo de investigación CREG de la Universidad de Zaragoza.

La síntesis de las partículas micrométricas, a las que se referirá a partir de ahora como $\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)}_A$, se realiza de la siguiente manera:

- Se prepara una disolución de 2,16 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (adquirido a Sigma-Aldrich con una pureza $\geq 98\%$) en 7,6 mL de agua desionizada y 12,4 mL de *N,N*-dimetilformamida (DMF, adquirido a Sigma-Aldrich con pureza del 99%)
- Se prepara una segunda disolución con 0,720 g de ácido 2-aminobenceno-1,4-dicarboxílico ($\text{NH}_2\text{-BDC}$, de Sigma-Aldrich, pureza 99%) en 20 mL de DMF.
- Ambas disoluciones se mezclan bajo agitación magnética, dando lugar a una disolución con una composición molar $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_2\text{-BDC}:\text{DMF}:\text{H}_2\text{O}$ 1:1:52:52.
- La disolución se lava varias veces primero con acetona y luego con etanol mediante centrifugación (10.000 rpm, 10 minutos).
- Se seca el producto a 100 °C durante 12 horas.

Para preparar las partículas del MOF con tamaño de $0,07 \mu\text{m}$, las cuales se denominarán en este trabajo como $\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)}_B$, se hace uso de un copolímero tribloque conocido como Pluronic P-123 (PEG-PPG-PEG). El protocolo es el siguiente:⁹

- $0,32 \text{ g}$ del copolímero Pluronic se disuelven en 30 mL de agua desionizada.
- A dicha disolución se añaden $0,356 \text{ g}$ de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se agita la mezcla durante 1 hora .
- Se añaden $0,12 \text{ g}$ de $\text{NH}_2\text{-BDC}$ y se agita la mezcla durante 2 horas para asegurar la disolución completa.
- La mezcla se transfiere a un autoclave de acero inoxidable, el cual se mete en una estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 42 horas .
- El producto se obtiene como un sólido marrón oscuro mediante centrifugación (10.000 rpm , 10 minutos). Posteriormente se lava varias veces con etanol para eliminar trazas de Pluronic y de reactivos que no hayan reaccionado.

La fabricación de las películas de Langmuir y LB de este MOF puro de tamaño de partícula micrométrico fue descrita de manera detallada en un trabajo de fin de máster previo.⁶

Se prepararon disoluciones de la muestra $\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)}_A$ en mezclas de cloroformo-metanol (4:1 en volumen) hasta una concentración de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Fue necesario dispersar 3 mL sobre una subfase de agua ultrapura para la obtención de isothermas $\pi\text{-A}$ reproducibles (**Figura V-4**). Al empezar la compresión, la presión superficial se mantiene cercana a $0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ a grandes áreas por mg de MOF. A áreas menores, la presión superficial comienza a aumentar hasta que alcanza un valor de $14 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, donde se observa un cambio de pendiente en la isoterma que se asocia con el colapso de la monocapa. Imágenes de BAM de la formación de la película (**Figura V-4**) muestran que, incluso a altas presiones superficiales, una parte importante de la subfase no queda recubierta por el material. Al igual que en el caso

del MIL-101(Cr), el tamaño de las partículas de MOF hace que las zonas recubiertas se muestren completamente blancas en la imagen, por lo que no es posible discernir la eventual presencia de aglomeración. Estudios realizados con disoluciones de MOF a mayores concentraciones no mejoraron los resultados obtenidos.

La formación de películas LB a presiones superficiales cercanas al colapso ($12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) y su caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), reveló la formación de una película que no recubre completamente el substrato (**Figura V-5**). Además, aunque la mayor parte de las partículas se organizan como una capa bidimensional, también se forman agregados tridimensionales, lo que concuerda con lo observado en la interfase aire-agua.

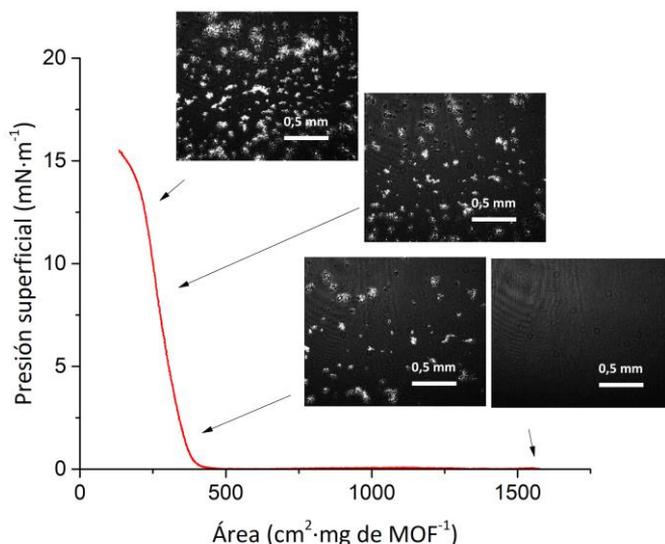


Figura V-4: Isoterma π -A e imágenes de BAM de la muestra $\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)}_A$.

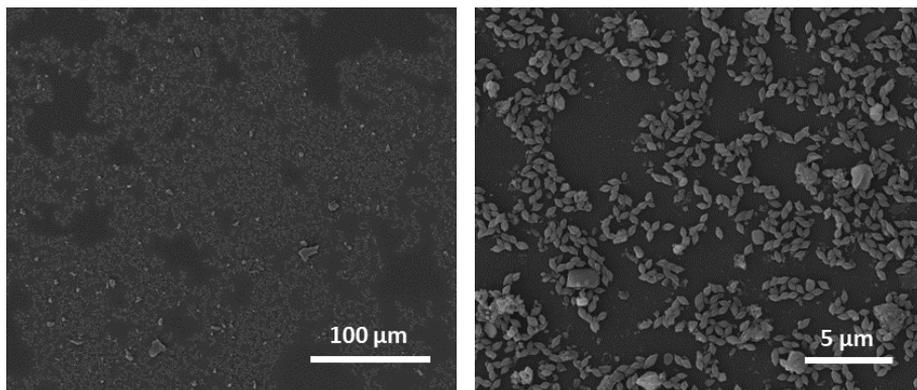


Figura V-5: Imágenes de SEM de películas LB de la muestra $\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)}_A$ transferidas a $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Se estudió el potencial zeta del MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)}_A$ en disolución a diferentes valores de pH (**Figura V-6**), se obtuvo que a $\text{pH} = 7$ dicho potencial es cercano a 0 mV , lo que facilita la aglomeración de las partículas. A valores de pH mayores y menores que 7, el potencial zeta se aleja de 0, lo que debería prevenir la formación de aglomerados.

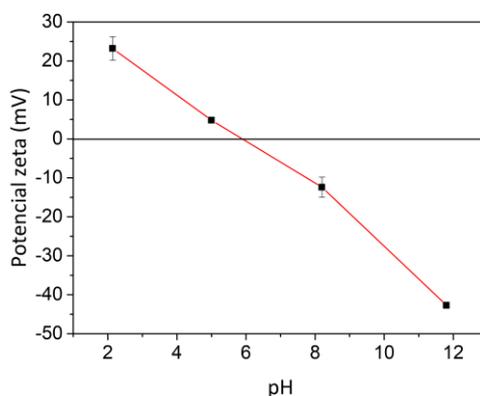


Figura V-6: Potencial zeta de la muestra $\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)}_A$.

Por ello, se estudió el efecto del pH de la subfase en la formación de agregados de este MOF con tamaño de partícula micrométrico en la interfase aire-agua. Se obtuvieron las isothermas π -A de la formación de películas de Langmuir con la subfase ajustada a pH = 5 (usando HCl) y a pH = 9 (usando NaOH) (**Figura V-7**). Se observó que a pH = 5, la presión superficial comienza a incrementarse a áreas por mg mayores que a pH = 7. A pH = 9, el área a la que se produce el despegue de la isoterma es prácticamente la misma que a pH = 7.

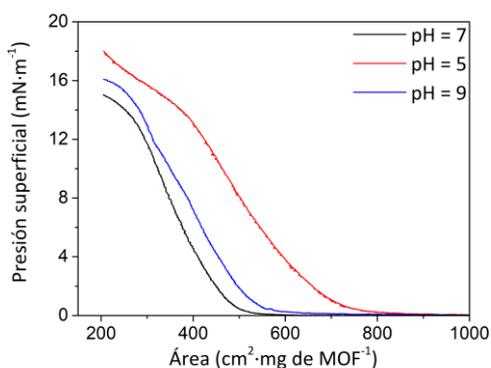


Figura V-7: Isothermas π -A de la muestra NH₂-MIL-88B(Fe)_A con el pH de la subfase ajustado a distintos valores: pH = 5 (—), pH = 7 (—) y pH = 9 (—).

Se formaron películas LB del material NH₂-MIL-88B(Fe)_A con la subfase ajustada a pH = 5 a la misma presión de transferencia ($\pi = 12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) y se caracterizaron usando SEM (**Figura V-8**). Aunque no se observó una mejora significativa del recubrimiento de los substratos, la formación de aglomerados se vio drásticamente reducida. Estos resultados demuestran que es posible modular la aglomeración de las partículas de tamaño micrométrico en la interfase aire-agua mediante el ajuste del pH.

En cuanto a la muestra de menor tamaño de partícula, NH₂-MIL-88B(Fe)_B, se prepararon disoluciones en cloroformo-metanol (4:1 en volumen) de concentración

0,1 mg·mL⁻¹. Para el estudio de la formación de películas de Langmuir, se dispersaron 3 mL de dicha disolución sobre una subfase de agua ultrapura. Se observó que las isothermas de π -A (**Figura V-9**) despegan a áreas por mg de MOF mayores que en el caso de la muestra de mayor tamaño de partícula, alcanzándose valores de presión superficial significativamente superiores. Además, las imágenes de BAM (**Figura V-10**) revelan un recubrimiento de la interfase significativamente mayor que en el caso del NH₂-MIL-88B(Fe)_A. Esto parece indicar que, debido a la reducción del tamaño de partícula del MOF, la interacción entre dichas partículas y la subfase acuosa se ve favorecida

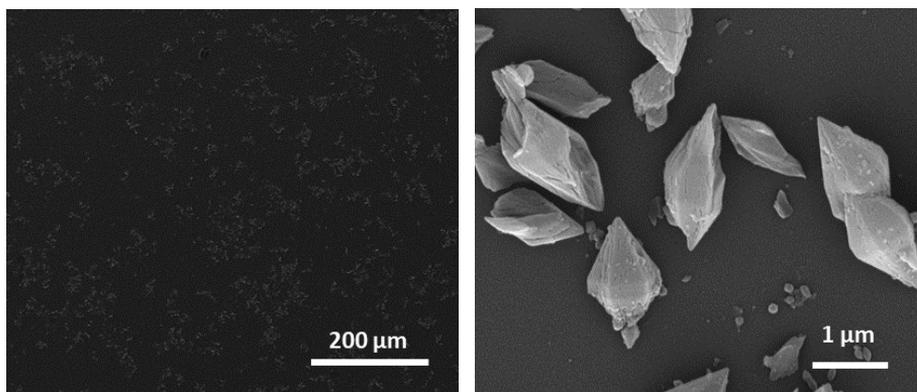


Figura V-8: Imágenes de SEM de películas LB de NH₂-MIL-88B(Fe)_A transferidas a $\pi = 12 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ con el pH de la subfase ajustado a 5.

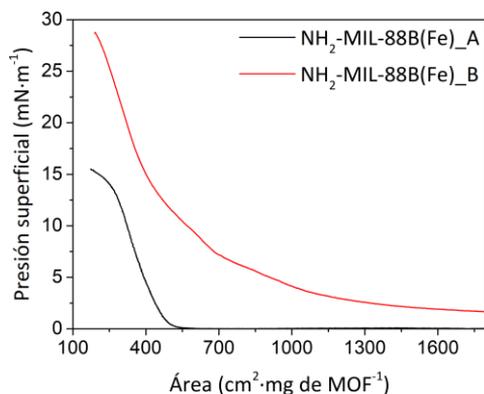


Figura V-9: Isotermas π -A del NH₂-MIL-88B(Fe)_A (—) y el NH₂-MIL-88B(Fe)_B (—).

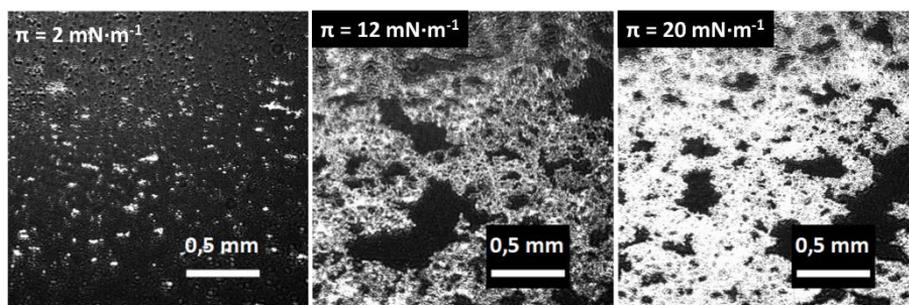


Figura V-10: Imágenes de BAM de la formación de una película de Langmuir del NH₂-MIL-88B(Fe)_B.

Se prepararon películas LB del NH₂-MIL-88B(Fe)_B sobre sustratos de vidrio a $\pi = 22 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. A esta presión superficial, el área por mg de MOF en la isoterma π -A es prácticamente la misma que el área por mg a la que se transfería el NH₂-MIL-88B(Fe)_A. Imágenes de SEM de estas películas LB (**Figura V-11**) revelan un comportamiento análogo al observado en la interfase aire-agua. El recubrimiento del sustrato es sustancialmente mayor al de las películas LB del NH₂-MIL-88B(Fe)_A. Sin embargo, la película obtenida no es lo suficientemente compacta como para recubrir completamente el sustrato.

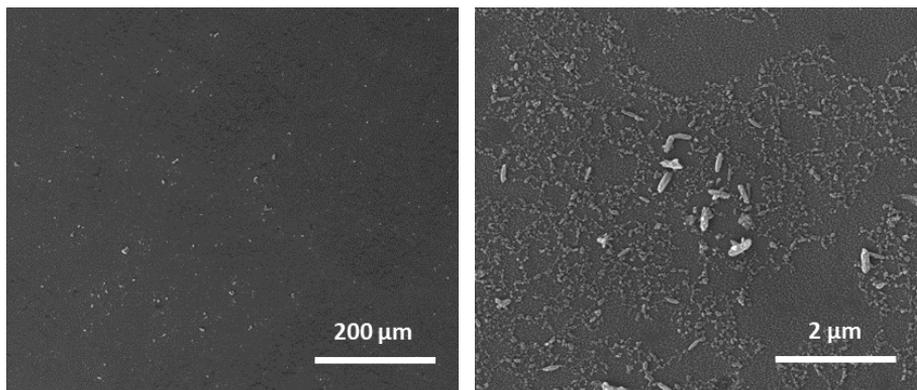


Figura V-11: Imágenes de SEM de películas LB de $\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)}_B$ transferidas a $\pi = 22 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

V.3.1.2. Películas mixtas

Se prepararon películas mixtas de Langmuir y LB formadas por el MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)}$ con diferentes tamaños de partícula ($1,5$ y $0,07 \mu\text{m}$) y la poliimida Matrimida® 5218. La formación de películas de Langmuir y de películas de LB de la poliimida Matrimida® fue estudiada en un trabajo de investigación realizado en nuestro grupo¹⁰ y brevemente resumida en el Capítulo IV de esta tesis.

Para la realización de este estudio, se prepararon mezclas de MOF + polímero previamente a su dispersión sobre la subfase acuosa. La preparación de estas mezclas se realizó de la siguiente manera:

- Se prepara una disolución de la poliimida Matrimida® en cloroformo de concentración $4\cdot 10^{-5} \text{ M}$.
- Por separado, se dispersa el MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)}$ (de tamaño micrométrico o nanométrico) en una mezcla de cloroformo-metanol (4:1 en volumen) hasta una concentración $0,1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ y se agita durante 48 horas para obtener una dispersión homogénea.

- Se preparan las dispersiones MOF + polímero a partir de las mezclas anteriores en la proporción a usar. El porcentaje de MOF en las mezclas MOF + polímero se calcula dividiendo la masa de MOF entre la suma de la masa de MOF + polímero en la dispersión final.
- Antes de proceder a la preparación de las películas de Langmuir y LB, la mezcla resultante se sonica durante 15 minutos y se agita hasta que se obtiene una dispersión homogénea.

Para cada experimento, se dispersa sobre la subfase acuosa el volumen necesario de acuerdo a la mezcla preparada de la dispersión MOF + polímero gota a gota y de la manera más homogénea posible. Después de la dispersión, se deja evaporar el disolvente durante 15 minutos antes de empezar el proceso de compresión mecánica de las barreras de la cuba, el cual se realiza a una velocidad de $5 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$.

Para la formación de películas LB de las mezclas MOF + polímero, se colocó inicialmente el substrato sobre el que se quiere realizar la transferencia sumergido en la subfase acuosa. Una vez alcanzada la presión de transferencia deseada, se espera 10 minutos para permitir que la misma se estabilice. La transferencia se realiza mediante un movimiento de emersión del substrato a una velocidad de $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Se prepararon mezclas de $\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)}_A$ + Matrimida[®] en las siguientes proporciones de masa en MOF: 7, 13, 21, 28, 34 y 40% y se estudió su comportamiento en la interfase aire-agua. Si se representan las isothermas π -A teniendo en cuenta el área por unidad repetitiva de polímero (en la **Figura V-12** se muestran las isothermas obtenidas para proporciones del 13, 28 y 40%, siendo el resto reproducibles con las anteriores), se obtiene que el comportamiento de todas las mezclas preparadas es muy similar al de la poliimida aislada. Estos resultados sugieren que la adición de las partículas de la muestra $\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)}_A$ no altera

de forma significativa la estructura de la película polimérica en la interfase aire-agua, lo que sugiere que las partículas del MOF se sitúan encima de la película de Langmuir de la Matrimida®.

Se prepararon películas LB sobre vidrio de las mezclas anteriormente descritas. Se utilizó $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ como presión de transferencia dado que es la que se determinó como presión superficial de transferencia óptima en la caracterización de las películas LB de la Matrimida® pura¹⁰ y, según las isothermas π -A, el comportamiento de las mezclas MOF + polímero en la interfase aire-agua es análogo al de la poliimida pura.

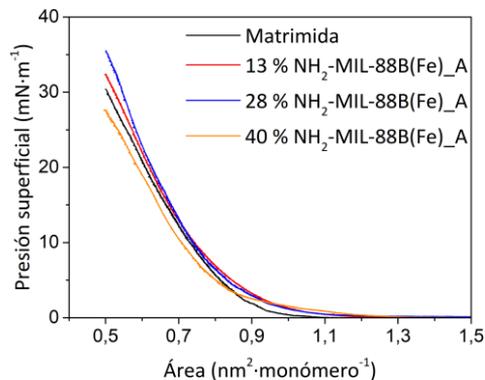


Figura V-12: Isothermas π -A de la Matrimida® pura (—) y de mezclas de este polímero con el MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)_A}$ con distintas proporciones en masa del MOF, concretamente el 13% (—), el 28% (—) y el 40% (—).

Se estudió mediante microscopía SEM las películas LB preparadas (en la **Figura V-13**, se muestran imágenes obtenidas a cuatro porcentajes de MOF representativos). Las imágenes confirmaron lo discutido previamente para las películas de Langmuir: la poliimida está en contacto con el sustrato y las partículas de $\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)_A}$ se dispersan homogéneamente sobre la película polimérica, sin ser embebidas en la

misma. La explicación más plausible para este comportamiento es la gran diferencia de tamaño entre las partículas de MOF (1,5 μm) y la película de polímero (1,1 nm). Aunque sí se observa, como era de esperar, una mayor presencia de partículas de MOF al utilizar dispersiones iniciales con mayor porcentaje de MOF.

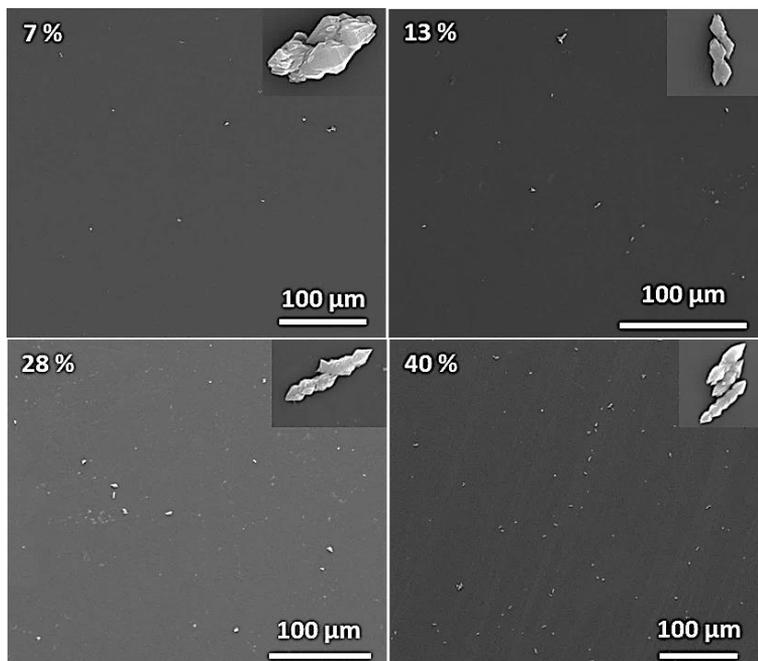


Figura V-13: Imágenes de SEM de películas LB de Matrimida® + NH₂-MIL-88B(Fe)_A con diferentes porcentajes de MOF transferidas a $\pi = 12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Para confirmar las hipótesis planteadas anteriormente, se caracterizaron las películas de Langmuir formadas por mezclas con mayores concentraciones de MOF en el polímero (un 90 %) (**Figura V-14**). El comportamiento de las isothermas de π -A es similar a los sistemas estudiados anteriormente, siendo su forma y área de despegue similar al de la poliimida pura. En la caracterización mediante SEM de las películas LB formadas partiendo de esta mezcla (**Figura V-15**), se observa que la cantidad de MOF en la película se incrementa con respecto a los sistemas estudiados anteriormente. Las partículas forman clústers que se reparten homogéneamente

sobre la matriz polimérica. Estos resultados demuestran que es posible preparar películas homogéneas MOF + polímero con una cantidad de MOF controlada, las cuales son de gran interés para el estudio de membranas de matriz mixta ultrafinas con una composición controlada.

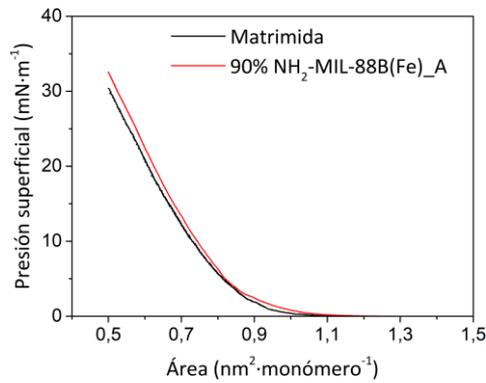


Figura V-14: Isotermas π -A de la Matrimida® pura (—) y de una mezcla de este polímero con el MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)_A}$ al 90% en masa de MOF (—).

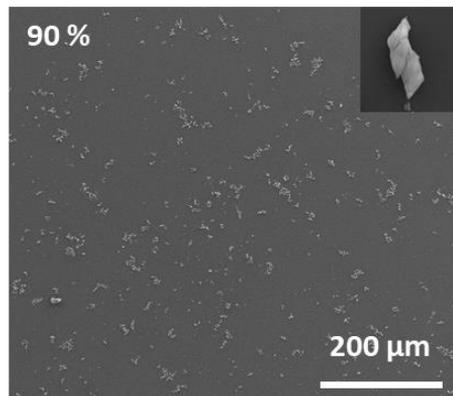


Figura V-15: Imagen de SEM de una película LB de Matrimida® + $\text{NH}_2\text{-MIL-88B(Fe)_A}$ preparada a partir de una mezcla que contiene un 90 % de MOF en el polímero a la presión de transferencia de $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Para estudiar si el tamaño de las partículas del MOF tiene alguna influencia sobre el comportamiento de las mezclas MOF + polímero en la interfase aire-agua, se prepararon mezclas de NH₂-MIL-88B(Fe)_B + Matrimida® a varias proporciones (10, 50 y 90 %) siguiendo un procedimiento análogo al descrito para las mezclas de NH₂-MIL-88B(Fe)_A + Matrimida®. Las isothermas π -A obtenidas fueron análogas a las obtenidas para las mezclas con MOF de tamaño micrométrico y poliimida (**Figura V-16**), indicando que, incluso trabajando con un MOF de tamaño nanométrico (0,07 μm), es el polímero el que interacciona directamente con la subfase acuosa sin influencia del MOF.

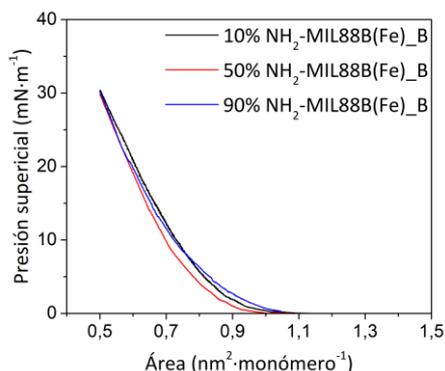


Figura V-16: Isothermas π -A de mezclas de Matrimida® con el MOF NH₂-MIL-88B(Fe)_B con distintas proporciones en masa del MOF, 10% (—), 50% (—) y 90% (—).

Por último, se prepararon películas LB de NH₂-MIL-88B(Fe)_B + poliimida partiendo de mezclas con un 90 % de MOF. Imágenes de SEM de dichas muestras (**Figura V-17**) revelan que la cantidad de partículas de MOF en la película es significativamente mayor que en las películas de NH₂-MIL-88B(Fe)_A + poliimida preparadas a partir de dispersiones con el mismo porcentaje de MOF. Esto confirma que las partículas nanométricas se empaquetan con una mayor densidad de MOF que en el caso de las

partículas micrométricas, lo que concuerda con lo observado en el estudio de formación de películas LB del MOF puro.

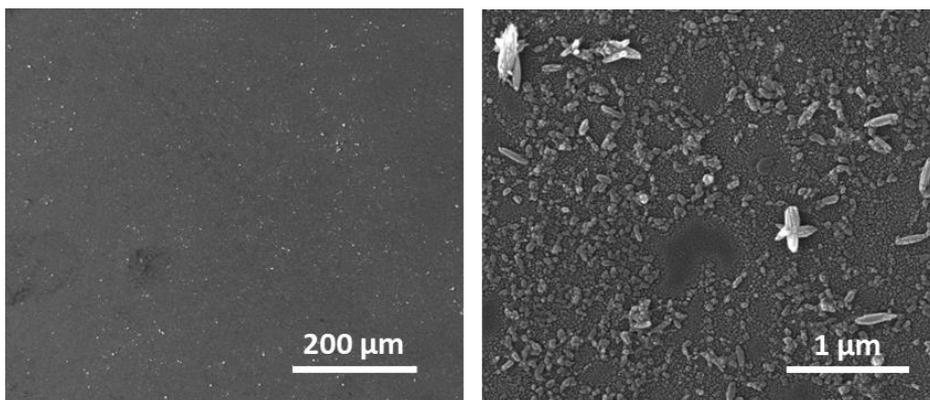


Figura V-17: Imágenes de SEM de películas LB de Matrimida® + NH₂-MIL-88B(Fe)_B con el 90 % en masa de MOF en el polímero transferidas a 12 mN·m⁻¹.

V.3.1.3. Deposición sobre sustratos de diferente naturaleza

Para probar que las mezclas MOF + polímero pueden ser depositadas sobre sustratos de diferente naturaleza y, de esta forma, ampliar su rango de potenciales aplicaciones, se prepararon películas LB partiendo de mezclas NH₂-MIL-88B(Fe)_A + Matrimida® sobre distintos sustratos. Para caracterizar la deposición del material, se midió el ángulo de contacto de una gota de agua de dichos sustratos antes y después de ser transferidos.

Los sustratos de diferente naturaleza usados fueron:

- Hidrofílicos: vidrio y mica; la deposición del sistema MOF + polímero se realizó durante la emersión del sustrato de la subfase acuosa.
- Poliméricos membranas de polisulfona y de PIM-1, los cuales son dos polímeros de gran interés para la preparación de membranas;^{11,12} para estos soportes, la transferencia se realizó durante la inmersión de los mismos, dado que poseen

una naturaleza más hidrofóbica que los anteriores. La preparación de estos substratos se realizó de acuerdo con procedimientos reportados en bibliografía.^{13,14}

Para estos experimentos, se trabajó con mezclas NH₂-MIL-88B(Fe)_A + Matrimida® con un porcentaje en masa del MOF del 13%. Se escoge este sistema porque en la mayoría de estudios presentes en la literatura sobre membranas de matriz mixta, se establece que trabajando a bajos porcentajes de MOF se obtiene un buen compromiso entre una dispersión homogénea de las partículas en la matriz polimérica y mejora de las propiedades del sistema.¹⁵

Los resultados se muestran en la **Tabla V-1** y revelan una modificación del ángulo de contacto para todos los soportes, demostrando la correcta deposición de las películas LB sobre el substrato a pesar de la naturaleza ultrafina de los mismos

Tabla V-1: Ángulo de contacto para substratos de diferente naturaleza antes y después de haber sido modificados con una película LB de NH₂-MIL-88B(Fe)_A + Matrimida® (13 % en masa de MOF). Los valores reportados se calculan a partir de la media de cinco medidas en diferentes posiciones de cada muestra.

Soporte	Ángulo de contacto	
	Sin Recubrir	Recubierto
Vidrio	27 ± 0,2°	66 ± 0,5°
Mica	0°	19,6 ± 0,4°
Membrana de polisulfona	81 ± 1°	69 ± 1°
Membrana de PIM-1	94 ± 1°	74,5 ± 0,5°

En los substratos de naturaleza hidrofílica, se observa un aumento del ángulo de contacto o, lo que es lo mismo, un incremento del carácter hidrofóbico de los mismos. Este incremento es más marcado en los substratos de vidrio que en los de mica. Esto

puede ser explicado por la mayor rugosidad de los sustratos de vidrio, lo que favorece un mayor recubrimiento de los mismos. Otra explicación comprendería la alta hidrofiliidad de los sustratos de mica y la existencia de pequeños defectos en las películas LB, por lo que es probable que, al determinar el ángulo de contacto, la medida no solo refleje la naturaleza de la película LB, sino que también habría una contribución del sustrato.

En cuanto a las membranas poliméricas, estas experimentan una disminución del ángulo de contacto tras la modificación con la película LB. Esto demuestra la capacidad de la técnica LB para construir películas ultrafinas MOF + polímero sobre sustratos de interés para el desarrollo de membranas asimétricas. El incremento de la hidrofiliidad de las membranas podría ser interesante también para aplicaciones como la separación de mezclas líquidas formadas por compuestos con diferente polaridad.

Los resultados obtenidos en este estudio fueron publicados en la revista científica de la editorial Elsevier "Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects".¹⁶

V.3.2. Matrimida® + ZIF-8(Zn)

Se estudió la formación de películas mixtas utilizando la poliimida Matrimida® 5218 y el MOF ZIF-8(Zn) (con un tamaño de nanopartícula de 150 nm), obteniéndose resultados similares a los expuestos previamente para las mezclas NH₂-MIL-88B(Fe). Los procedimientos empleados para la preparación de las disoluciones iniciales y la formación de las películas de Langmuir y LB fueron análogos a los explicados en la anterior sección.

La formación de las películas de Langmuir y LB del MOF ZIF-8(Zn) se estudió en un trabajo de fin de master realizado en el marco del master en materiales nanoestructurados para aplicaciones nanotecnológicas.⁶ En este trabajo se demostró

que, debido a la hidrofobicidad de este MOF, las nanopartículas del mismo tienden a aglomerarse en la interfase aire-agua, por lo que no fue posible obtener películas ultrafinas de este material.

En cuanto a la caracterización de las películas en la interfase aire-agua de los sistemas Matrimida® + ZIF-8(Zn), las isothermas π -A obtenidas (**Figura V-18**) con concentraciones en masa de MOF del 10, 20 y 30% (no se estudiaron sistemas de mayor concentración debido a los resultados obtenidos para las películas LB de estos sistemas, y que se detallarán a continuación), fueron similares a las del polímero puro. Al igual que en el caso de la Matrimida® y el NH₂-MIL-88B(Fe), estos resultados indicarían que la poliimida es responsable de las interacciones de la película de Langmuir con la subfase acuosa.

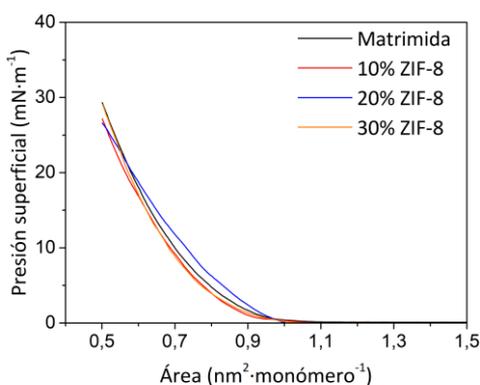


Figura V-18: Isothermas π -A de la Matrimida® pura (—) y de mezclas de este polímero con el MOF ZIF-8(Zn) con distintas proporciones en masa del MOF, 10% (—), 20% (—) y 30% (—).

En cuanto a las películas LB formadas por este sistema Polímero + MOF (**Figura V-19**), las imágenes de SEM obtenidas revelan que, a diferencia de lo que se observa en el caso del sistema Matrimida® + NH₂-MIL-88B(Fe), la mejor dispersión del MOF en el polímero se consigue a menores porcentajes del ZIF-8(Zn) en la Matrimida®. Al

aumentar el porcentaje en masa del MOF, las nanopartículas tienden a formar aglomerados. Esto es debido, probablemente, a la naturaleza hidrofóbica del mismo, que incrementa la tendencia de las nanopartículas de este MOF a agregarse en la interfase aire-agua, como ya se demostró en el trabajo previo de caracterización de películas de Langmuir y LB del ZIF-8(Zn).

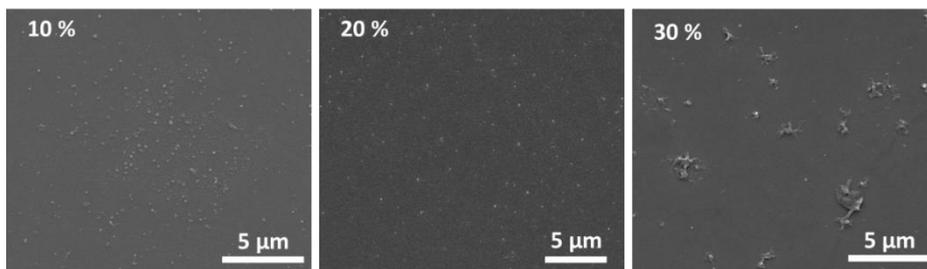


Figura V-19: Imágenes de SEM de películas LB de Matrimida® + ZIF-8 (Zn) con diferentes porcentajes de MOF en el polímero transferidas a $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

De esta forma, ha quedado demostrado que, mediante la técnica LB, es posible construir películas ultrafinas mixtas MOF + polímero con una dispersión homogénea de las partículas de MOF sobre el polímero. Sin embargo, debido a la gran diferencia de tamaño entre ambos, esta aproximación no es válida para simular membranas de matriz mixta en las que las partículas de MOF estén embebidas en la matriz polimérica. Además, las películas obtenidas no son lo suficientemente compactas como para ser empleadas en procesos de separación de fases. Es por esto que, como se explicará más adelante en este capítulo, se están estudiando alternativas para superar estas deficiencias.

V.4. MEMBRANAS MIXTAS PARA APLICACIONES EN NANOFILTRACIÓN

Se estudió la aplicación de membranas mixtas formadas por películas ultrafinas de MOF y polímeros para la nanofiltración de disolvente orgánicos. En este campo, las tecnologías de separación mediante membranas están ganando importancia por ser alternativas flexibles (pueden ser aplicadas para separar diferentes solutos de distintos disolventes), eficientes energéticamente y de bajo coste.¹⁷

El riesgo de contaminación del medio ambiente y el peligro para la salud que representan compuestos como las tintas, convierten su recuperación de medios acuosos y de disolventes orgánicos en una necesidad. Para su aplicación comercial, es necesario el uso de materiales económicamente viables y capaces de retener iones multivalentes y compuestos orgánicos de bajo peso molecular en un rango entre 200 – 1000 g·mol⁻¹.¹⁸⁻²¹ En este sentido, las membranas poliméricas ofrecen propiedades interesantes como una buena estabilidad mecánica, diversidad estructural, relativamente bajos costes en la fabricación y facilidad en el escalado a nivel industrial.¹⁷ Otra característica exigible a los materiales que se vayan a utilizar, especialmente si el medio del que se requiere separar el contaminante es orgánico, es la resistencia a estos disolventes, algo que se puede conseguir mediante el uso de polímeros intrínsecamente estables o aplicando técnicas de entrecruzamiento que incrementen la resistencia de los mismos.²²

Las membranas compuestas por películas finas (thin film composites o TFC, se denominan thin film nanocomposites o TFN, cuando se añaden materiales nanoestructurados al sistema) son sistemas comúnmente aplicados en la nanofiltración de disolventes orgánicos (OSN). Estas se componen de dos capas poliméricas que deben ser estables en un amplio rango de disolventes orgánicos. Una de ellas actúa como soporte y la otra como película selectiva.^{21,23}

En este trabajo se emplea la membrana Lenzing P84® (**Figura V-20**) como soporte. Se trata de una co-poliimida basada en la unidad BTDA (dianhídrido 3,3', 4,4'-benzofenonetetracarboxílico) y diferentes proporciones de las unidades TDI (toluendiamina) y MDI (metilen difenil 4,4'-diisocianato),²⁴ el cual tiene una temperatura de transición vítrea, T_g , de 315 °C y es de naturaleza hidrofílica.^{25,26} Este polímero ha demostrado ser estable en varios disolventes orgánicos, como por ejemplo el diclorometano, el tetrahidrofurano (THF), la *N*-metilpirrolidona (NMP) o la dimetilformamida (DMF), tras el entrecruzamiento de sus cadenas poliméricas.²⁵

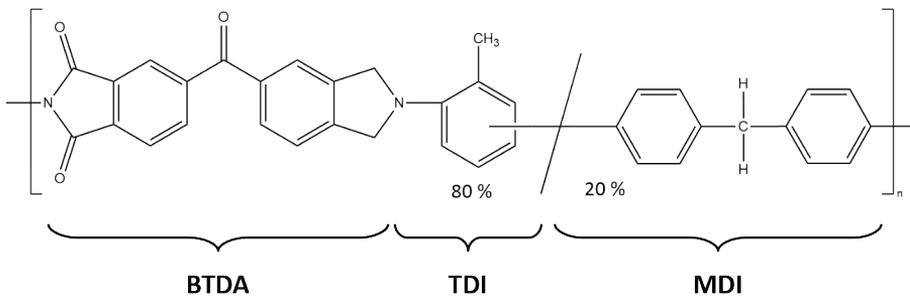


Figura V-20: Estructura química de la copoliimida Lenzing P84®.

La capa selectiva está compuesta por una película delgada de poliamida (PA), la cual se forma mediante una técnica conocida como polimerización interfacial (IP).^{21,23}

Las membranas TFN fueron diseñadas por primera vez por Jeong y col.,²⁷ añadiendo a la capa selectiva nanopartículas que actuaran como tamiz molecular. Sin embargo, fueron Sorribas y col. los primeros en incluir MOF en las mismas, destacando la mayor afinidad que estos materiales ofrecen por las cadenas poliméricas que forman el soporte y la capa selectiva sobre otros materiales porosos.²⁵

Uno de los mayores problemas a la hora de preparar una membrana TFN con MOF (y otros tipos de nanopartículas) es la tendencia de las nanopartículas de dicho material a aglomerarse.²⁸ La formación de aglomerados de MOF contribuye a la

formación de huecos que disminuyen la selectividad del sistema.²⁹ También se requiere que la dispersión del MOF en la capa de PA sea lo más homogénea posible. Como estrategia para reducir la aglomeración de nanopartículas (NP) de MOF y mejorar su distribución en la capa selectiva, se propone el uso de las técnicas LB y LS.³⁰

En esta sección, se describe el uso de la técnica LS para depositar una monocapa de nanopartículas del MOF MIL-101(Cr) sobre un soporte de P84® para después, sintetizar encima una película de PA mediante polimerización interfacial (de aquí en adelante, se denominará a estas membranas LS-TFN). De esta forma, se pretende una disposición homogénea y libre de aglomerados en la película selectiva, por lo que la eficiencia de estas membranas en aplicaciones de OSN debería verse incrementada. Otra ventaja de la aplicación de la técnica LS para añadir el MOF a las membranas TFN es la reducción de la cantidad de MOF necesaria para construir estas membranas que, como se detallará más adelante, es aproximadamente un 82 % inferior al reportado en otros trabajos.²⁹

En la **Figura V-21**, se detallan esquemáticamente los tipos de sistemas que se estudian en este apartado de la tesis.

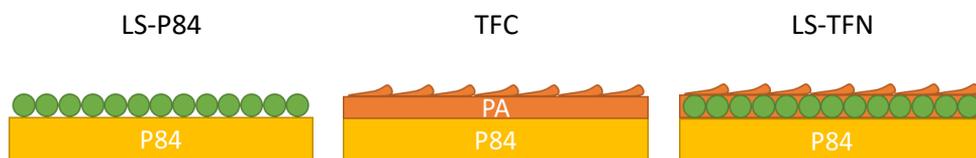


Figura V-21: Representación esquemática de los sistemas a estudiar.

V.4.1. Preparación del soporte P84®

La preparación de los soportes la realizaron investigadores del grupo de investigación CREG, de la Universidad de Zaragoza. Para ello, se utilizó un procedimiento similar al reportado por Solomon y col..³¹ Dicho procedimiento consiste en los siguientes pasos:

- La poliimida Lenzing P84® (adquirida a HP Polymer GmbH) se disuelve en dimetilsulfóxido (DMSO) hasta una concentración del 24 % en masa del polímero.
- La disolución se deja reposar hasta que las burbujas se eliminan completamente. Después, esta se deposita sobre un soporte de polipropileno de tamaño 40 cm x 40 cm (adquirido a Freudenberg) a temperatura ambiente. Se ajusta el espesor de la membrana a 250 μm mediante una cuchilla "doctor blade".
- El polímero resultante se sumerge en agua destilada a 23 °C durante 10 minutos. De esta forma se elimina el disolvente del polímero para formar una membrana porosa (fenómeno conocido como inversión de fases).
- La membrana es transferida a un baño de agua y se deja reposar 1 hora.
- Para eliminar el agua y los restos de DMSO, la membrana se sumerge dos veces durante 1 hora en isopropanol (IPA, pureza 99,5 %, adquirido a Scharlab).
- Para conferir a la membrana resistencia a los disolventes orgánicos, se realiza un procedimiento de entrecruzado entre las cadenas poliméricas. Para ello, las membranas preparadas se tratan con una disolución de hexanodiamina (HDA, pureza 98 %, adquirida a Sigma-Aldrich) en IPA con una concentración de 120 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ durante 16 horas.
- Para eliminar los restos de HDA después del entrecruzado, los soportes se lavan 4 veces durante 1 hora con IPA.
- Para evitar el colapso de los poros de las membranas, estas se acondicionan en un baño de polietilenglicol (PEG, adquirido a Scharlab) en IPA (3:2 en volumen respectivamente).

- Los soportes se secan con papel de filtro.

V.4.2. Deposición de la película selectiva

Para la preparación de la capa de poliamida, se usó la *m*-fenilendiamina (MPD, pureza del 99 %, adquirido a Sigma Aldrich) y el cloruro de trimesoilo (TMC, pureza del 98%, adquirido a Sigma Aldrich) como monómeros. El procedimiento a seguir para la preparación de la capa selectiva de PA, llevado a cabo por investigadores del CREG, es el siguiente:

- Se sitúa la membrana de P84[®] en un soporte de vidrio para filtración.
- Se añaden 30 mL de una disolución de MPD en agua destilada (concentración: 2 g de MPD / 100 mL de agua). Se deja empapar el soporte durante 2 minutos.
- Se elimina el exceso de disolución y se seca el soporte con papel de filtro.
- Se añaden otros 30 mL de una disolución de TMC en hexano (0,1 g de TMC / 100 mL de hexano) al soporte y se deja reaccionar durante 1 min. Para parar la reacción se añaden 10 mL de hexano.
- Se elimina el exceso de disolución de TMC en hexano que no ha reaccionado. Después se añaden otros 10 mL de hexano para eliminar las trazas de TMC que puedan quedar en la membrana.
- Finalmente, se elimina el hexano sobrante con 10 mL de agua destilada.

V.4.3. Deposición de una monocapa de MIL-101(Cr) sobre el soporte P84[®]

La película de nanopartículas de MIL-101(Cr) fue transferida mediante la técnica LS sobre soportes de P84[®]. La deposición de películas ultrafinas de MIL-101(Cr) mediante la técnica LB fue explicada en el Capítulo III de esta tesis. Pese a que la técnica LB probó ser válida para la formación de monocapas homogéneas y con poca presencia de aglomerados de MIL-101(Cr) cuando este MOF se mezcla con el tensioactivo ácido behénico (BA) (1 % en masa), esta técnica no es aplicable cuando

el sustrato es de naturaleza hidrofílica y porosa (como en el caso del P84®). Esto es debido a la humectación del soporte cuando este se sumerge en la subfase acuosa antes de empezar el procedimiento de transferencia por la técnica LB. Cuando se emplea la técnica LS, el sustrato se aproxima en posición horizontal a una velocidad controlada hasta que contacta la película de Langmuir que se encuentra flotando sobre la subfase acuosa. De esta forma, la transferencia del MOF sobre el soporte se produce inmediatamente al contacto con el polímero, superando el problema de la humectación del sustrato.

El procedimiento aplicado para la deposición de la película de MIL-101(Cr) (con 1% de BA) es el siguiente:

- Se forma la película de Langmuir de MIL-101(Cr) + BA siguiendo el procedimiento detallado en el Capítulo III de esta tesis.
- Una vez alcanzada la presión superficial de $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, el soporte de P84® se pone en contacto con la subfase acuosa a una velocidad controlada de $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.
- Una vez transferida la película LS, el sustrato se separa de la subfase a una velocidad de $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

La polimerización interfacial de la PA debe realizarse inmediatamente después de la transferencia de la película LS sobre el soporte de P84® para evitar el colapso de los poros de la membrana.

Se puede caracterizar la deposición de la película LS de MIL-101(Cr) + BA sobre soportes de P84® mediante microscopía electrónica de barrido. En la **Figura V-22** puede observarse como el MOF recubre la práctica totalidad del sustrato dejando pocos huecos y sin apenas aglomeración de las nanopartículas.

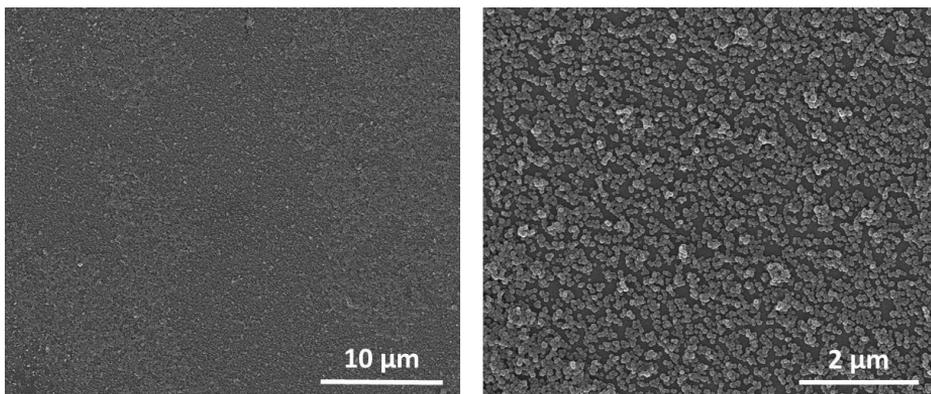


Figura V-22: Imágenes de SEM de películas LS de MIL-101(Cr) + BA sobre sustratos de P84® transferidas a $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

En cuanto a la cantidad de material utilizado para construir las membranas LS-TFN, se puede calcular la densidad de MIL-101(Cr) que va a ser depositado sobre el P84® utilizando el área por mg de MOF a la que se alcanza la presión de transferencia en las isoterma π -A (ver apartado III.5.3. de esta tesis). De esta forma, la máxima cantidad de MOF que se va a depositar sobre el soporte es de $3,8 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. En un trabajo publicado por Van Goethem y col., donde una membrana TFN con nanopartículas de ZIF-8(Zn) se prepara mediante el método convencional, se puede calcular que la densidad de MOF incorporado a la capa selectiva es de $20,8 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (5,5 veces más).²⁹

V.4.4. Caracterización de las membranas LS-TFN

Una vez transferida la película LS de MIL-101(Cr) + BA sobre el soporte de P84®, se forma una película de PA mediante polimerización interfacial para obtener las membranas LS-TFN. Si se toman imágenes mediante microscopía electrónica de barrido de la superficie de las membranas formadas (**Figura V-23**), se observa únicamente la topología característica (con forma de crestas y valles) de la película

de PA. Es por eso que es necesario el uso de técnicas de caracterización adicionales para determinar la presencia de la película de MOF bajo la capa selectiva.

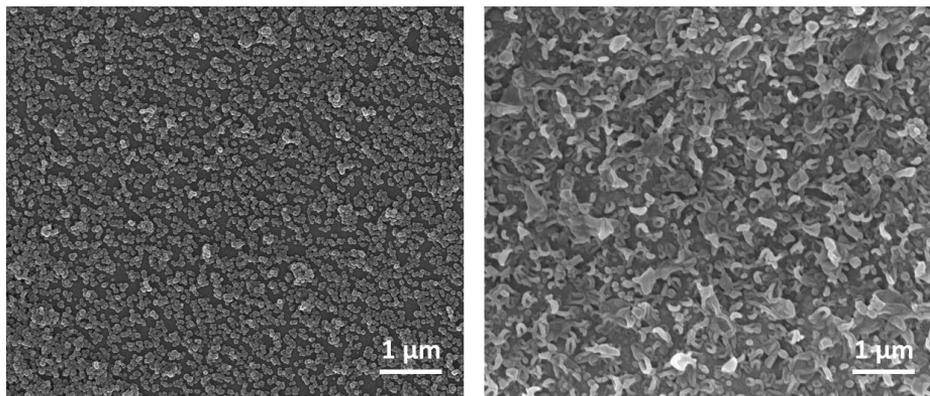


Figura V-23: Imágenes de SEM de la superficie de una película LS de MIL-101(Cr) + BA depositada sobre un sustrato de P84® (izquierda) y de una membrana LS-TFN.

Una de las estrategias que se empleó para llevar a cabo la caracterización fue obtener un perfil de alturas con análisis de la composición atómica de la superficie mediante XPS. En este experimento, se analiza en primer lugar la composición de la superficie de una membrana LS-TFN. A continuación, mediante bombardeo (o *“etching”*) con iones Ar^+ , se va eliminando la película superior de PA de la membrana hasta alcanzar la película LS, haciéndose un análisis de composición elemental periódicamente. A la vez se analizó la composición elemental de una película LS de MIL-101(Cr) + BA sobre P84® como referencia para los porcentajes atómicos de Cr y la relación C/N del soporte.

En la **Tabla V-2** se muestran los porcentajes atómicos relativos de C, N y Cr para dos membranas diferentes, una LS-P84 y otra LS-TFN tras un número de ciclos de bombardeo determinados con Ar^+ . Como puede observarse, antes de empezar los ciclos de bombardeo sobre la membrana LS-TFN, el porcentaje atómico del Cr es detectable pero menor que en la membrana LS-P84. Además, la relación C/N es

menor, lo que indica una mayor presencia de N. Esto indica la presencia de una capa de PA delgada, ya que el Cr presente en el MOF es detectable. Después de aplicar 20 ciclos de bombardeo con Ar^+ a la membrana LS-TFN, se observa un incremento en la relación C/N, indicando que la capa superior de PA (más rica en N que el MOF y el soporte) está siendo destruida. Por otra parte, el porcentaje de Cr se incrementa hasta un valor similar al de la membrana LS-P84. Tras 50 ciclos de bombardeo con iones Ar^+ , el porcentaje atómico del Cr comienza a disminuir y el ratio C/N se incrementa considerablemente, lo que indica que dicho análisis se toma en una posición cercana al soporte de P84®.

Tabla V-2: Composiciones atómicas, expresadas como porcentaje de C, N y Cr, en una membrana LS-P84 y una membrana LS-TFN después de un determinado número de ciclos de bombardeo con Ar^+ .

Sistema	Ciclos de			
	bombardeo con Ar^+	% C	%N	% Cr
LS-P84		95,28	4,50	0,21
LS-TFN	0	86,90	13,02	0,08
	20	89,10	10,68	0,21
	50	95,17	4,70	0,13

Por otra lado, en la **Figura V-24** se muestran los espectros XPS para la región del Cr2p para una membrana LS-P84 y una membrana LS-TFN antes y después de 20 ciclos de bombardeo con Ar^+ . Como se puede observar, los picos de Cr2p en dicha región son prácticamente indistinguibles para la membrana LS-TFN, pero se vuelven similares a los de la membrana LS-P84 tras 20 ciclos de bombardeo.

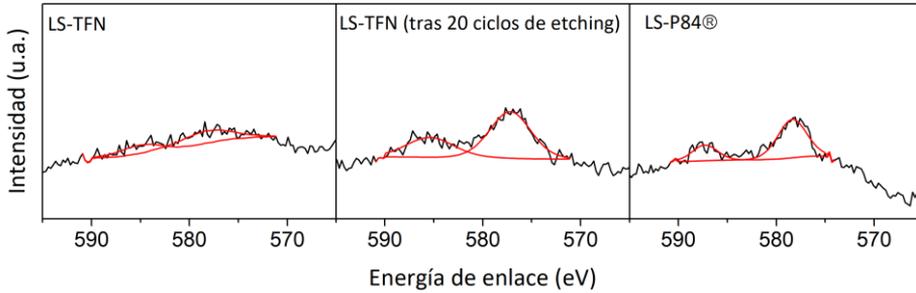


Figura V-24: Región XPS del Cr2p para membranas LS-TFN antes y después de 20 ciclos de bombardeo con Ar⁺ y para una membrana de LS-P84.

Otra manera de caracterizar la presencia de la película LS entre el soporte de P84[®] y la capa selectiva de PA es mediante la obtención de una lamela de la membrana LS-TFN mediante haz de iones focalizados (FIB) y su visualización mediante microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM). Para la preparación de dicha lamela se requirió la deposición de dos capas de Pt, que se suma al recubrimiento de Pt requerido para conferir a la muestra conductividad eléctrica (condición indispensable para la visualización de las muestras no conductoras en técnicas de microscopía electrónica). Por lo tanto, se depositan 3 capas de Pt sobre la muestra.

En la **Figura V-25** se muestra una imagen de STEM de una lamela obtenida de una membrana LS-TFN. En ella se observa la localización de las NP de MIL-101(Cr), las cuales forman una película con poca presencia de aglomerados.

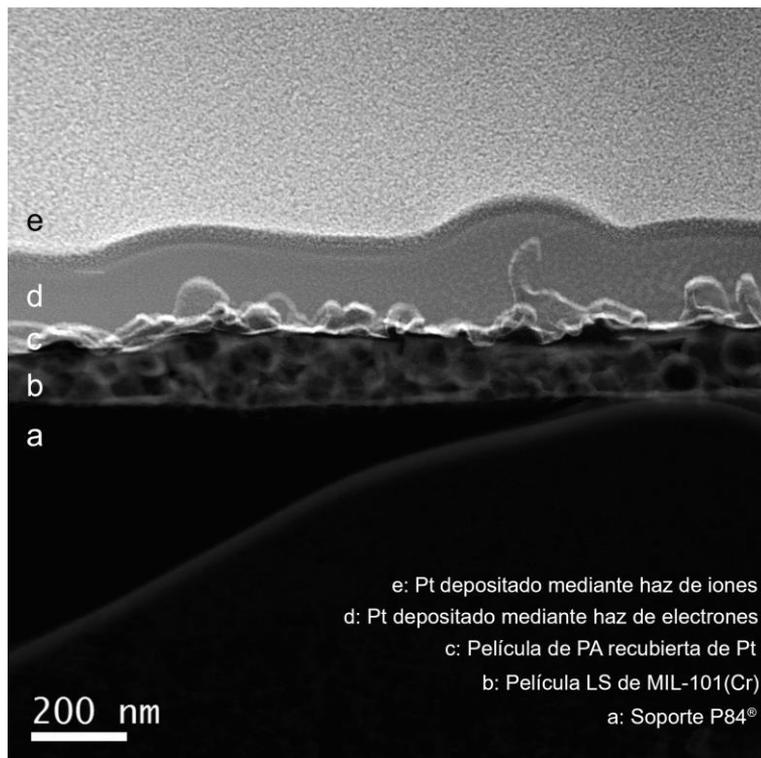


Figura V-25: Imagen STEM de una lamela de una membrana LS-TFN.

Se estudiaron membranas de P84®, LS-P84, TFC, LS-TFN y membranas TFN de MIL-101(Cr) preparadas por el método tradicional (TFN) mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). La rugosidad media (R_a) y la rugosidad cuadrática media (RMS) (este último parámetro es más sensible a la presencia de picos y valles en la muestra) se muestran en la **Tabla V-3**.

Las membranas de P84® muestran una superficie de baja rugosidad ($R_a = 2,1$ nm), lo que las hace apropiadas para la deposición de NP mediante la técnica LS. En comparación con estas, la síntesis de una película de PA mediante polimerización interfacial (membranas TFC) incrementa notablemente la rugosidad ($R_a = 24,8$ nm), así como la deposición de una película LS de MIL-101(Cr) + BA ($R_a = 50,6$ nm). La síntesis de la capa selectiva de PA sobre una membrana LS-P84 (membrana LS-TFN)

reduce la rugosidad de la superficie hasta un valor de 47,0 nm. Si se compara la rugosidad de una membrana LS-TFN y una membrana TFN (preparada por el método tradicional), se obtiene que la deposición en forma de película LS del MOF hace que la rugosidad de la superficie de la membrana sea menor.

Tabla V-3: Rugosidad media (R_a) y rugosidad cuadrática media (RMS) de diferentes muestras estudiadas mediante AFM. Cada valor fue calculado a partir de 3 imágenes diferentes de tamaño $4 \times 4 \mu\text{m}^2$.

	P84®	LS-P84®	TFC	LS-TFN	TFN
R_a (nm)	2,1±0,0	50,6±1,2	24,8±1,7	47,0±0,2	52,7±0,6
RMS (nm)	2,7±0,1	62,8±0,1	30,7±1,5	57,5±1,7	64,7±0,2

En la **Figura V-26** y la **Figura V-27**, se muestran imágenes de AFM de membranas P84®, LS-P84, TFC, LS-TFN y TFN (preparada por el método tradicional). Al comparar las imágenes de AFM obtenidas para membranas TFN y membranas LS-TFN, se observa como en las membranas TFN, el MOF MIL-101(Cr) se distribuye de una manera aleatoria en la capa de PA, algo que no se aprecia en las membranas LS-TFN, que muestran una topografía similar a las membranas TFC.

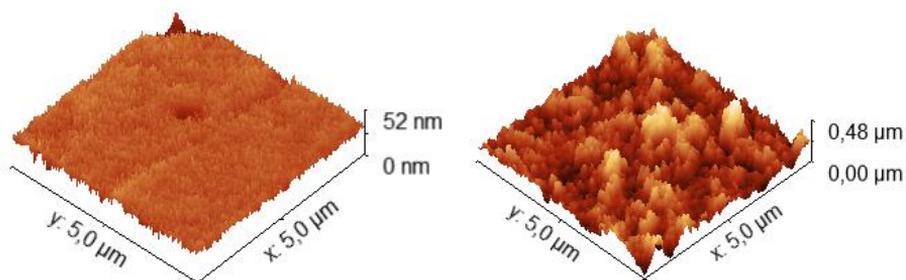


Figura V-26: Imágenes de AFM de un soporte de P84® (izquierda) y una membrana LS-P84 (derecha).

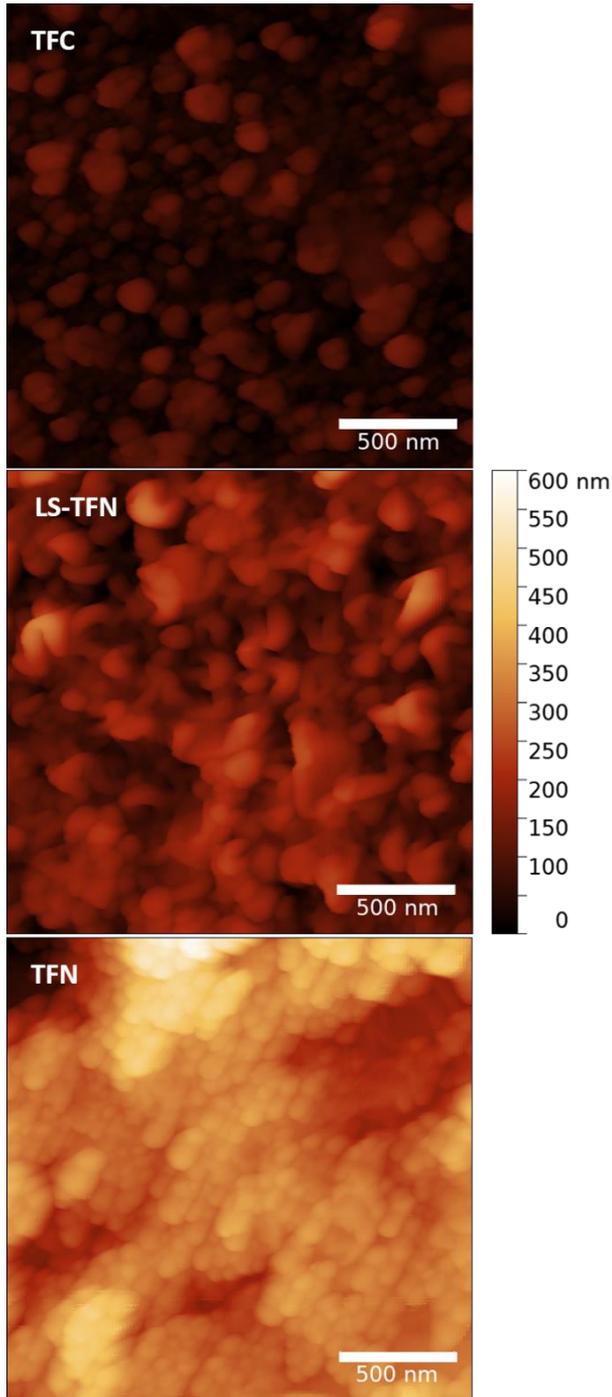


Figura V-27: Imágenes de AFM de membranas TFC, LS-TFN y TFN.

V.4.5. Resultados de la nanofiltración

Se estudió la permeación y el porcentaje de retención de membranas LS-TFN y TFC frente a disoluciones de dos colorantes diferentes en metanol. Los colorantes escogidos fueron Sunset Yellow (abreviado SY y con un peso molecular de 450 Da adquirido a Sigma Aldrich con una pureza del 90%) y Rose Bengal (abreviado RB, peso molecular de 1017 Da adquirido a Sigma Aldrich con una pureza del 95%).

Los experimentos de nanofiltración fueron realizados por investigadores del grupo de investigación CREG. Para ello, se empleó un módulo de membrana Sterlitech HP4750. Las medidas se llevaron a cabo a una presión de 20 bar a temperatura ambiente bajo agitación constante. El procedimiento de medida es el siguiente:

- Las membranas se cortan en discos con un área efectiva de 12 cm² y se sitúan en el fondo del módulo.
- Se hace pasar una disolución de concentración 20 mg·L⁻¹ del colorante en MeOH a través de la membrana durante 30 minutos a una presión de 20 bar.
- Después, la membrana se somete a un post-tratamiento con DMF durante 10 minutos a la misma presión.
- Tras el post-tratamiento, se reinicia el proceso de nanofiltración durante otros 30 minutos.

Al finalizar este procedimiento, se recogen 3 mL de la disolución de partida y otros 3 mL de la disolución obtenida tras pasar por la membrana. Se deja evaporar el MeOH de dichas disoluciones y se añaden 3 mL de agua destilada a cada una. Para calcular la concentración de estas disoluciones en agua destilada, se emplea un espectrofotómetro UV (Jasco V-670). El máximo de absorbancia para el colorante SY es 480 nm, mientras que para RB es 546 nm. Es necesaria una calibración previa para relacionar la absorbancia obtenida con la concentración de las disoluciones.

Para el cálculo de la permeación (en $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$) y de la retención (%), se utilizan las ecuaciones reportadas por Echaide-Gorriz y col., las cuales son:³²

$$Q = \frac{V}{A_m \cdot t} = \left[\frac{L}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right] \quad (\text{V-1})$$

$$\text{Permeación} = \frac{Q}{\Delta p} = \left[\frac{L}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}} \right] \quad (\text{V-2})$$

$$\text{Retención (\%)} = \left(1 - \frac{C_{\text{permeato}}}{C_{\text{residuo}}} \right) \cdot 100 \quad (\text{V-3})$$

Donde V es el volumen (L), A_m es el área efectiva de la membrana (cm^2), t es el tiempo de medida (h) y Δp es la caída de presión a través de la membrana (bar).

Los resultados se reportan en la **Tabla V-4**.

Tabla V-4: Resultados de permeación y retención de membranas LS-TFN y TFC utilizando disoluciones en MeOH de los colorantes Sunset Yellow y Rose Bengal. Los resultados aquí reportados se calculan a partir de la medida de al menos dos membranas.

Membrana	Colorante	Permeación ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)	Retención (%)
LS-TFN	Sunset Yellow	10,1±0,5	91
	Rose Bengal	9,5±2,1	98
TFC	Sunset Yellow	7,5±0,7	94
	Rose Bengal	6,0±0,7	99

Al comparar los resultados obtenidos para ambas membranas (**Figura V-28**), se hace evidente que la presencia de la película LS en la capa selectiva de PA incrementa significativamente la permeación de las membranas tanto para SY (de $7,5 \pm 0,7 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ en membranas TFC a $10,1 \pm 0,5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ en membranas LS-TFN) como para RB (de $6,0 \pm 0,7 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ a $9,5 \pm 2,1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$). Los

porcentajes de rechazo, como se muestra en la **Tabla V-4** fueron mayores del 90% en todos los casos.

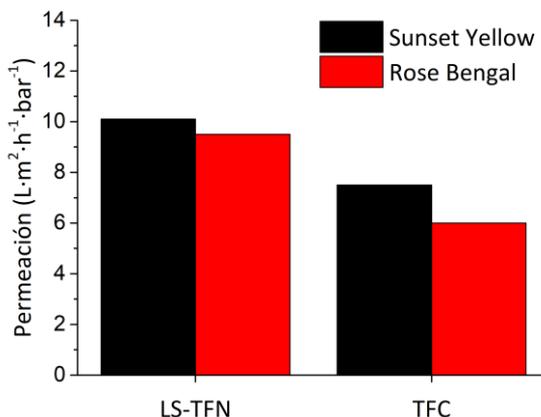


Figura V-28: Comparación de la permeación de membranas LS-TFN y TFC para disoluciones en MeOH de SY y RB.

Con independencia del colorante empleado, los datos obtenidos para las membranas LS-TFN muestran la permeación de MeOH más elevada reportada hasta el momento, sin apenas perjuicio en el porcentaje de retención. Estos excelentes resultados podrían tener su explicación en los siguientes factores:

- La mayor rugosidad de las membranas LS-TFN sobre las TFC, lo que aumentaría el área superficial de la membrana.
- Los poros del MOF MIL-101(Cr), la naturaleza hidrofílica del mismo y su distribución homogénea en la capa selectiva sin apenas formar aglomerados.

Los resultados de este estudio han sido remitidos para su publicación a la revista ACS Applied Materials & Interfaces. el trabajo se encuentra, en estos momentos en fase de revisión.

V.5. PELÍCULAS MIXTAS PARA SEPARACIÓN DE GASES

Como parte de los objetivos del proyecto M⁴CO₂, se están estudiando también diferentes alternativas para la preparación de películas ultradelgadas MOF + polímero para aplicaciones de separación de gases donde las nanopartículas de MOF estén embebidas en la matriz polimérica.

Algunas de las alternativas que se están estudiando son:

- La deposición de una película ultrafina de MOF sobre un soporte ultrapermeable y, sobre esta última, la transferencia de sucesivas películas LB o LS de un polímero que embeba las nanopartículas del MOF. Primeros estudios muestran que esta estrategia puede no ser válida, ya que las películas de polímero que se depositan sobre el MOF no serían continuas, debido a la alta rugosidad de la superficie de la película de MOF.
- La deposición de una película ultrafina de MOF sobre un soporte ultrapermeable y la preparación de una película polimérica encima mediante técnicas de *dip-coating* o *kiss-coating* (una variante de la anterior donde el soporte contacta la disolución que contiene el polímero en vez de ser sumergido en esta³³). Primeros estudios en los que se transfiere una película LS de MIL-101(Cr) sobre PTMSP y se prepara una película de Matrimida® 5218 mediante *kiss-coating* muestran que esta estrategia es prometedora. Sin embargo, es necesario optimizar la preparación de la capa de poliimida y mejorar la deposición del MOF sobre el soporte mediante el uso de la técnica LS.

V.6. CONCLUSIONES

En este capítulo, se ha descrito la preparación de distintos sistemas MOF + Polímero que involucran películas ultrafinas de los mismos para diferentes aplicaciones, como la nanofiltración de disolventes orgánicos o la separación de gases. Las principales conclusiones que se obtienen tras la realización de este trabajo son:

- Se prepararon películas mixtas de Langmuir y LB utilizando la poliimida Matrimida® 5218 y el MOF NH₂-MIL-88B(Fe) (con tamaño de partícula de $1,5 \pm 0,3 \mu\text{m}$ y $0,07 \pm 0,01 \mu\text{m}$) con diferentes cargas del MOF en el polímero.
- Las isothermas π -A muestran que es la poliimida la responsable de las interacciones con la subfase acuosa. La cantidad de MOF en las películas LB está directamente relacionada con el porcentaje de MOF que se añade en las dispersiones iniciales. También se observó que, al reducir el tamaño de MOF al rango nanométrico, la compactación de las películas aumenta.
- Se estudió la deposición de estos sistemas sobre sustratos de diferente naturaleza (hidrofílicos e hidrofóbicos), demostrando la modificación de la superficie de los mismos mediante medidas de ángulo de contacto.
- Se estudió la formación de películas mixtas de la Matrimida® 5218 y el MOF ZIF-8(Zn). En estos sistemas, la aglomeración de las nanopartículas de MOF toma mayor importancia al estudiar altas cargas del MOF en el polímero.
- Se depositaron películas LS del MOF MIL-101(Cr) sobre soportes de la poliimida P84®, las nanopartículas del MOF se embebieron posteriormente en poliamida y se estudió la aplicación de estos sistemas en la nanofiltración de disolventes orgánicos.
- Se consiguió una distribución homogénea y con poco índice de aglomeración del MOF en la película selectiva (caracterizado mediante SEM, STEM, XPS y AFM). Gracias a ello, se obtuvieron excelentes resultados en la nanofiltración de disoluciones de dos colorantes (Sunset Yellow y Rose Bengal) en metanol.

- Se han expuesto las principales líneas de investigación que se seguirán en el futuro para la creación de membranas mixtas que involucren películas ultrafinas de MOF y/o polímeros para aplicaciones en separación de gases.

V.7. REFERENCIAS

- (1) Horcajada, P.; Salles, F.; Wuttke, S.; Devic, T.; Heurtaux, D.; Maurin, G.; Vimont, A.; Daturi, M.; David, O.; Magnier, E.; Stock, N.; Filinchuk, Y.; Popov, D.; Riekkel, C.; Férey, G.; Serre, C. How Linker's Modification Controls Swelling Properties of Highly Flexible Iron(III) Dicarboxylates MIL-88. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (44), 17839–17847.
- (2) McKinlay, A. C.; Eubank, J. F.; Wuttke, S.; Xiao, B.; Wheadey, P. S.; Bazin, P.; Lavalley, J.-C.; Daturi, M.; Vimont, A.; De Weireld, G.; Horcajada, P.; Serre, C.; Morris, R. E. Nitric Oxide Adsorption and Delivery in Flexible MIL-88(Fe) Metal-Organic Frameworks. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (9), 1592–1599.
- (3) Banerjee, R.; Phan, A.; Wang, B.; Knobler, C.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture. *Science* **2008**, *319* (5865), 939–943.
- (4) Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103* (27), 10186–10191.
- (5) Bushell, A. F.; Attfield, M. P.; Mason, C. R.; Budd, P. M.; Yampolskii, Y.; Starannikova, L.; Rebrov, A.; Bazzarelli, F.; Bernardo, P.; Carolus Jansen, J.; Lanč, M.; Friess, K.; Shantarovich, V.; Gustov, V.; Isaeva, V. Gas Permeation Parameters of Mixed Matrix Membranes Based on the Polymer of Intrinsic Microporosity PIM-1 and the Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8. *J. Membr. Sci.* **2013**, *427*, 48–62.
- (6) Benito, J. Fabrication of Langmuir-Blodgett Films of Metal Organic Frameworks. TFM, máster en materiales nanoestructurados para aplicaciones nanotecnológicas, Universidad de Zaragoza, **2015**.
- (7) Serre, C.; Millange, F.; Surblé, S.; Férey, G. A Route to the Synthesis of Trivalent Transition-Metal Porous Carboxylates with Trimeric Secondary Building Units. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (46), 6285–6289.
- (8) Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubank, J. F.; Heurtaux, D.; Clayette, P.; Kreuz, C.; Chang, J.-S.; Hwang, Y. K.; Marsaud, V.; Bories, P.-N.; Cynober, L.; Gil, S.; Férey, G.; Couvreur, P.; Gref, R. Porous Metal-Organic-Framework Nanoscale Carriers as a Potential Platform for Drug Delivery and Imaging. *Nat. Mater.* **2010**, *9* (2), 172–178.

- (9) Pham, M.-H.; Vuong, G.-T.; Vu, A.-T.; Do, T.-O. Novel Route to Size-Controlled Fe–MIL-88B–NH₂ Metal–Organic Framework Nanocrystals. *Langmuir* **2011**, *27* (24), 15261–15267.
- (10) Fenero, M. Fabricación de Películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett de Materiales Nanoestructurados. Postgrado de iniciación a la investigación, Universidad de Zaragoza, **2014**.
- (11) Castarlenas, S.; Tellez, C.; Coronas, J. Gas Separation with Mixed Matrix Membranes Obtained from MOF UiO-66-Graphite Oxide Hybrids. *J. Membr. Sci.* **2017**, *526*, 205–211.
- (12) Budd, P. M.; Msayib, K. J.; Tattershall, C. E.; Ghanem, B. S.; Reynolds, K. J.; McKeown, N. B.; Fritsch, D. Gas Separation Membranes from Polymers of Intrinsic Microporosity. *J. Membr. Sci.* **2005**, *251* (1–2), 263–269.
- (13) Budd, P. M.; Ghanem, B. S.; Makhseed, S.; McKeown, N. B.; Msayib, K. J.; Tattershall, C. E. Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs): Robust, Solution-Processable, Organic Nanoporous Materials. *Chem. Commun.* **2004**, *0* (2), 230–231.
- (14) Zornoza, B.; Irusta, S.; Téllez, C.; Coronas, J. Mesoporous Silica Sphere–Polysulfone Mixed Matrix Membranes for Gas Separation. *Langmuir* **2009**, *25* (10), 5903–5909.
- (15) Seoane, B.; Coronas, J.; Gascon, I.; Benavides, M. E.; Karvan, O.; Caro, J.; Kapteijn, F.; Gascon, J. Metal–organic Framework Based Mixed Matrix Membranes: A Solution for Highly Efficient CO₂ Capture? *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (8), 2421–2454.
- (16) Benito, J.; Fenero, M.; Sorribas, S.; Zornoza, B.; Msayib, K. J.; McKeown, N. B.; Téllez, C.; Coronas, J.; Gascón, I. Fabrication of Ultrathin Films Containing the Metal Organic Framework Fe–MIL-88B–NH₂ by the Langmuir–Blodgett Technique. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2015**, *470*, 161–170.
- (17) Marchetti, P.; Jimenez Solomon, M. F.; Szekely, G.; Livingston, A. G. Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (21), 10735–10806.
- (18) Han, S.; Wong, H.-T.; Livingston, A. G. Application of Organic Solvent Nanofiltration to Separation of Ionic Liquids and Products from Ionic Liquid Mediated Reactions. *Chem. Eng. Res. Des.* **2005**, *83* (3), 309–316.
- (19) Wong, H.; Pink, C. J.; Ferreira, F. C.; Livingston, A. G. Recovery and Reuse of Ionic Liquids and Palladium Catalyst for Suzuki Reactions Using Organic Solvent Nanofiltration. *Green Chem.* **2006**, *8* (4), 373–379.
- (20) Wood, J.; Gifford, J.; Arba, J.; Shaw, M. Production of Ultrapure Water by Continuous Electrodeionization. *Desalination* **2010**, *250* (3), 973–976.
- (21) Vandezande, P.; Gevers, L. E. M.; Vankelecom, I. F. J. Solvent Resistant Nanofiltration: Separating on a Molecular Level. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (2), 365–405.

- (22) Koros, W. J.; Mahajan, R. Pushing the Limits on Possibilities for Large Scale Gas Separation: Which Strategies? *J. Membr. Sci.* **2000**, *175* (2), 181–196.
- (23) Soroko, I.; Lopes, M. P.; Livingston, A. The Effect of Membrane Formation Parameters on Performance of Polyimide Membranes for Organic Solvent Nanofiltration (OSN): Part A. Effect of Polymer/Solvent/Non-Solvent System Choice. *J. Membr. Sci.* **2011**, *381* (1), 152–162.
- (24) See Toh, Y. H.; Lim, F. W.; Livingston, A. G. Polymeric Membranes for Nanofiltration in Polar Aprotic Solvents. *J. Membr. Sci.* **2007**, *301* (1), 3–10.
- (25) Sorribas, S.; Gorgojo, P.; Téllez, C.; Coronas, J.; Livingston, A. G. High Flux Thin Film Nanocomposite Membranes Based on Metal–Organic Frameworks for Organic Solvent Nanofiltration. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (40), 15201–15208.
- (26) Qiao, X.; Chung, T.-S. Diamine Modification of P84 Polyimide Membranes for Pervaporation Dehydration of Isopropanol. *AIChE J.* **2006**, *52* (10), 3462–3472.
- (27) Jeong, B.-H.; Hoek, E. M. V.; Yan, Y.; Subramani, A.; Huang, X.; Hurwitz, G.; Ghosh, A. K.; Jawor, A. Interfacial Polymerization of Thin Film Nanocomposites: A New Concept for Reverse Osmosis Membranes. *J. Membr. Sci.* **2007**, *294* (1), 1–7.
- (28) Lau, W. J.; Gray, S.; Matsuura, T.; Emadzadeh, D.; Paul Chen, J.; Ismail, A. F. A Review on Polyamide Thin Film Nanocomposite (TFN) Membranes: History, Applications, Challenges and Approaches. *Water Res.* **2015**, *80*, 306–324.
- (29) Goethem, C. V.; Verbeke, R.; Hermans, S.; Bernstein, R.; Vankelecom, I. F. J. Controlled Positioning of MOFs in Interfacially Polymerized Thin-Film Nanocomposites. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (42), 16368–16376.
- (30) Melnikova, G. B.; Zhavnerko, G. K.; Chizhik, S. A.; Bilydukevich, A. V. Structure and Mechanical Properties of Ultrafiltration Membranes Modified with Langmuir–Blodgett Films. *Pet. Chem.* **2016**, *56* (5), 406–412.
- (31) Solomon, M. F. J.; Bhole, Y.; Livingston, A. G. High Flux Hydrophobic Membranes for Organic Solvent Nanofiltration (OSN)-Interfacial Polymerization, Surface Modification and Solvent Activation. *J. Membr. Sci.* **2013**, *434*, 193–203.
- (32) Echaide-Górriz, C.; Sorribas, S.; Téllez, C.; Coronas, J. MOF Nanoparticles of MIL-68(Al), MIL-101(Cr) and ZIF-11 for Thin Film Nanocomposite Organic Solvent Nanofiltration Membranes. *RSC Adv.* **2016**, *6* (93), 90417–90426.
- (33) Dibrov, G. A.; Volkov, V. V.; Vasilevsky, V. P.; Shutova, A. A.; Bazhenov, S. D.; Khotimsky, V. S.; van de Runstraat, A.; Goetheer, E. L. V.; Volkov, A. V. Robust High-Permeance PTMSP Composite Membranes for CO₂ Membrane Gas Desorption at Elevated Temperatures and Pressures. *J. Membr. Sci.* **2014**, *470*, 439–450.

Capítulo VI

Conclusiones y perspectivas de futuro

VI.1. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE FUTURO

Esta tesis doctoral, enmarcada dentro del proyecto europeo “Energy efficient MOF-based Mixed Matrix Membranes for CO₂ Capture” (M⁴CO₂), tenía como objetivo la preparación de películas ultrafinas de MOF, polímeros y mezclas de los mismos para procesos de separación y adsorción. Las principales conclusiones del trabajo expuesto en esta memoria se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Se ha puesto a punto un dispositivo de fabricación propia basado en la microbalanza de cuarzo para la determinación de las propiedades de adsorción de gases de películas ultradelgadas.
- Se han preparado, optimizado y caracterizado las películas LB formadas por el MOF MIL-101(Cr). Para incrementar la homogeneidad de las películas, se ha empleado una co-dispersión con un tensoactivo, el ácido behénico. Se han estudiado las propiedades de adsorción de CO₂ de las películas antes mencionadas, obteniendo una buena correlación con los resultados obtenidos mediante métodos gravimétricos clásicos.
- Se ha estudiado la formación de películas ultradelgadas mediante la técnica LB y LS de las poliiimidas Matrimida® 5218 y 6FDA-DAM y los polímeros de microporosidad intrínseca PIM-1 y PIM-EA-TB(H₂). En cuanto a las poliiimidas, tanto la técnica LB como la LS son apropiadas para la preparación de películas compactas y homogéneas. Sin embargo, la técnica LS parece más apropiada cuando se trabaja con los PIM (especialmente con el PIM-1).
- Se han transferido películas LS de Matrimida® 5218 y PIM-EA-TB(H₂) sobre membranas formadas por el polímero ultrapermeable PTMSP. En ambos casos, se consigue la formación de una capa selectiva que aumenta la selectividad de dichas membranas con una alta permeación. En el caso del PIM-EA-TB(H₂) se obtuvo que, mediante la transferencia de 30 películas LS se alcanzan valores de

selectividad similares a los de las películas densas de este polímero con una permeación de CO₂ hasta 7 veces superior.

- Se ha estudiado el comportamiento de las películas mixtas formadas por la poliimida Matrimida® 5218 y el MOF NH₂-MIL-88B(Fe). Se consiguió una buena dispersión de las partículas del MOF sobre la película polimérica con independencia de la concentración de MOF en el polímero y el tamaño de partícula del mismo. Se logró la transferencia de dichas películas sobre sustratos de diferente naturaleza, lo cual incrementa el interés del estudio de dichas películas.
- Se prepararon membranas TFN incorporando una película LS del MOF MIL-101(Cr). Gracias a la alta ordenación y la escasa presencia de aglomerados de nanopartículas del MOF en la película, se consiguió incrementar la permeación manteniendo altos coeficientes de retención al filtrar disoluciones de los colorantes Sunset Yellow y Rose Bengal en metanol.

Durante el tiempo que dure el proyecto europeo, queda pendiente el estudio de diferentes alternativas para la preparación de películas ultradelgadas en las que el MOF quede embebido en la matriz polimérica. Dichos objetivos se pueden lograr mediante la aplicación de técnicas como el *kiss-coating* de polímeros sobre películas LB o LS de MOF. En el grupo PLATON, se proseguirán y se ampliarán las líneas de trabajo ya iniciadas, gracias a la contribución de otros doctorandos y la realización de trabajos de fin de grado y trabajos de fin de máster.