

## Trabajo Fin de Grado

Preparación de membranas poliméricas de Pebax® mejoradas con nanopartículas para el tratamiento de corrientes gaseosas de postcombustión.

Preparation of polymeric Pebax® membranas improved with nanoparticles for the process of gaseous streams of post-combustion.

Autor/es

Marcos Ballester Catalán

Director/es

Carlos Téllez Ariso

Escuela de Ingeniería y Arquitectura, Zaragoza,  
Septiembre 2019



Agradecimientos:

Quería agradecer a los profesores Carlos Téllez y Joaquín Coronas por permitirme realizar este TFG y su constante seguimiento por su parte. También quisiera agradecer al grupo de investigación CREG por la ayuda que me han aportado, en especial a Javier Sanchez por su tiempo y ayuda en la realización de la parte experimental de este TFG.

También me gustaría agradecer la financiación económica recibida mediante el proyecto MAT2016-77290-R del Ministerio de Economía y Competitividad y Fondos FEDER.

Por último, quisiera agradecer el permitirme usar las instalaciones del Laboratorio de Microscopías Avanzadas en el Instituto de Nanociencia de Aragón (LMA-INA) de la Universidad de Zaragoza.



## RESUMEN

A lo largo de este trabajo, se recoge la memoria del proyecto fin de grado de ingeniería química titulado “Preparación de membranas poliméricas de Pebax® mejoradas con nanopartículas para el tratamiento de corrientes gaseosas de postcombustión”. Un proyecto que ha sido desarrollado en los laboratorios del Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) y el instituto de ciencias materiales de Aragón (ICMA), dentro del grupo de investigación CREG (Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería del Reactor) que está encuadrado en el departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente.

Este TFG se ha basado en el análisis y estudio de la interacción del Pebax® 1041 con otros materiales poliméricos para la preparación de membranas soportadas selectivas a la mezcla gaseosa CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Para ello, se comenzó preparando una emulsión de Pebax® 1041 al 5% en peso en agua que se depositó mediante *drop-casting* sobre distintos materiales de soporte (PTMSP, PDMS y PSF) con el objetivo de encontrar el que mejor interaccionase con el Pebax® 1041. La PSF con una capa de PTMSP a modo de *gutter layer* resultó ser el soporte con las mejores prestaciones, y sobre él se depositaron distintas cantidades de Pebax® 1041 con el objetivo de encontrar la cantidad de Pebax® 1041 que resultara en el espesor de membrana óptimo para maximizar la selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y la permeación de CO<sub>2</sub> de las membranas soportadas. Finalmente, se buscó mejorar el rendimiento de separación de gases de las membranas de Pebax® 1041 adicionando distintos materiales de relleno (sílice y *MWCNT*) en su matriz polimérica. Partiendo de emulsiones de cada uno de los materiales de relleno en distintas concentraciones, se investigó qué concentraciones de estos materiales de relleno eran más idóneas. Además, al igual que como se hizo con la emulsión de Pebax® 1041 al 5% en peso, se depositaron distintas cantidades de cada emulsión para así poderse conocer qué cantidad de cada emulsión se debía depositar sobre el material de soporte.

Durante el avance del proyecto se llevó a cabo la caracterización de las membranas a través de distintos análisis (SEM, TGA, FTIR, XRD y adsorción de N<sub>2</sub>) con el objetivo de conocer las propiedades morfológicas y estructurales de cada una de ellas. Las distintas membranas poliméricas fueron sometidas a ensayos de separación de una corriente compuesta por CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> cuya composición (10/90 v/v) se asemeja a la de una corriente real postcombustión para poder conocer el rendimiento de cada una de ellas.



## Índice

1	Introducción .....	1
1.1	Antecedentes del proyecto .....	1
1.2	Estado del arte.....	2
1.3	Descripción proyecto .....	4
1.4	Objetivos del proyecto .....	5
2	Método Experimental .....	7
2.1	Clasificación de las membranas preparadas.....	7
2.2	Disoluciones y emulsiones de trabajo .....	8
2.3	Membranas de Pebax® 1041 soportadas .....	8
2.3.1	PDMS como soporte .....	8
2.3.2	PTMSP como soporte .....	11
2.3.3	Polisulfona (PSF) como soporte.....	12
2.3.4	Soportes de polisulfona y PTMSP como <i>gutter layer</i> .....	13
2.4	Membranas mixtas densas autosoportadas .....	15
2.4.1	Membranas mixtas densas autosoportadas con sílice como material de relleno .....	16
2.4.2	Membranas densas autosoportadas con MWCNT como material de relleno .....	16
2.5	Caracterización de las membranas.....	16
2.5.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	17
2.5.2	Análisis termogravimétrico (TGA) .....	17
2.5.3	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .....	18
2.5.4	Difracción de rayos X (XRD) .....	18
2.5.5	Adsorción de N <sub>2</sub> (BET).....	18
2.6	Medidas de separación de gases.....	18
3	Resultados y discusión.....	21

3.1 Caracterización de membranas .....	21
3.1.1 PDMS como soporte .....	21
3.1.2 PTMSP como material de soporte .....	23
3.1.3 PSF + PTMSP como <i>gutter layer</i> .....	23
3.2 Medidas de separación de gases .....	40
3.2.1 Separación de gases de las membranas de PDMS como material de soporte .....	40
3.2.2 Separación de gases de las membranas de PTMSP como material de soporte .....	41
3.2.3 Separación de gases de las membranas de PSF + PTMSP como material de soporte .....	42
3.2.4 Resumen general de las medidas de separación de gases .....	45
4 Conclusiones y trabajos futuros .....	49
5 Bibliografía .....	53





## 1 Introducción

### 1.1 Antecedentes del proyecto

En los últimos años se ha producido una creciente consciencia y preocupación hacia los problemas que sufren nuestros entornos. Estos problemas son provocados, en gran medida, por el desarrollo del estado de bienestar por parte del ser humano. Uno de los más preocupantes es el conocido como “efecto invernadero” el cual es debido mayoritariamente a la emisión indiscriminada de gases de efecto invernadero en procesos de combustión. Aunque son diversos los gases considerados de efecto invernadero, es el  $\text{CO}_2$  el que mayoritariamente se emite y el mayor responsable de este efecto. Según los datos mostrados por la NOAA (Administración Nacional Oceánica y Atmosférica) las emisiones de  $\text{CO}_2$  no han parado de aumentar en los últimos sesenta años (ver Figura 1). (“*Earth System Research Laboratory*”, 2019)

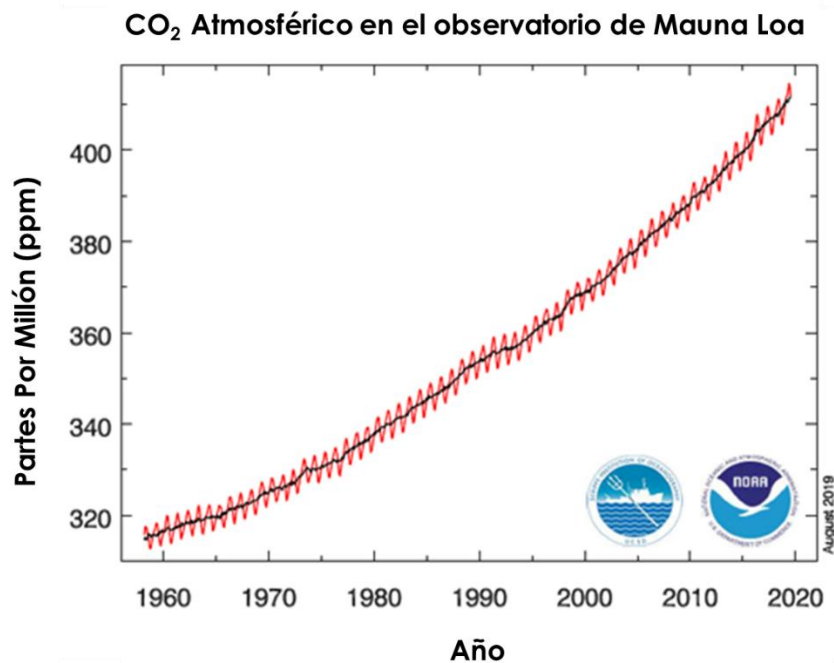


FIGURA 1. Evolución en las emisiones de  $\text{CO}_2$  en los últimos años, “adaptado de *Earth System Research Laboratory*, 2019”.

Ante este problema existen principalmente tres tecnologías de captura para tratar de reducir las emisiones de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera: la absorción química mediante aminas, adsorción física en sólidos y la separación con membranas. (Bernardo, Drioli y Golemme, 2009)

La absorción con aminas está ampliamente extendida en el ámbito industrial, siendo el método más empleado para la captura de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, la tecnología de separación de CO<sub>2</sub> con membranas se está haciendo cada vez más importante debido a que su instalación es de fácil escalado y menos compleja (por ejemplo, la absorción por aminas necesita de unas condiciones de presión y temperatura más extremas que provoca la adición de otros equipos al proceso), presenta mejor rendimiento y mayor eficiencia energética a pequeños caudales (<6000 Nm<sup>3</sup>/h) y su coste de fabricación es menor. (Bernardo et al. 2009)

## 1.2 Estado del arte

Como ya se ha mencionado, la eliminación de CO<sub>2</sub> con membranas poliméricas se considera una vía de trabajo muy prometedora para la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. La separación por membranas se puede llevar a cabo por diferencia de tamaño entre los compuestos que forman la corriente que se desea separar. En este caso la diferencia de los diámetros cinéticos del CO<sub>2</sub> (3,30 Å) y el N<sub>2</sub> (3,64 Å) es pequeña y la separación se ve más favorecida por la diferencia de solubilidades de ambos gases, ya que el CO<sub>2</sub> es más condensable que el N<sub>2</sub>. (García-Abuín, Gómez-Díaz, López y Navaza, 2012)

La idea es conseguir una membrana de un material que sea permeable con respecto a uno de los dos compuestos (en este caso al CO<sub>2</sub>) y que posea una alta selectividad de un compuesto respecto a otro para así, poder obtener una corriente rica en CO<sub>2</sub> (permeado) y otra corriente rica en nitrógeno (concentrado). (Aroon, Ismail, Matsuura y Montazer-Rahmati, 2010)

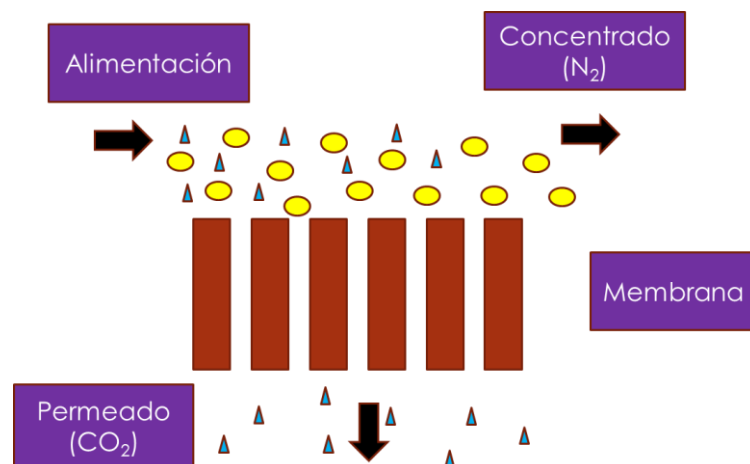


FIGURA 2. Esquema de funcionamiento de una membrana. CO<sub>2</sub> (Triángulos azules) y N<sub>2</sub> (Círculos amarillos)

En la figura 2 se muestra un esquema del funcionamiento de una membrana. En ella, la corriente de alimentación se considera que solo está formada por CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> con una composición CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 15/85 (v/v), aunque es cierto que a nivel industrial está formada por otros compuestos como H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub>, oxígeno inquemado, CO, SO<sub>x</sub> etc. (García-Abuín et al. 2012)

La separación del CO<sub>2</sub> con respecto del N<sub>2</sub> se produce de la siguiente manera: la corriente de alimentación entra en contacto con la membrana, existiendo una importante diferencia de concentración de CO<sub>2</sub> entre ambos lados de la misma que supone la fuerza impulsora del proceso. A consecuencia de esta fuerza impulsora, el CO<sub>2</sub> se solubiliza en la membrana y posteriormente difunde a través de ella hasta alcanzar el otro lado de la membrana. Finalmente se produce la desorción del CO<sub>2</sub>, que se recoge en el flujo de permeado. Por otro lado, el N<sub>2</sub> se solubiliza en menor cantidad en la membrana, por lo que forma una corriente rica en este denominado concentrado (el flujo que sale rechazado por la membrana).

Sin embargo, como en cualquier otro proceso, no existe la idealidad provocando que no se produzca la separación completa de la corriente de alimentación. Los dos parámetros que definen el rendimiento de las membranas son la permeabilidad de CO<sub>2</sub> (P<sub>x</sub>) y la selectividad (α<sub>x/y</sub>) del componente deseado (x) con respecto al no deseado (y). La permeabilidad de CO<sub>2</sub> determina la cantidad de CO<sub>2</sub> que puede atravesar la membrana. La permeabilidad se relaciona con el espesor y el área de la membrana, así como, con el caudal de CO<sub>2</sub> y la diferencia de presión parcial existente entre ambos lados de la membrana. (Dai, Ansaloni y Deng, 2016)

Esto se puede observar en la ecuación 1:

*Ecuación 1*

$$P_x = \frac{e \times Q_x}{\Delta p_x \times A}$$

P<sub>x</sub>: Permeabilidad del componente deseado.

e: Espesor de la membrana.

Q<sub>x</sub>: Caudal del componente deseado.

Δp<sub>x</sub>: Diferencia de presión parcial entre ambos lados de la membrana.

A: Área de la membrana.

Por otro lado, cuando se quieren comparar membranas de distintos espesores o membranas en las que es muy difícil conocer su espesor, se usa la permeación, midiéndose en GPU (del inglés “*Gas Permeation Unit*”). La permeación se obtiene de eliminar el espesor de la ecuación de permeabilidad (ver ecuación 2). (Dai et al. 2016)

*Ecuación 2*

$$\frac{P_x}{e} = \frac{Q_x}{\Delta p_x \times A}$$

Por su parte, la selectividad es la preferencia de la membrana por un compuesto con respecto al otro. Esta viene determinada por el cociente de la permeabilidad de CO<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub>, como puede verse en la ecuación 3. (Dai et al. 2016)

*Ecuación 3*

$$\alpha_{x/y} = \frac{P_x}{P_y}$$

$\alpha_{x/y}$ : Selectividad del componente deseado

### 1.3 Descripción proyecto

A lo largo de este proyecto, se estudiarán las características del Pebax® 1041 (ver anexo 1.1) como material polimérico para la preparación de membranas partiendo de los resultados obtenidos en trabajos anteriores. (Javierre, 2019)

Se fabricarán membranas poliméricas a partir de distintos materiales de soporte, adicionándoles la cantidad idónea de Pebax® 1041 que maximice la selectividad y permeación de dichas membranas. Otro paso para realizar será la adición de materiales de relleno en forma de nanopartículas en la matriz polimérica de las membranas obteniéndose así membranas de tipo mixto con propiedades mejoradas.

Además, las membranas serán sometidas a diversas técnicas de caracterización (SEM, TGA, FTIR, XRD y BET) para conocer las propiedades de las membranas y como afectan estas a los resultados que se han obtenido.

## 1.4 Objetivos del proyecto

El presente Trabajo Fin de Grado, titulado “Preparación de membranas poliméricas de Pebax® (del inglés, *Polyether Block Amide Extreme*) mejoradas con nanopartículas para el tratamiento de corrientes gaseosas de postcombustión”, del Grado de Ingeniería Química de la Universidad de Zaragoza ha sido realizado en los laboratorios del Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) y el instituto de ciencias materiales de Aragón (ICMA), dentro del grupo de investigación CREG (Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería del Reactor) que está encuadrado en el departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente.

En este proyecto se abordarán los siguientes objetivos:

- Comprobar la interacción que posee el Pebax® 1041 con distintos materiales de soporte y encontrar el que posee la mayor compatibilidad con este polímero.
- Depositar distintas cantidades de Pebax® 1041 sobre el soporte para poder encontrar el espesor de Pebax® 1041 idóneo que maximice tanto la selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> como la permeación de CO<sub>2</sub> de las membranas poliméricas.
- Probar cómo afecta a la capacidad de separación de gases de las membranas la incorporación de distintos materiales de relleno, en distintas concentraciones y cantidades, en la matriz de las membranas poliméricas.
- Estudiar la capacidad de separación de las membranas preparadas ante una corriente de alimentación compuesta por CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en proporciones similares a las de una corriente de postcombustión real.
- Caracterizar las membranas preparadas utilizando para ello distintas técnicas de análisis: Análisis Termogravimétrico (TGA), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de rayos X (XRD), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y adsorción de N<sub>2</sub> (BET).



## 2 Método Experimental

A lo largo de este apartado se expondrán, las emulsiones preparadas, los materiales usados como soporte, además de los procesos y pasos utilizados para la preparación de los distintos tipos de membranas funcionales capaces de separar el CO<sub>2</sub> del N<sub>2</sub> en una corriente gaseosa que se asemeja a la de una mezcla postcombustión.

### 2.1 Clasificación de las membranas preparadas

Durante el transcurso de este proyecto se desarrollaron principalmente dos grupos de membranas: membranas de Pebax® 1041 soportadas y membranas mixtas autoportadas (ver Figura 3 y Figura 4).

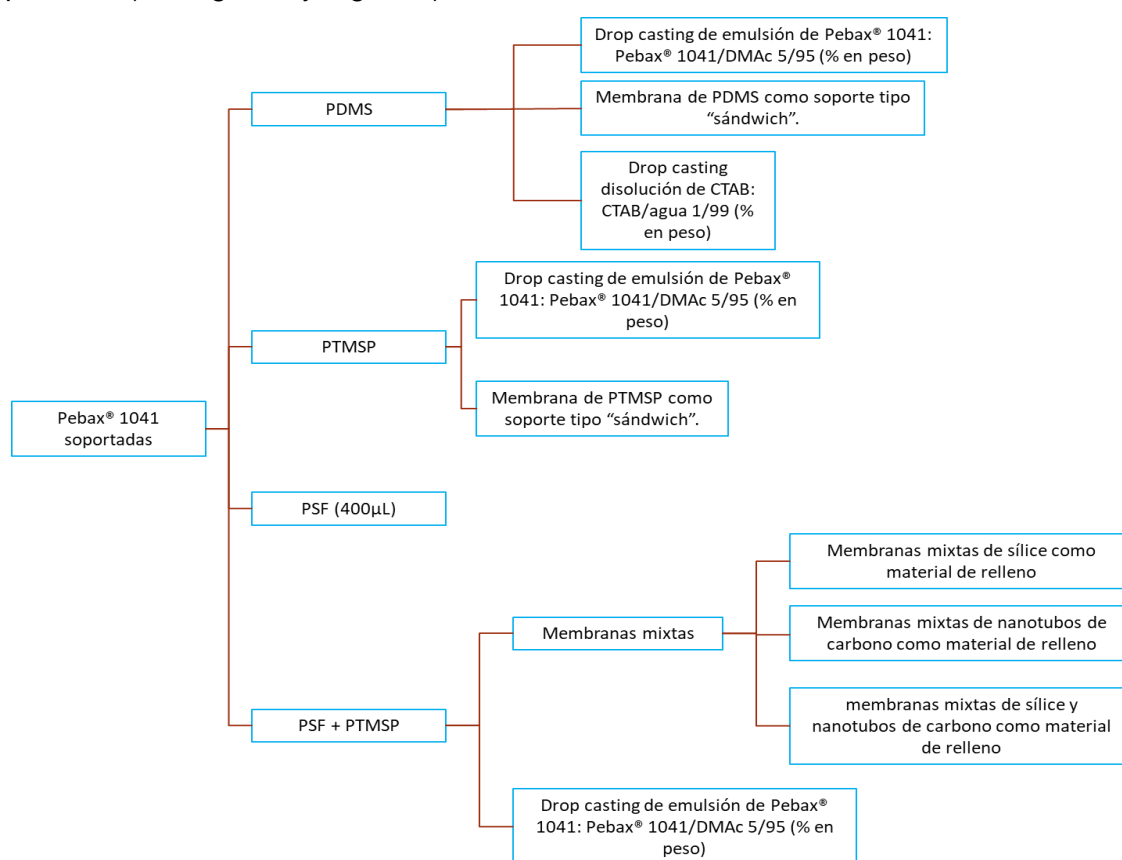


FIGURA 3. Clasificación de membranas de Pebax® 1041 soportadas en función del polímero utilizado como soporte.

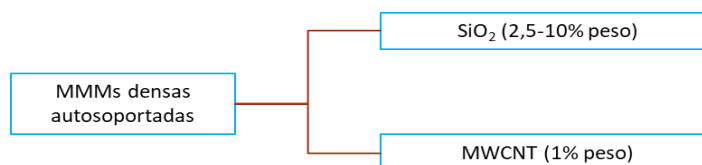


FIGURA 4. Clasificación de membranas mixtas densas autoportadas.



En los sucesivos apartados que se mostrarán a continuación, se explicarán los procedimientos seguidos para la obtención de cada una de estas membranas, así como, sus características físicas y que resultados arrojan.

## 2.2 Disoluciones y emulsiones de trabajo

Antes de explicar qué pasos y qué procesos se han seguido para la obtención de estas membranas, es necesario explicar qué disoluciones y emulsiones se han utilizado con estas membranas, cómo se han obtenido y el porqué de usar estas y no otras. A continuación, se listan todas las usadas con este tipo de membranas:

- Emulsión de Pebax® 1041: Pebax® 1041/DMAc 5/95 (%peso).
- Disolución de sílice: SiO<sub>2</sub>/Pebax® 1041 1/99 (%peso).
- Disolución de sílice: SiO<sub>2</sub>/Pebax® 1041 2,5/97,5 (%peso).
- Disolución de sílice: SiO<sub>2</sub>/Pebax® 1041 5/95 (%peso).
- Disolución de sílice: SiO<sub>2</sub>/Pebax® 1041 10/90 (%peso).
- Emulsión de sílice: SiO<sub>2</sub>/Pebax® 1041 1/99 (%peso).
- Emulsión de sílice: SiO<sub>2</sub>/Pebax® 1041 5/95 (%peso).
- Emulsión de sílice: SiO<sub>2</sub>/Pebax® 1041 10/90 (%peso).
- Emulsión de sílice: SiO<sub>2</sub>/EtOH 10/90 (%peso).
- Emulsión de nanotubos de carbono: MWCNT/Pebax® 1041 1/99 (%peso).
- Emulsión de sílice y MWCNT: SiO<sub>2</sub>/emulsión de MWCNT 1% 5/95 (%peso).
- Emulsión de sílice y MWCNT: SiO<sub>2</sub>/emulsión de MWCNT 1% 5/95 (%peso).

La información concreta sobre los reactivos y disolventes utilizados en la preparación de cada una de ellas puede verse en el Anexo 1.2. Por otro lado, en el anexo 1.3 puede verse los procedimientos y pasos seguidos para la obtención de dichas emulsiones.

## 2.3 Membranas de Pebax® 1041 soportadas

### 2.3.1 PDMS como soporte

En otros proyectos anteriores a este (Javierre, 2019) se utilizó el polímero polidimetilsiloxano (PDMS) como material de soporte. Se podía observar que, por lo general, las membranas en las que este material intervenía poseían una alta permeación de CO<sub>2</sub>, pero a costa de una bajada de la selectividad de CO<sub>2</sub> frente a N<sub>2</sub>. La idea era

comprobar si este material, por sí solo podía ser un material de soporte viable. Para ello se prepararon membranas de Pebax® 1041 sobre soportes de este material siguiendo diferentes procedimientos (ver figura 3).

- Drop casting de emulsión de Pebax® 1041: Pebax® 1041/DMAc 5/95 (% peso).

La primera prueba que se realizó con el PDMS fue, depositar 600 µL de emulsión de Pebax® 1041: Pebax® 1041/DMAc 5/95 (% peso) sobre una porción densa de este mediante la técnica de drop casting. (ver Anexo 1.3)

Tras depositar la emulsión de Pebax® 1041, se dejó secando la membrana a temperatura ambiente durante un día para que se evaporara el disolvente. Al siguiente día, se introdujo la membrana en una estufa a 65 °C y a vacío (30 mbar), permaneciendo así otro día entero y eliminándose así todo resto de disolvente que pudiese haber permanecido atrapado todavía en la membrana (ver Figura 5).

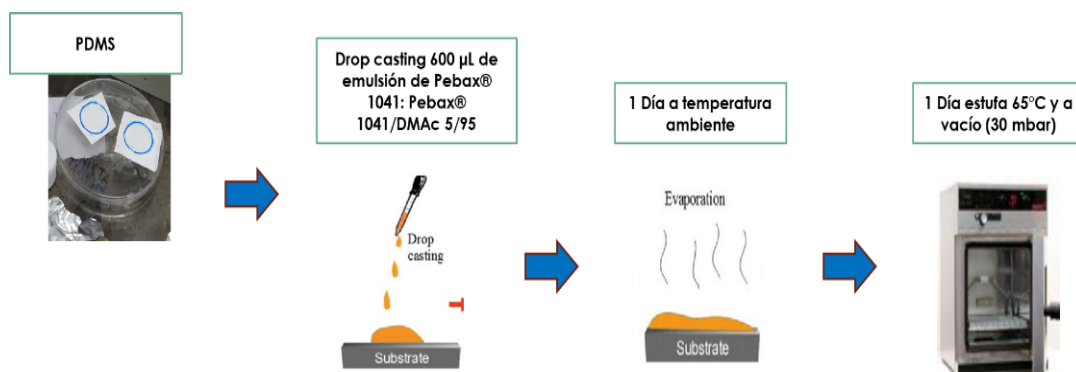


FIGURA 5. Esquema de preparación de membranas de PDMS como soporte por drop casting.

- Membrana de PDMS como soporte tipo “sándwich”.

Otra prueba que se consideró realizar con el PDMS como soporte, fue aplicar una capa superior de PDMS sobre la capa selectiva de Pebax® 1041, de tal manera que esta quedara rodeada de PDMS, tanto por la parte superior como por la inferior (ver Figura 6).



FIGURA 6. Representación de una membrana de PDMS tipo "sándwich".

Para preparar la capa superior de PDMS se utilizó el kit Sylgard® 184, consistente en una base polimérica de PDMS junto con un agente de curado con una relación en masa polímero/agente de curado 10/1. Para ello, se pesaron 4 g de PDMS y 0,4 g de elastómero de silicona y se mezclaron en un vial asegurando que todo quedaba bien mezclado. A continuación, se aplicó esta mezcla con ayuda de un doctor Blade sobre el soporte de PDMS con la capa selectiva de Pebax® 1041. Finalmente se dejó secar en una estufa a 65 °C durante un día (ver Figura 7).

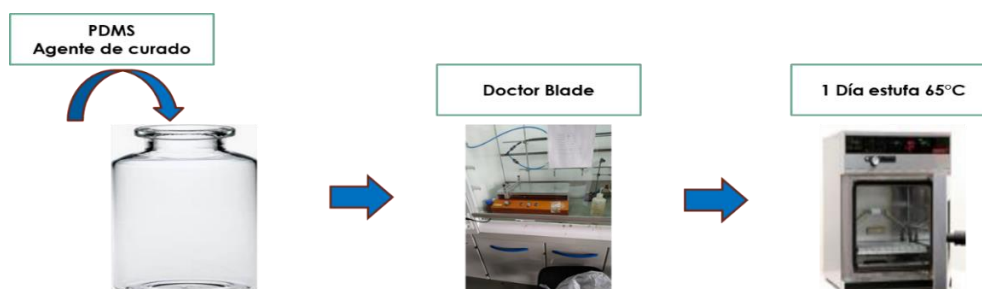


FIGURA 7. Esquema de preparación de membranas de PDMS tipo "sándwich".

➤ Drop casting disolución de CTAB: CTAB/agua 1/99 (% peso)

Otra posibilidad que se decidió explorar fue la de utilizar un surfactante que mejorara la interacción entre la parte hidrófoba del soporte de PDMS y la emulsión acuosa de Pebax® 1041.

Para abordar este problema, se recurrió a utilizar CTAB (del inglés, "Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide", bromuro de cetiltrimetilamonio) como surfactante. Se preparó una disolución de CTAB al 1% en peso en agua. Utilizando para ello las siguientes cantidades: 5 g de agua y 0,005 g de CTAB. Una vez mezclados ambos compuestos en las cantidades que se acaban de mostrar, se procedió a realizar un drop casting de 400 µL de esta disolución sobre el soporte de PDMS. Tras dejarlo secar por un día, se le realizó otro drop casting con la emulsión de Pebax® 1041: Pebax® 1041/DMAc 5/95 (% peso) depositando cantidades de 800 µL y 1200 µL de la emulsión.

## Preparación de membranas poliméricas de Pebax® 1041 mejoradas con nanopartículas para el tratamiento de corrientes gaseosas de poscombustión.

A continuación, se dejó evaporar a temperatura ambiente durante un día seguido de otro día más activándose en una estufa a 65 °C y vacío de 30 mbar (ver Figura 8).

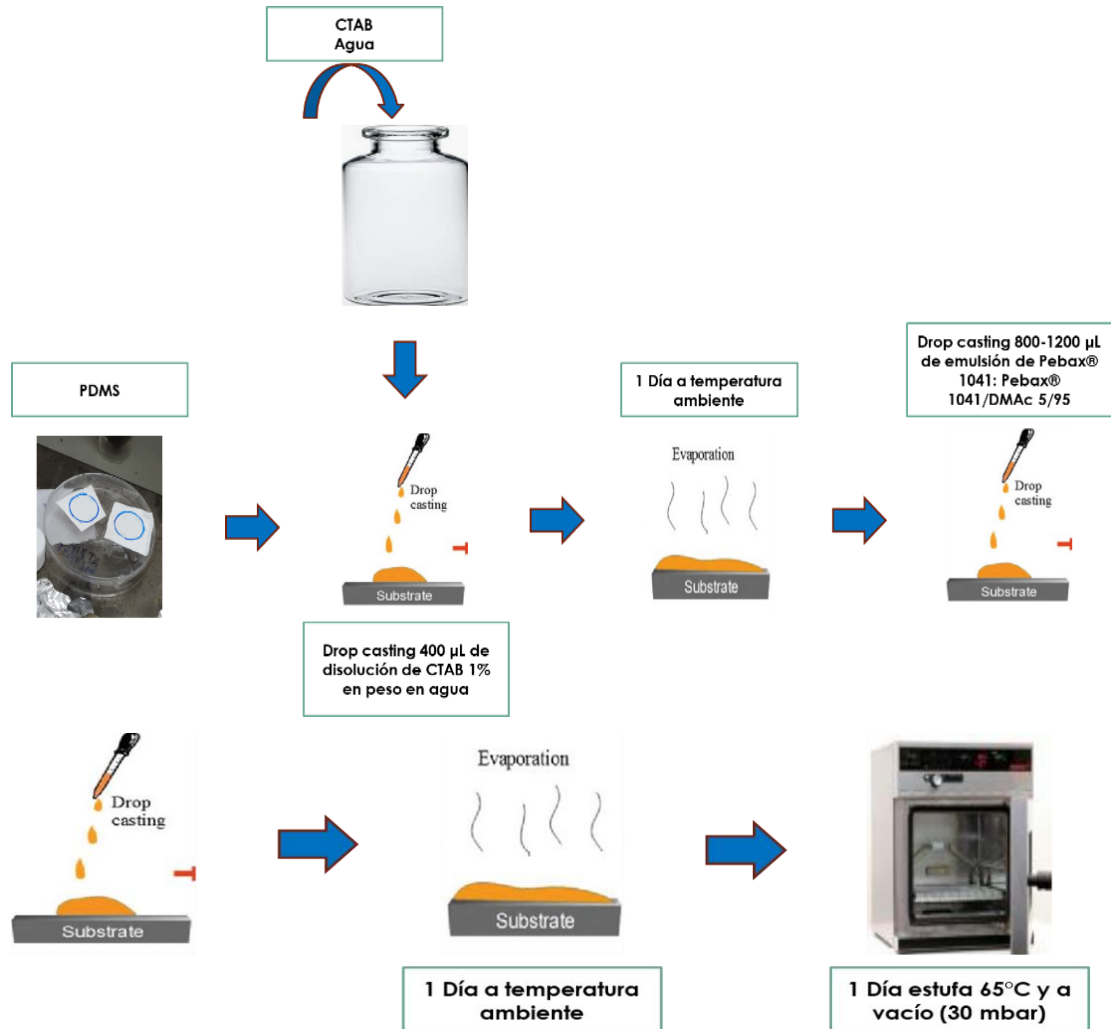


FIGURA 8. Esquema de preparación de membranas de PDMS con CTAB.

### 2.3.2 PTMSP como soporte

El PTMSP (poli[(1-(trimethylsilo)-1-propino)]) es considerado en varios textos científicos como uno de los compuestos con mayor permeabilidad de CO<sub>2</sub> junto al PDMS (Dai et al. 2016). Con esta premisa en mente, se decidió dar una oportunidad a este material para comprobar su posible funcionamiento. Se estudiaron diversas vías de trabajo (ver Figura 3).

- Drop casting de emulsión de Pebax® 1041: Pebax® 1041/DMAc 5/95 (% peso).

Se realizó la misma prueba llevada a cabo con el PDMS en el apartado 2.3.1, utilizando los mismos procesos y pasos que se mostraron en la Figura 6 solo que, se utilizó PTMSP como soporte y se depositaron entre 400  $\mu$ L y 1200  $\mu$ L de emulsión de Pebax® 1041: Pebax® 1041/DMAc 5/95 (% peso).

- Membrana de PTMSP como soporte tipo “sándwich”.

Para tratar de corregir algún tipo de defecto en la membrana que no se pudiese apreciar a simple vista, se utilizó de nuevo una de las técnicas que se habían utilizado con el soporte de PDMS, con la única diferencia de que se usó PTMSP como soporte.

Se procedió a realizar una membrana de PTMSP tipo “sándwich” (ver Figura 9). Los compuestos, cantidades y procedimientos fueron los mismos que se utilizaron durante la obtención de membranas de PDMS tipo “sándwich”. (ver apartado 2.3.1 y Figura 8).



FIGURA 9. Representación de una membrana de PTMSP tipo “sándwich”.

### 2.3.3 Polisulfona (PSF) como soporte

La polisulfona es otro material de soporte muy utilizado a la hora de separar corrientes gaseosas siendo en la actualidad, uno de los más populares para realizar esta función (Xie, Fu, Qiao, Webley, 2018). Se decidió, por lo tanto, utilizar este soporte para la fabricación de membranas de Pebax® 1041 a partir del polímero en polvo disponible en el laboratorio.

➤ Membranas con polisulfona como soporte

Tras la preparación de soportes planos, se comenzaron a fabricar distintas membranas usando este material como soporte. La preparación de soportes de PSF viene descrita en el Anexo 1.4. Inicialmente, se realizó la misma prueba llevada a cabo con el PDMS y el PTMSP en los apartados 2.3.1 y 2.3.2 (ver figura 6), utilizando los mismos procesos y pasos, solo que se utilizó PSF como soporte y se depositaron 400  $\mu$ L de Emulsión de Pebax® 1041: Pebax® 1041/DMAc 5/95 (% peso).

### 2.3.4 Soportes de polisulfona y PTMSP como *gutter layer*

La polisulfona parecía no funcionar como soporte. Esto se cree que pudo ser debido a que los poros de la polisulfona son demasiado grandes, provocando que el Pebax® 1041 se infiltre y por lo tanto no exista capa selectiva. Ante esto, se probó a depositar una *gutter layer* de PTMSP sobre el soporte de polisulfona.

Una *gutter layer* consiste en introducir una capa de un material altamente permeable entre los poros del material de soporte y la capa polimérica selectiva con el objetivo de evitar que el polímero pueda infiltrarse en los poros del material de soporte y los bloquee (Xie et al. 2018) (ver Figura 10). En este caso, se aplicó una *gutter layer* para evitar que el Pebax® 1041 se infiltrará en los poros del soporte de polisulfona. Para esta función, se escogió PTMSP, un material que había demostrado tener una buena interacción con el Pebax® 1041.

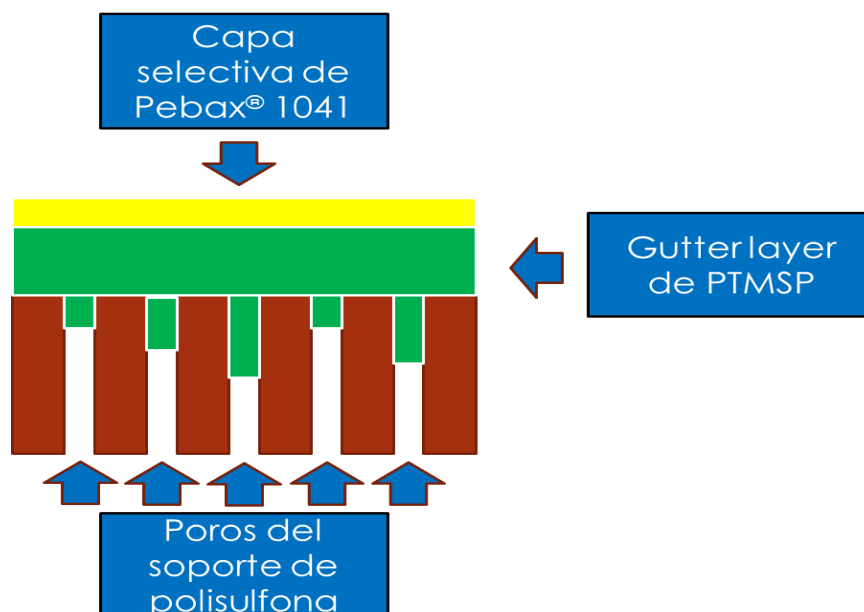


FIGURA 10. Imagen explicativa de la gutter layer de PTMSP sobre el soporte de polisulfona.

La *gutter layer* de PTMSP se preparó mediante la técnica de *dip coating* a partir de una disolución de PTMSP 1% en peso en hexano. Para ello, se introdujo el soporte de polisulfona en esta disolución durante cinco segundos y se dejó secar a temperatura ambiente para que el hexano se evaporara. Tras ello, se introdujeron en una estufa a 100 °C durante un día para eliminar cualquier resto de disolvente en las muestras (ver Figura 11).

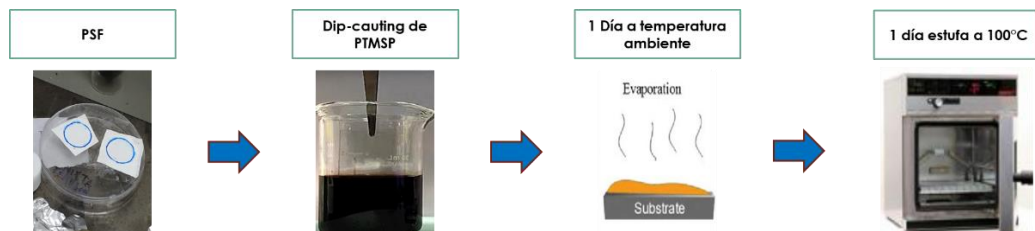


FIGURA 11. Esquema de *dip coating* en soportes de polisulfona.

Tras depositar la *gutter layer* de PTMSP sobre la polisulfona se estudiaron diversas vías de trabajo para la preparación de la capa selectiva de Pebax® (ver Figura 3).

- **Drop casting de emulsión de Pebax® 1041: Pebax® 1041/DMAc 5/95 (% peso)**

Nuevamente, se repitió la misma prueba que se aplicó al soporte de polisulfona sin *gutter layer*, siguiendo el mismo procedimiento mostrado en la figura 6 y depositando cantidades comprendidas entre 400 y 1200 µL de emulsión de Pebax® 1041: Pebax® 1041/DMAc 5/95 (% peso), con la única diferencia de que este depósito se realizó sobre un soporte de PSF + PTMSP.

- **Membranas mixtas**

Para tratar de mejorar el rendimiento de las membranas de Pebax® 1041 puro se prepararon emulsiones con distinto contenido de material de relleno (ver Anexo 1.3) para aplicarlas por *drop casting* sobre los soportes de PSF + PTMSP en distintas cantidades y así, mejorar el rendimiento de las membranas. Se barajaron diversos materiales de relleno para la preparación de las membranas mixtas (ver Figura 3).

- ✓ **Membranas mixtas con sílice como material de relleno**

La sílice se trataba de un material idóneo para ser incorporado a las membranas con Pebax® 1041 (Aghaei, Naji, Asl, Khanbabaei y Dezhagah, 2018). Para ello se utilizaron las emulsiones de sílice de 1%, 5% y 10% en peso respecto del Pebax® 1041 preparadas con anterioridad (ver Anexo 1.3).

Se procedió de la siguiente manera. Primero se realizaron por drop casting depósitos de 400  $\mu\text{L}$  de las emulsiones de sílice (exceptuando la emulsión de sílice al 1% en peso con respecto al Pebax® 1041 de la cual, se depositaron 800  $\mu\text{L}$ ) en soportes de PSF + PTMSP. Tras ello, se dejó evaporar la muestra durante un día. A diferencia del resto de membranas mixtas, se decidió realizar un segundo depósito de 400  $\mu\text{L}$  de emulsión de Pebax® 1041: Pebax® 1041/DMAc 5/95 (% peso). Tras haberse realizado este último depósito, se siguió los mismos pasos que el resto de las membranas, a las cuales, se les había aplicado drop casting (ver Figura 6).

✓ Membranas mixtas con nanotubos de carbono como material de relleno

Siguiendo la misma idea que para la sílice, se utilizaron nanotubos de carbono como material de relleno para la preparación de membranas mixtas (Zhao et al. 2016). Para preparar estas membranas se utilizó la emulsión de MWCNT (del inglés “*Multi-Walled Carbon Nanotube*”) al 1% en peso con respecto al Pebax® 1041. Se siguieron los mismos pasos mostrados en la Figura 6, con la diferencia de la emulsión utilizada y del soporte sobre el cual se deposita (PSF + PTMSP) (ver Anexo 1.3).

✓ Membranas mixtas con sílice y nanotubos de carbono como material de relleno

Otra vía que se consideró fue la de incorporar ambos materiales de relleno en la misma membrana. Para la preparación de estas membranas, se utilizaron las emulsiones de sílice y MWCNT:  $\text{SiO}_2$ /emulsión de MWCNT 1% 5/95 y 10/90 (% peso). se siguieron los mismos pasos que en las membranas que se han explicado con anterioridad (ver Figura 6), diferenciándose en la emulsión utilizada y en el soporte sobre el cual se depositó.

## 2.4 Membranas mixtas densas autosoportadas

Como se ha indicado, se prepararon también Membranas mixtas (MMMs) densas autosoportadas de Pebax® 1041, es decir, membranas que por su elevado espesor no necesitaban de un soporte mecánico para poder soportar la presión de trabajo. Se prepararon principalmente dos tipos de estas membranas (ver Figura 4).



#### 2.4.1 Membranas mixtas densas autoportadas con sílice como material de relleno

A partir de las disoluciones de sílice y Pebax® 1041 (ver Anexo 1.3), se prepararon tres membranas mixtas con distintas concentraciones de sílice: 2,5%, 5% y 10% en peso de sílice con respecto al Pebax® 1041. Para obtener las membranas, las disoluciones se volcaron en placas Petri. A continuación, se introdujeron en una estufa a 65 °C durante un día seguido de otro día más activándose en una estufa a 70 °C y vacío de 30 mbar (ver Figura 12).

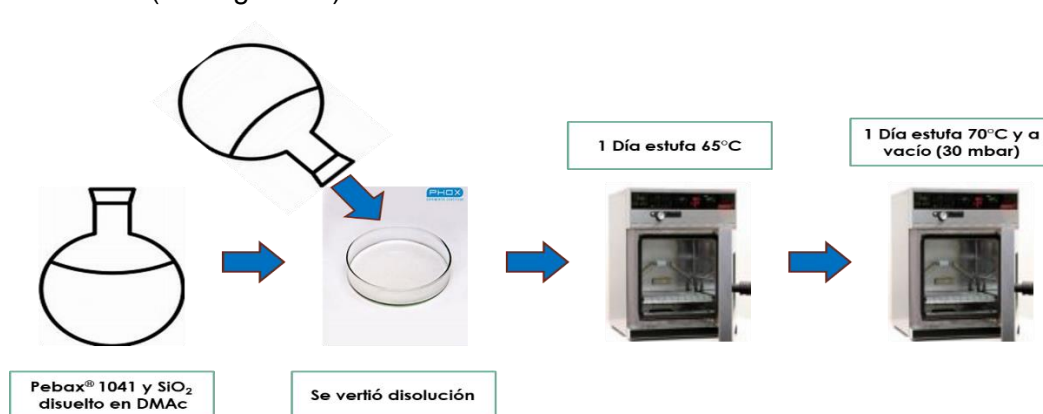


FIGURA 12. Esquema de preparación de membranas densas autoportadas con sílice como material de relleno.

#### 2.4.2 Membranas densas autoportadas con MWCNT como material de relleno

Al igual que con la sílice, se utilizó la disolución de MWCNT de 1% en peso con respecto al Pebax® 1041 (ver Anexo 1.3) para preparar membranas densas autoportadas. Para su preparación, se siguieron los mismos pasos que para la de las membranas densas autoportadas de sílice (ver apartado 2.4.1), utilizando la disolución correspondiente (ver Figura 12).

### 2.5 Caracterización de las membranas

Los distintos tipos de membranas obtenidas a lo largo del TFG se fueron caracterizando para conocer sus propiedades estructurales y morfológicas para así, poder relacionarlas con los resultados de separación de gases. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron las siguientes:

- Microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Análisis termogravimétrico (TGA).
- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).
- Difracción de rayos X (XRD).
- Adsorción de N<sub>2</sub> (BET).

Todas las técnicas de análisis que se acaban de mencionar, y que se van a explicar de forma breve a continuación, se pueden encontrar explicadas de forma más amplia en el Anexo 1.6.

### 2.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica fue utilizada para obtener una imagen microscópica de la sección transversal de la membrana analizada en la cual, poder apreciar las distintas capas que conforman cada membrana, así como, el grosor de cada una de estas. Para obtener estas imágenes, las muestras se introducían en nitrógeno líquido para producir una rotura en frío y generar la sección transversal.

Para este procedimiento que se acaba de describir, se utilizó un microscopio de electrones *Inspect 50 (FEI)* trabajando a 20 kV perteneciente al Laboratorio de Microscopía Avanzada (LMA) del INA. Las muestras se recubrían con Pd para su correcta visualización.

### 2.5.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se trata de un análisis, en el cual, se muestra como varía la masa de la muestra con la temperatura. Gracias a este análisis, es posible conocer de manera bastante precisa la proporción de cada compuesto presente en la muestra. Esta fue la razón por la que se utilizó, ya que gracias a la comparación entre dos o más muestras que tuviesen al menos un elemento en común (por ejemplo, una muestra de sílice y una membrana sobre la que se hubiese depositado una emulsión de sílice) era posible conocer a qué elemento correspondía cada pérdida de masa que se produce conforme aumenta la temperatura. Sabiendo a qué corresponde la masa que se ha perdido y la masa inicial de la muestra, se puede determinar la concentración de ese elemento en la membrana.

Para este TFG se utilizó el instrumento Mettler Toledo TGA/STDA 851e procediéndose de la siguiente forma. Se introducía dentro de un crisol una muestra de entre 3-5 mg de masa. A continuación, la muestra se calentaba utilizando un programa de temperatura desde 35 °C hasta 900 °C con un incremento controlado de 10 °C/min en una atmósfera oxidante de aire.

### 2.5.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Con este análisis, se puede conocer la absorbancia que posee en la muestra a un número de onda determinado. Gracias a esto, y consultando en la bibliografía pertinente, se pueden conocer que enlaces químicos posee la muestra analizada.

Para este TFG se utilizó el equipo Bruker Vertex 70 con un detector DTGS y un ATR con punta de diamante Golden Gate.

### 2.5.4 Difracción de rayos X (XRD)

Se trata de un análisis que permite conocer la cristalinidad de una muestra. El análisis consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz de luz de longitud de onda conocida con un ángulo de incidencia conocido. Este haz de luz se verá reflejado con un ángulo de reflexión determinado, el cual es posible conocer gracias a los datos anteriores y los arrojados por el difractómetro.

Para este análisis, se utilizó como instrumento un difractómetro de rayos-X Max Rigaku equipado con un ánodo de cobre y un monocromador de grafito que es el encargado de controlar la radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$ ), en un rango de  $2\theta = 2,5^\circ$  a  $40^\circ$  con una velocidad de adquisición de  $0,03^\circ/\text{s}$ .

### 2.5.5 Adsorción de $\text{N}_2$ (BET)

Consiste en un análisis que permite conocer la superficie específica y la porosidad de una muestra, a través de los datos de adsorción y desorción de la muestra. Para ello, se utilizó como instrumento el Tristar 300.

## 2.6 Medidas de separación de gases

Aunque sea de suma importancia conocer las características físicas de las distintas membranas, lo más importante es conocer el comportamiento de estas ante la situación para las que fueron preparadas y qué valores arrojan. Por ello se llevaron a cabo análisis de separación de gases de mezclas  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ .

Las membranas se recortaron con forma circular y con un área de  $2,12 \text{ cm}^2$ . A continuación, se introdujeron en un módulo de permeación de acero inoxidable sobre un soporte de acero macroporoso 316LSS (de Mott Corp.). Para evitar la rotura de la membrana y además de posibles fugas, se ubicaba entre el soporte macroporoso y la membrana otro soporte de polipropileno. La membrana se sellaba con un o-ring de

silicona para evitar que se produjeran fugas radiales. Finalmente, el módulo de permeación se cerraba con ocho tornillos y sus respectivas tuercas.

Una vez preparado el módulo de permeación, se alojaba en una estufa UNE200 Memmert para controlar la temperatura del experimento. El ensayo de separación de gases consistía en lo siguiente: se hacía entrar en contacto una corriente basada en una mezcla bicomponente con una composición de 85% N<sub>2</sub> y 15% CO<sub>2</sub>, simulando una corriente proveniente de un proceso de combustión, con la membrana a probar, analizando así su comportamiento en términos de selectividad y permeación. A su vez, para evitar una acumulación de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en el lado del permeado, se hizo pasar una corriente de barrido de helio con un caudal de 2 mL/min (STP).

Para conocer la selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y la permeación se calculó la composición del permeado utilizando un cromatógrafo de gases, en concreto el microcromatógrafo Agilent 3000A. Todos estos experimentos se realizaron a 35 °C y a una presión de alimentación de 3 bar. Los caudales de la alimentación y el barrido se controlaban por medio de tres controladores máscicos Alicat Scientific MC-100CCM-D.



### 3 Resultados y discusión

A lo largo de este apartado, se van a mostrar las características físicas y los resultados que se obtienen con las distintas membranas que se han ido preparando a lo largo de este TFG, analizándose qué implica cada una de las características físicas y resultados que se obtuvieron.

#### 3.1 Caracterización de membranas

##### 3.1.1 PDMS como soporte

###### ➤ SEM

Como ya se ha mencionado con anterioridad, el PDMS era un material prometedor con el cual poder trabajar (Javierre, 2019). Sin embargo, los resultados obtenidos al depositar Pebax® 1041 sobre el PDMS denso no eran los esperados. Diversas posibilidades del porqué de esta situación fueron planteadas (mala interacción entre el PDMS y el Pebax® 1041, microdefectos en las membranas, zonas sin cubrir por la capa selectiva de Pebax® 1041 etc.) las cuales, fueron en su gran mayoría confirmadas al poder observar las muestras al SEM.

Aunque es cierto que en ciertas zonas el Pebax® 1041 se deposita correctamente sobre el PDMS, formando así una capa selectiva uniforme a lo largo de todo el soporte (ver Figura 13 A), hay otras zonas en las que se aprecia que no se cubre todo el soporte de PDMS (ver Figura 13 C) o incluso, zonas donde se producen roturas o levantamientos de la capa selectiva de Pebax® 1041 (ver Figura 13 B). En cuanto la distribución del Pebax® 1041, también se observa que no es uniforme ya que se aprecian diferencias de grosor en la capa selectiva (ver Figura 13 C).

Preparación de membranas poliméricas de Pebax® 1041 mejoradas con nanopartículas para el tratamiento de corrientes gaseosas de poscombustión.

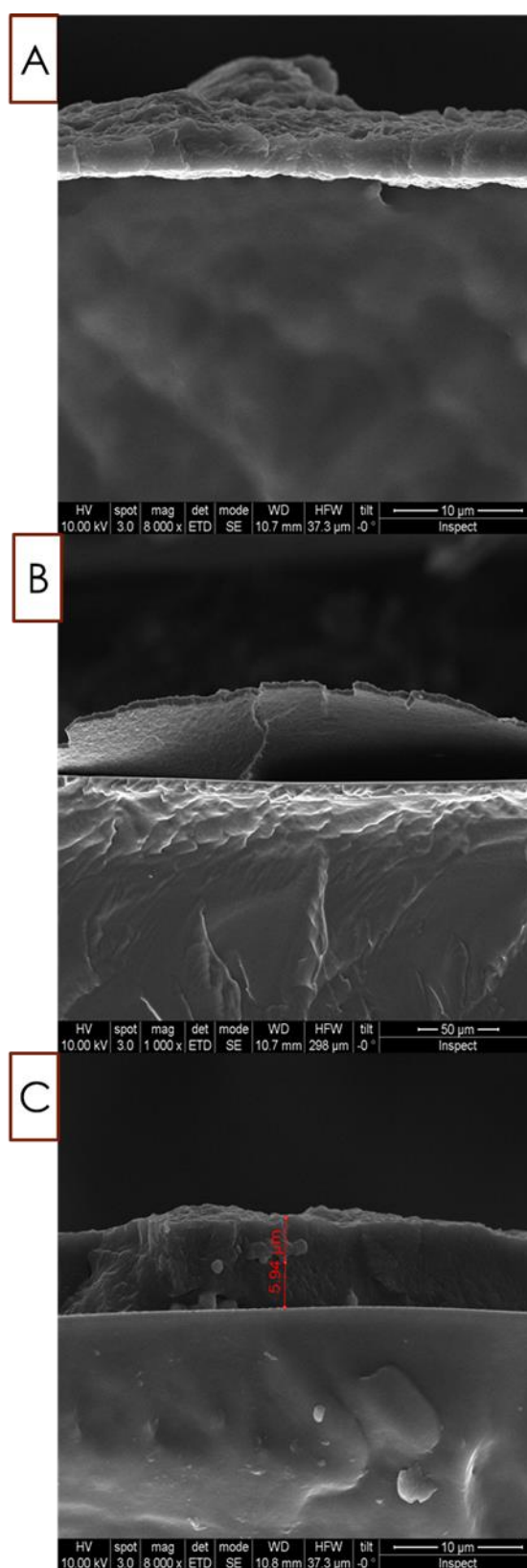


FIGURA 13. Imágenes SEM de la sección transversal de membranas de Pebax® 1041 soportadas sobre PDMS denso.

### 3.1.2 PTMSP como material de soporte

#### ➤ SEM

Como se ha mencionado con anterioridad (ver apartado 2.3.2) se decidió utilizar PTMSP como material de soporte debido a la gran interacción existente entre el PTMSP y el Pebax® 1041 (Dai et al. 2016).

La muestra que se analizó en el SEM fue una membrana de PTMSP denso como soporte con 800 µL de emulsión de Pebax® 1041 (5% en peso) depositada por *drop casting*. Se puede observar en esta muestra que la capa selectiva de Pebax® 1041 se distribuye sobre el soporte de PTMSP denso de una forma uniforme (ver Figura 14 A) sin producirse, a diferencia del PDMS denso del apartado 3.1.1, ningún tipo de levantamiento o rotura. A su vez, esta distribución uniforme propicia que el espesor de la capa selectiva de Pebax® 1041 sea bastante uniforme con un valor de 1,10 µm (ver Figura 14 B).

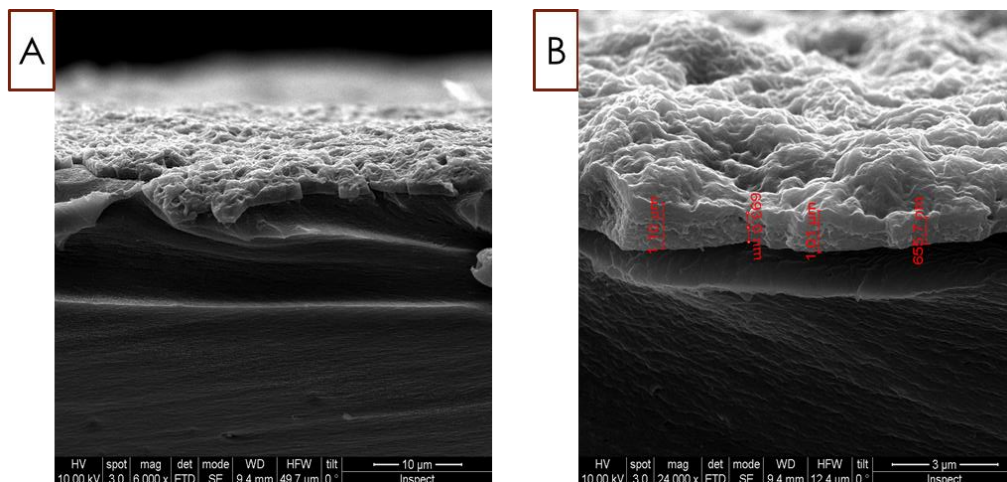


FIGURA 14. Imágenes SEM de la sección transversal de membranas de Pebax® 1041 soportadas sobre PTMSP denso.

### 3.1.3 PSF + PTMSP como *gutter layer*

Tras caracterizarse un soporte de PSF (ver Anexo 1.5.1) y comprobar que por sí sola no servía como material de soporte, se le aplicó una *gutter layer* a partir de una disolución de PTMSP al 1% en peso en hexano (ver apartado 2.3.4). Este nuevo material de soporte fue la base para todas las membranas mixtas que se realizaron a lo largo del TFG. Por esta razón, se realizaron una gran cantidad de pruebas con él que se van a ir explicando en los apartados sucesivos.



➤ Membranas soportadas de Pebax® 1041 sobre soportes de PSF + PTMSP preparadas mediante de *drop casting*

❖ SEM

Aunque principalmente se prepararon membranas mixtas sobre este material de soporte, también se probó a depositar únicamente Pebax® 1041 (ver apartado 2.3.4).

Lo primero a destacar, como ya se ha mencionado diversas veces a lo largo del trabajo, es la gran interacción entre el Pebax® 1041 y el PTMSP como se puede apreciar en las muestras de 800, 1000 y 1200 µL de emulsión de Pebax® 1041 (ver Figura 15 B, C, y D). Es cierto que la muestra de 400 µL de emulsión de Pebax® 1041 no presenta esa cohesión como la del resto (ver Figura 15 A), sin embargo, esto se puede atribuir a un error experimental durante su preparación o a problemas provocados durante la fractura en N<sub>2</sub> líquido a la hora de prepararla para el SEM.

En cuanto los espesores de capa selectiva presentes en cada muestra, el mayor grosor (~6 µm) se aprecia en la muestra de 400 µL de emulsión Pebax® 1041 (ver Figura 15 A). Esto carece de lógica puesto que es la muestra con menor cantidad de Pebax® 1041, pero puede estar relacionado con el error experimental de preparación comentado anteriormente.

Con respecto al resto de muestras se puede observar un incremento en el espesor de la capa selectiva conforme se aumenta la cantidad de Pebax® 1041 depositada (ver Figura 15 B, C y D): la membrana con 800 µL posee un grosor de 0,84 µm, la membrana con 1000 µL posee un grosor de 1,61 µm y la membrana con 1200 µL posee un grosor de 1,75 µm.

Preparación de membranas poliméricas de Pebax® 1041 mejoradas con nanopartículas para el tratamiento de corrientes gaseosas de poscombustión.

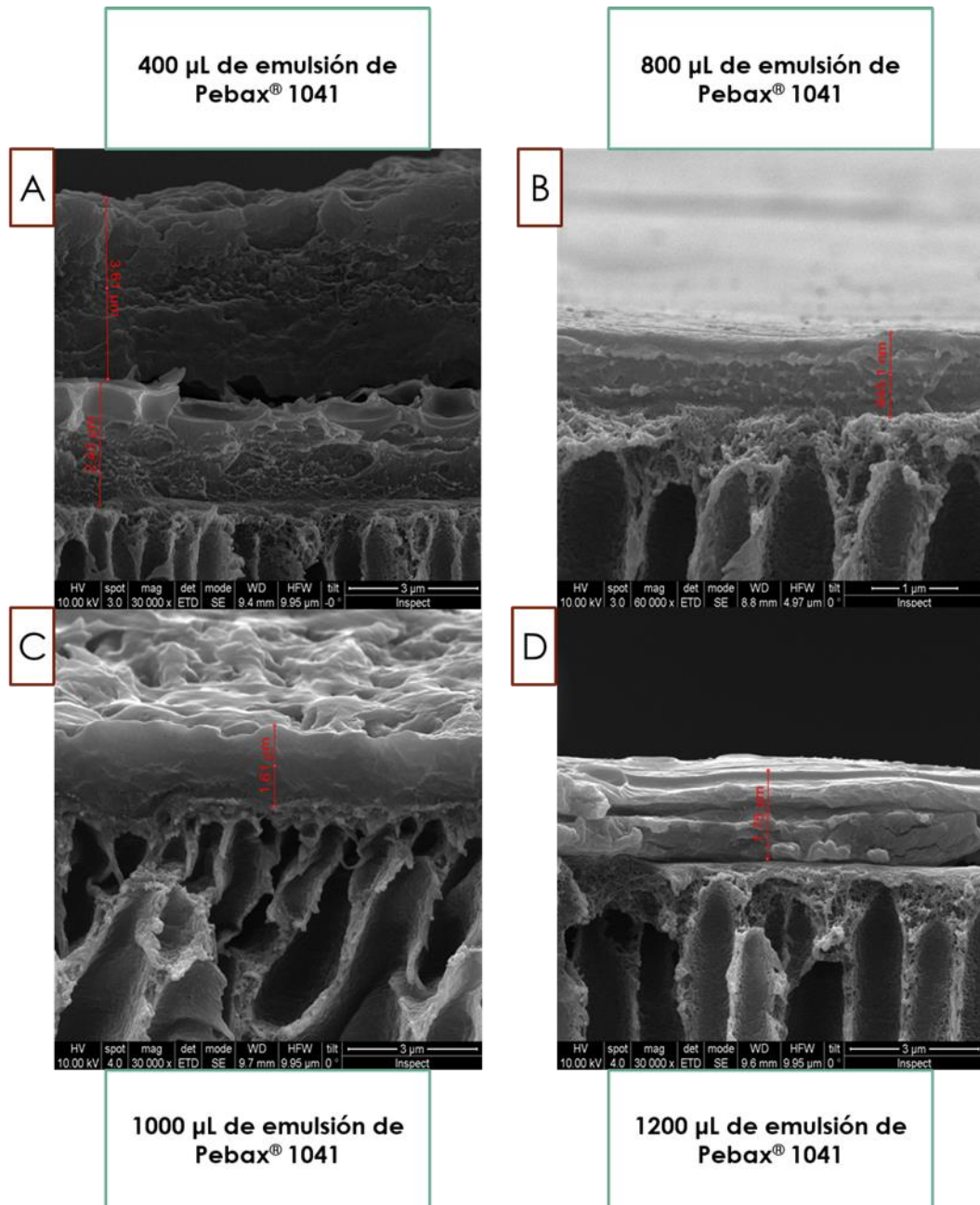


FIGURA 15. Imágenes SEM de la sección transversal de membranas de PSF + PTMSP sobre las que se han depositado 400 µL (A), 800 µL (B), 1000 µL (C), 1200 µL (D) de Pebax® 1041.

#### ❖ TGA

Con el objetivo de conocer cómo se comportaba la membrana con la temperatura, se realizó un análisis termogravimétrico (ver apartado 2.5.2 y Anexo 1.3) a dos muestras: una membrana soportada de Pebax® 1041 (con PSF + PTMSP como soporte y 800  $\mu$ L de emulsión de Pebax® 1041 depositados sobre él) y otra membrana (con el mismo soporte, pero con 1200  $\mu$ L de emulsión de Pebax® 1041 depositados). Además, se realizó análisis termogravimétrico también a una muestra de Pebax® 1041 y a un soporte de PSF + PTMSP para poder ofrecer una comparación.

Se puede apreciar en la Figura 16 A y B la evolución de la masa de la muestra y la derivada de la masa con respecto a la temperatura respectivamente. Analizando la Figura 16 A se puede observar que ambas membranas se mantienen estables hasta alcanzar una temperatura aproximada de 400 °C, temperatura a la cual el Pebax® 1041 comienza a degradarse. Seguidamente a esto, aproximadamente a 500 °C, el soporte de PSF + PTMSP comienza a degradarse térmicamente.

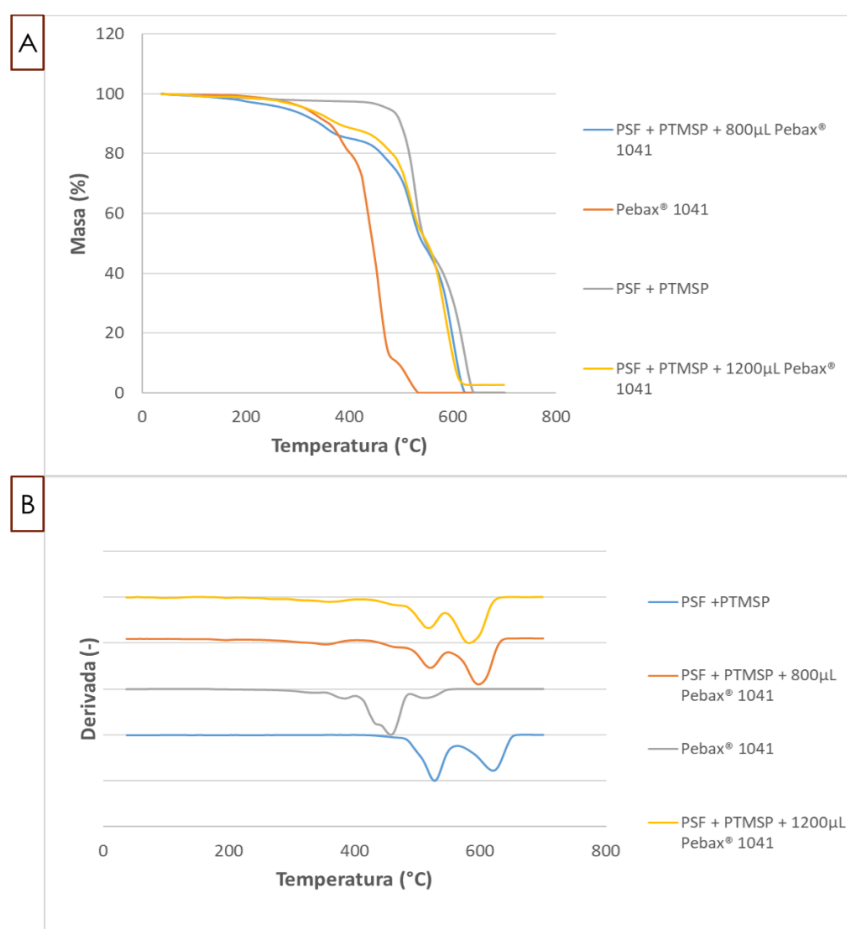


FIGURA 16. Análisis termogravimétrico de las membranas de Pebax® 1041 soportadas: masa vs temperatura (A), derivada de la masa con respecto de la temperatura (B).

#### ❖ FTIR

Se realizó un análisis FTIR (ver apartado 2.5.3 y Anexo 1.6) a las mismas membranas que se caracterizaron por análisis termogravimétrico en el apartado anterior, con el objetivo de conocer qué enlaces químicos eran característicos de cada polímero. Para poder realizar las comparaciones necesarias, se le realizó también un análisis FTIR a una muestra de soporte de PSF + PTMSP (ver Figura 17).

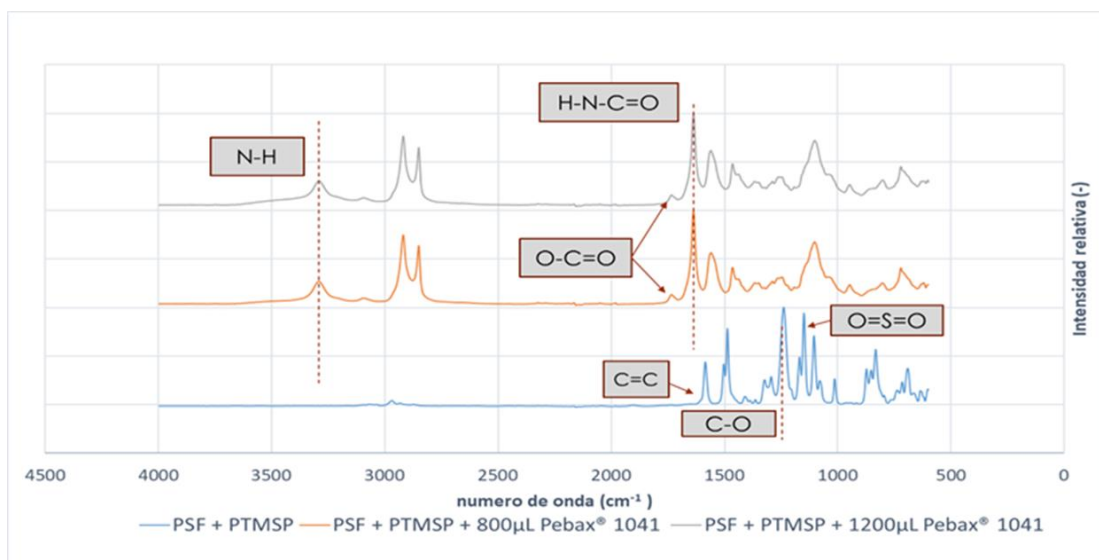


FIGURA 17. Análisis FTIR de las membranas de Pebax® 1041 soportadas.

Analizándose la Figura 17, se pueden observar los siguientes enlaces: 1) con un número de onda de  $1650\text{ cm}^{-1}$ , se observa en el soporte de PSF + PTMSP una banda que se puede relacionar con el enlace  $\text{C}=\text{C}$ , aportado por el PTMSP debido a su cadena formada por carbonos que poseen este enlace. 2) otro enlace presente en el soporte de PSF es el enlace  $\text{C}-\text{O}$ , correspondiente a la cadena de la propia PSF, pudiéndose este apreciar con un número de onda de  $1230\text{ cm}^{-1}$ . 3) El último enlace que aporta la PSF, es el enlace  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$  perteneciente a la cadena de la PSF con un número de onda de  $1150\text{ cm}^{-1}$ . 4) el enlace  $\text{N}-\text{H}$  en ambas membranas con Pebax® 1041 depositado, aportado por el grupo funcional amina presente en el Pebax® 1041 dentro de su cadena lineal, con un número de onda de  $3350\text{ cm}^{-1}$ . 5) otro enlace presente es el enlace  $\text{O}-\text{C}=\text{O}$  ya que se puede observar una banda con  $1730\text{ cm}^{-1}$  de nuevo en ambas membranas que poseen Pebax® 1041, este enlace pertenece a la cadena lineal del Pebax® 1041. 6) otro enlace que aporta el Pebax® 1041, y por ende solo presente en las membranas en las que está presente, es el enlace  $\text{H}-\text{N}-\text{C}=\text{O}$  siendo parte del grupo poliamida del Pebax® 1041. Este presenta un número de onda de  $1650\text{ cm}^{-1}$ . (Shawqui et al. 2019)

#### ❖ XRD

Se realizó un análisis XRD (ver apartado 2.5.4 y Anexo 1.6) a la membrana soportada de Pebax® 1041 preparada añadiendo 1200  $\mu\text{L}$  de emulsión polimérica sobre soportes de PSF + PTMSP. Se realizó también un análisis XRD a una muestra de Pebax® 1041 puro (Figura 18). Observándose los resultados obtenidos, se pueden apreciar dos máximos en el difractograma de la membrana soportada a un mismo ángulo (uno a  $2\theta = 6^\circ$  y otro a  $2\theta = 17^\circ$ ). Estos picos aparecen también en la muestra de Pebax® 1041 pura, pudiéndose llegar a la conclusión de que estas señales corresponden al Pebax® 1041 (ver Figura 18).

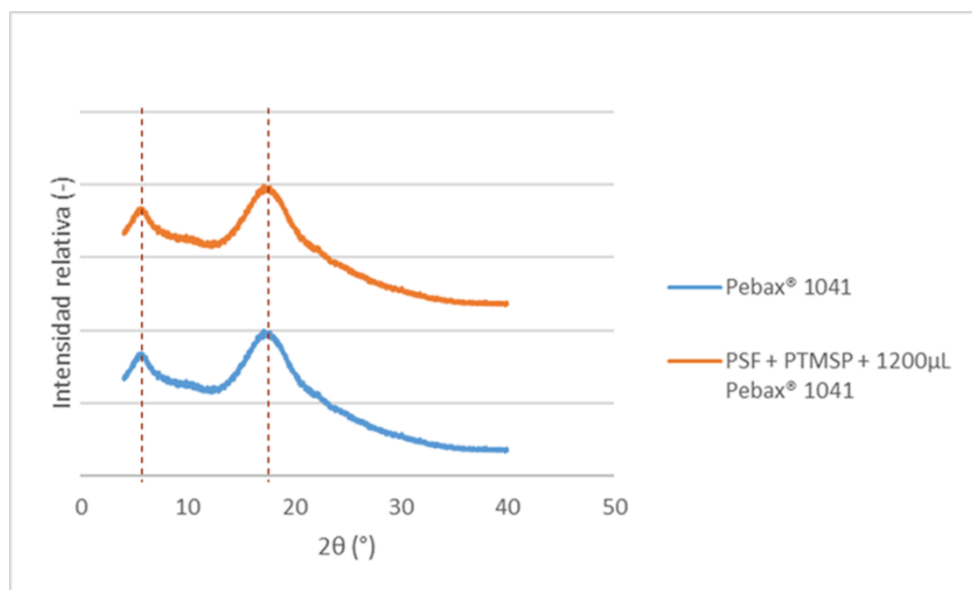


FIGURA 18. Análisis XRD de membrana de Pebax® 1041 soportada (naranja) y Pebax® 1041 puro (azul).

#### ➤ Membranas mixtas.

Como se ha mencionado en apartados anteriores, se prepararon varias membranas mixtas en base a distintos tipos de material de relleno (ver apartado 2.3.4). Estas membranas fueron posteriormente caracterizadas y los resultados que se obtuvieron se muestran a continuación.

#### ✓ Materiales de relleno

##### ❖ BET

En primer lugar, antes de entrar a profundizar en las distintas membranas mixtas, es necesario caracterizar los materiales de relleno. Por ello, se realizó a los dos materiales de relleno utilizados (sílice y *MWCNT*) la isoterma de (ver apartado 2.5.5 adsorción y desorción de  $\text{N}_2$ , así como calcular la superficie específica de ambos materiales (ver Figura 19 A y B).

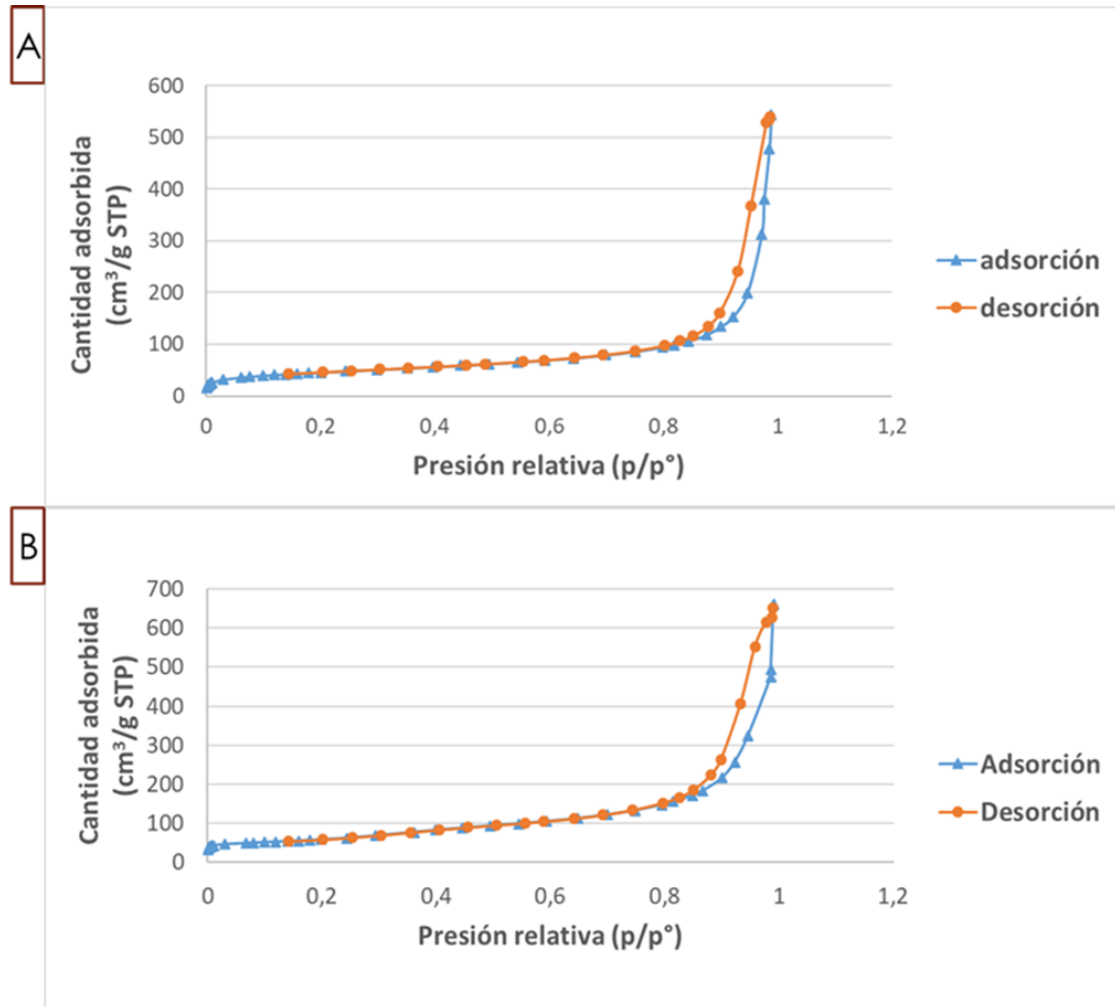


FIGURA 19. Isotermas de adsorción y desorción de los materiales de relleno. Sílice (A) y MWCNT (B).

En la figura 19 se puede observar que ambos materiales adsorben  $N_2$  conforme aumenta la presión relativa, produciéndose el efecto contrario cuando esta disminuye, y siendo esta la tendencia habitual en este tipo de análisis. Los nanotubos de carbono muestran una cantidad adsorbida máxima de  $661 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ , superior a la de la sílice con un valor de  $544 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ . Por otro lado, los nanotubos de carbono también poseen mayor área BET ( $206 \pm 1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ ) que la sílice ( $159 \pm 1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Por su forma, ambas isotermas pueden clasificarse como de tipo IV por la pequeña histéresis que muestran a presiones relativas superiores a 0,8 y debida, a la condensación capilar en la mesoporosidad de la sílice, y a la condensación entre partículas para el caso de los nanotubos de carbono.

✓ Membranas mixtas de Sílice como material de relleno

❖ SEM

La estructura de estas membranas se visualizó mediante microscopía SEM, en concreto, una membrana con soporte de polisulfona/PTMSP, a la cual se le habían depositado dos capas: 1) 400  $\mu\text{L}$  de emulsión de Pebax® 1041 con sílice al 5% en peso y 2) 400  $\mu\text{L}$  de emulsión de Pebax® 1041 puro. En la membrana, se pueden apreciar dos capas perfectamente diferenciadas: la inferior correspondiéndose a la *gutter layer* de PTMSP y la superior que contiene la capa selectiva de sílice y Pebax® 1041 (ver Figura 20).

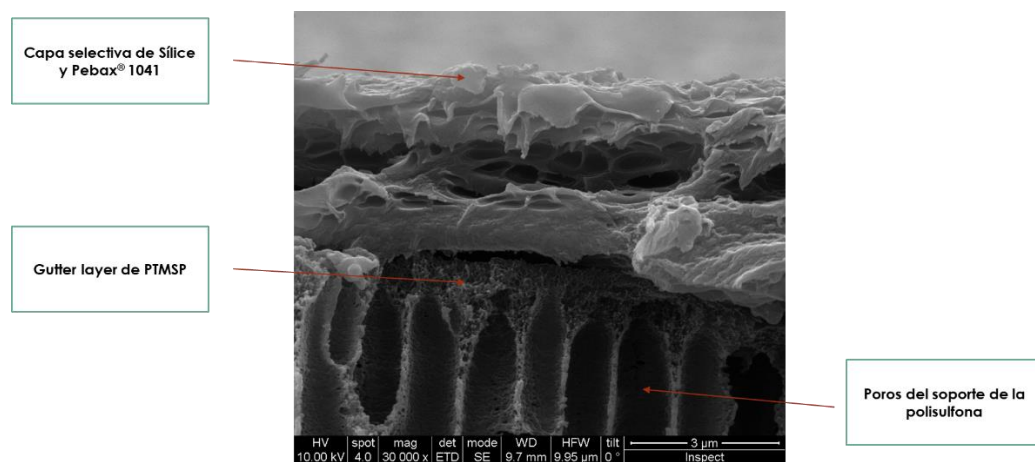


FIGURA 20. Imagen SEM de la sección transversal de una Membranas mixtas soportada de Pebax® 1041 con sílice como material de relleno, donde se indican las capas presentes en la membrana.

A la luz de lo que muestran las imágenes del SEM, se pueden observar zonas en las que no se produce una unión total de la capa selectiva (ver Anexo 1.5.2 Figura A.11 A) e incluso, zonas en la que se observa una ausencia de la capa selectiva (ver Anexo 1.5.2 Figura A.11 B). También, es posible apreciar partículas de sílice no dispersas en el seno de la membrana (ver anexo 1.5.2, Figuras A.11 C y D). Otro punto importante para valorar es el espesor que poseía la membrana. El espesor de la membrana a la cual se le habían depositado 400  $\mu\text{L}$  de emulsión de Pebax®/sílice y otros 400  $\mu\text{L}$  de emulsión de Pebax® 1041 puro era mucho mayor (3,7  $\mu\text{m}$ ) que el espesor de una membrana a la cual se le habían depositado 800  $\mu\text{L}$  de emulsión de Pebax® 1041 (0,8  $\mu\text{m}$ ) (ver Anexo 1.5.2 Figura A.12 A y B). La diferencia de espesor, pese a tener ambas membranas 800  $\mu\text{L}$  depositados en total, podría deberse a las interacciones polímero-material de relleno, que hacen que más cantidad de polímero esté presente en el mismo volumen de disolución que cuando únicamente Pebax® 1041 se dispersa en agua.



#### ❖ TGA

Se realizó un análisis termogravimétrico a dos membranas mixtas soportadas (soporte de polisulfona/PTMSP) de Pebax® 1041 con sílice como material de relleno: una membrana sobre la cual se le habían depositado 400  $\mu$ L de emulsión de sílice 5% en peso y otros 400  $\mu$ L de emulsión de Pebax® 1041, y otra de las mismas características, pero siendo la emulsión de sílice del 10% en peso.

Ambas membranas se componían de las siguientes capas:

- Soporte de PSF + PTMSP
- Sílice/ Pebax® 1041
- Pebax® 1041

Igual que en apartados anteriores, se realizó a un análisis termogravimétrico a los compuestos individuales para poder realizar las comparaciones necesarias. Los resultados del análisis termogravimétrico se pueden ver en la figura 21 A y B.

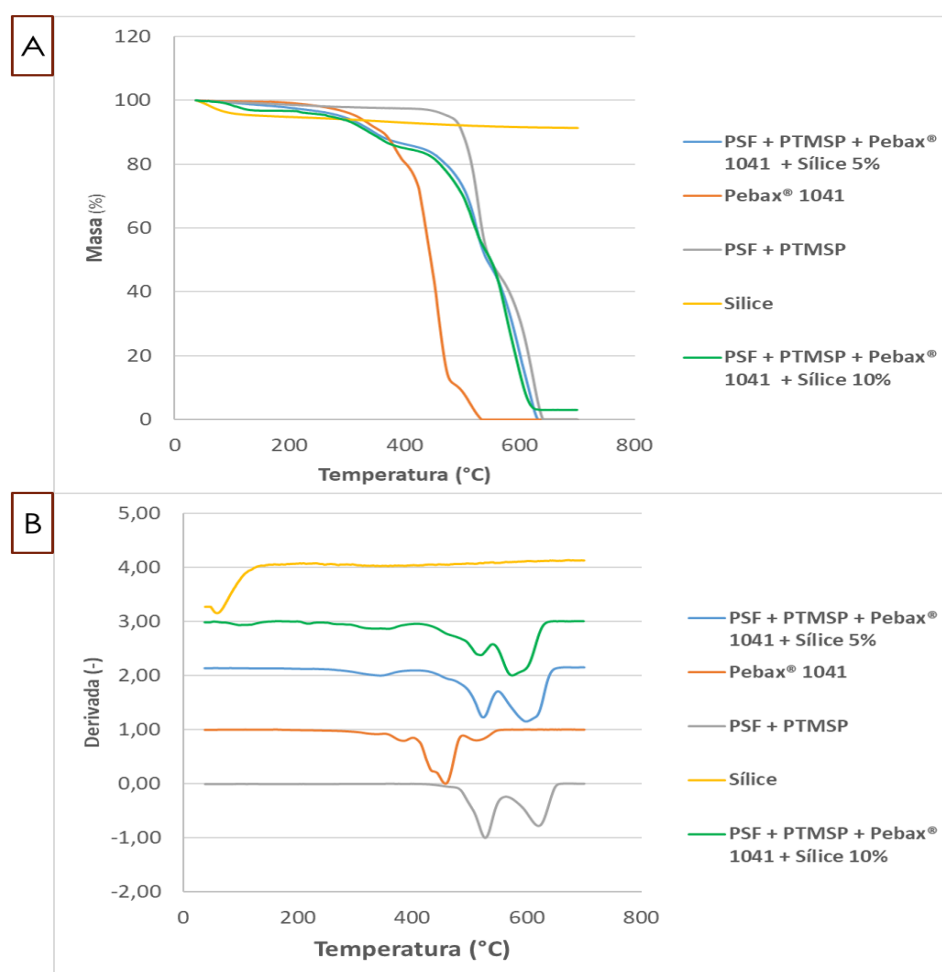


FIGURA 21. Análisis termogravimétrico de Membranas mixtas soportada de Pebax® 1041 con sílice como material de relleno: masa vs temperatura (A), derivada de la masa con respecto de la temperatura (B).



Se puede apreciar que ambas membranas mixtas, pese a la diferencia de concentración de sílice, se comportan de manera muy similar y también a la de las membranas con solo Pebax® 1041 en la capa selectiva. Esto se debe a que la concentración de sílice presente en estas membranas mixtas es tan pequeña que apenas afecta al comportamiento térmico de las membranas. Por su parte, la sílice por sí sola apenas se descompone a lo largo del análisis debido a su carácter inorgánico.

#### ❖ FTIR

Al igual que se hiciera con las membranas del apartado anterior, se realizó un análisis FTIR a las mismas membranas y muestras (exceptuando al Pebax® 1041) a las que se les había realizado un análisis termogravimétrico. Los resultados de este análisis se pueden apreciar a continuación en la Figura 22:

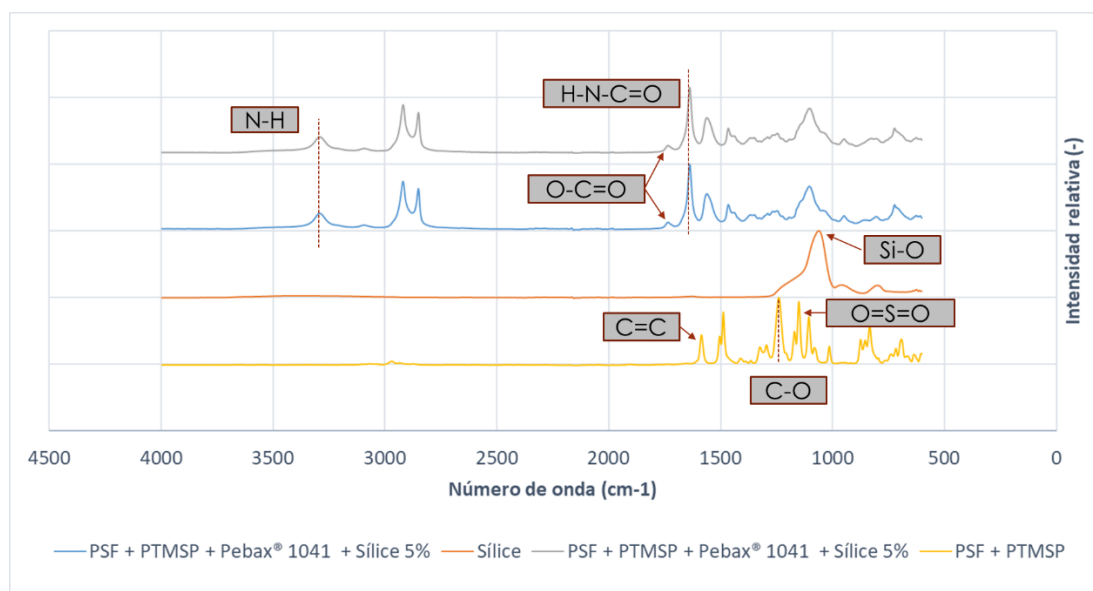


FIGURA 22. Análisis FTIR de Membranas mixtas soportada de Pebax® 1041 con sílice como material de relleno.

Cómo se puede observar en la figura 22, el análisis FTIR de estas membranas es muy similar al que se podía apreciar en las membranas sin material de relleno, (ver Figura 17) estando de nuevo presente los mismos enlaces. La única diferencia radica en la presencia de la sílice ( $\text{SiO}_2$ ), aportando el enlace Si-O con un número de onda de  $1050 \text{ cm}^{-1}$ . (Shawqui et al. 2019)

#### ❖ XRD

Se realizó un análisis XRD a las membranas que poseían sílice como material de relleno (tanto 5% como 10% en peso en sílice) para conocer así la cristalinidad de estas membranas. Para su análisis y comparación, se realizó también un análisis XRD a una muestra de sílice y a otra de Pebax® 1041 (ver Figura 23).

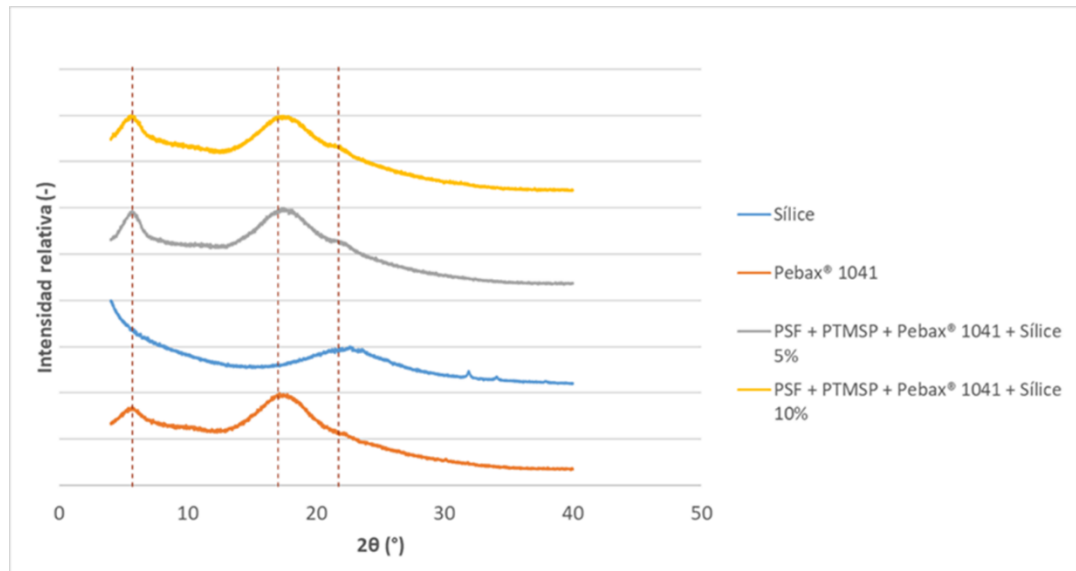


FIGURA 23. Análisis XRD de membranas mixtas soportada de Pebax® 1041 con sílice como material de relleno.

Observándose la Figura 23, se aprecia que ambas membranas mixtas poseen dos máximos similares a los que posee Pebax® 1041 (el primero a  $2\theta = 6^\circ$  y el segundo a  $2\theta = 17^\circ$ ). Otro máximo que se puede apreciar en ambas membranas mixtas se localiza en un ángulo de  $2\theta = 23^\circ$ . Este máximo también se puede apreciar en la muestra de sílice, por lo que, se puede confirmar su presencia en las membranas mixtas.

#### ✓ Membranas mixtas de MWCNT como material de relleno

#### ❖ SEM

Con el objetivo de conocer qué capas forman las membranas mixtas soportadas de Pebax® 1041 con MWCNT como material de relleno y cómo interaccionan entre ellas, se visualizó mediante microscopía SEM dos membranas mixtas (una membrana con 400  $\mu\text{L}$  de emulsión de MWCNT 1% en peso depositados y una segunda membrana con 800  $\mu\text{L}$  de emulsión de MWCNT 1% en peso depositados). En la Figura 24 se puede apreciar las capas que conforman este tipo de membranas:

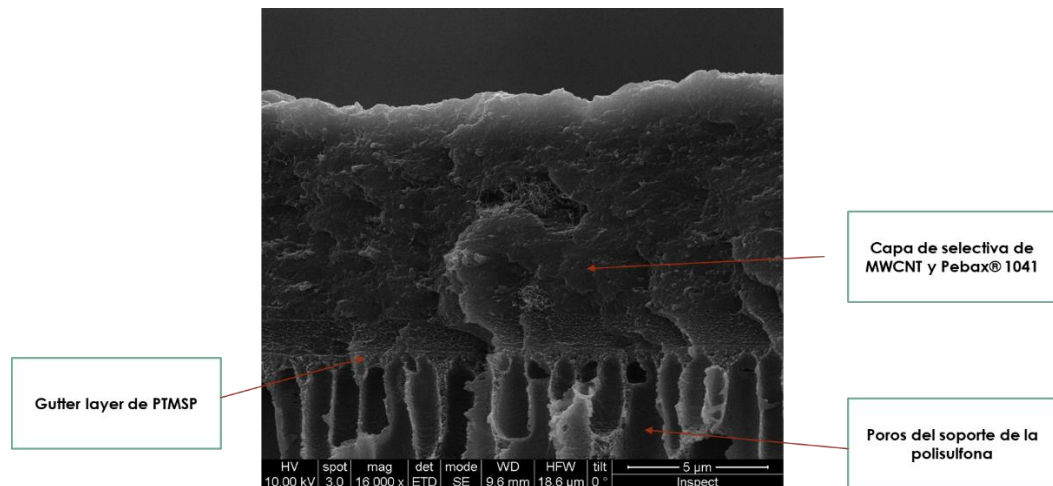


FIGURA 24. Imagen SEM de la sección transversal de una MMM soportada de Pebax® 1041 con MWCNT como material de relleno donde se indican las capas presentes en la membrana.

Observándose las imágenes del SEM, se puede apreciar que estas membranas, a diferencia de anteriores membranas, muestran una capa selectiva más uniforme sin levantamientos, roturas etc. (ver Anexo 1.5.3 Figura A.13 A). Por otro lado, se pueden observar zonas en las que los *MWCNT* no se encuentran totalmente dispersos (ver Anexo 1.5.3 Figura A.13 B), esto se puede deber a que la emulsión de *MWCNT* 1% en Pebax® 1041 no fue dispersada correctamente con la punta de sonicación. En cuanto al espesor de la capa selectiva, se observa que conforme aumenta la cantidad de emulsión depositada, aumenta el espesor de ésta, así la membrana con 400 µL de emulsión de *MWCNT* 1% poseía un espesor de 8,3 µm mientras que la membrana con 800 µL de emulsión de *MWCNT* 1% tenía un espesor de 12,24 µm (ver Anexo 1.5.3 Figura A.13 C y D).

#### ❖ TGA

Se realizó un análisis termogravimétrico a dos membranas mixtas soportadas de Pebax® 1041 con *MWCNT* como material de relleno, con las mismas características que las que fueron visualizadas en el SEM. Los resultados de estos análisis se pueden ver en las Figura 25 A y B las cual se muestra a continuación:

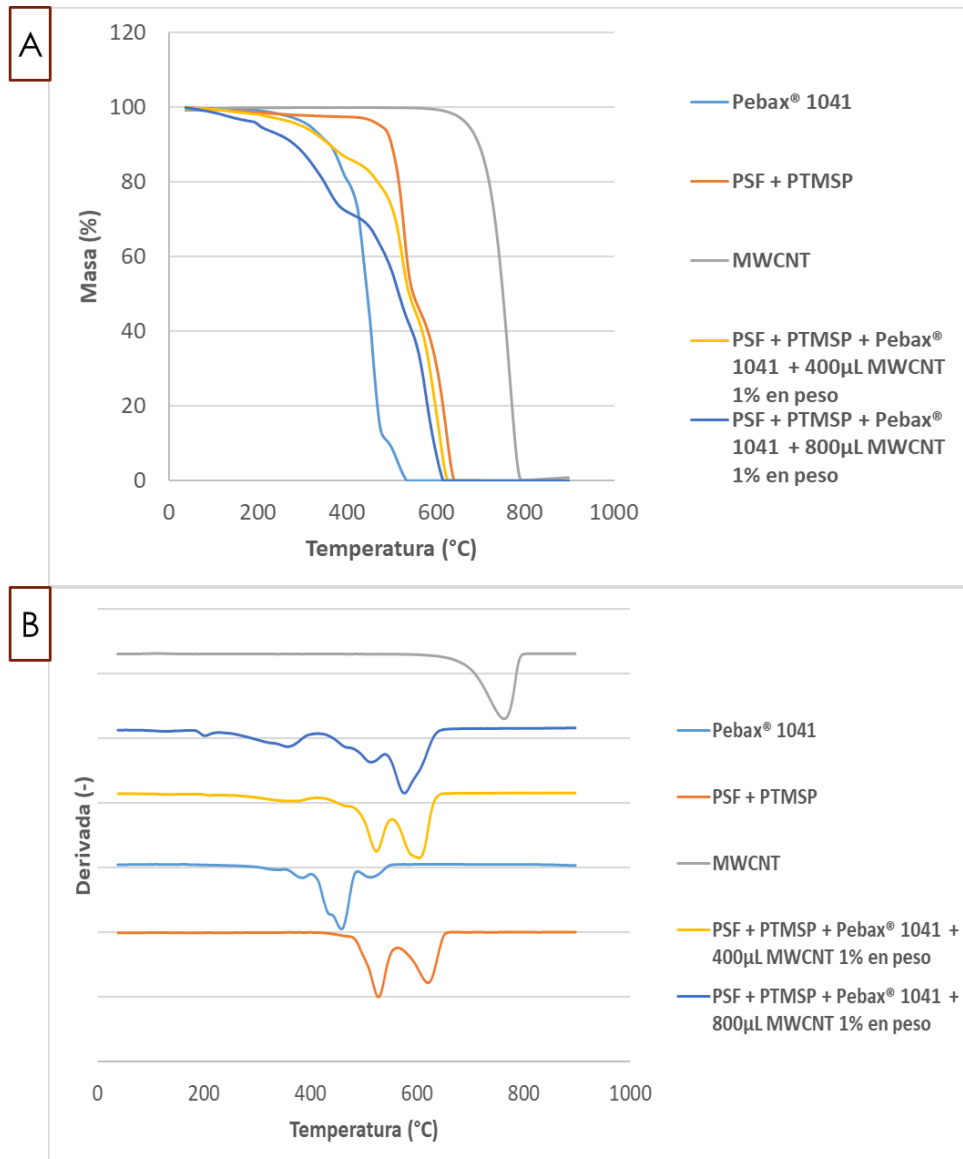


FIGURA 25. Análisis termogravimétrico de membranas mixtas soportadas de Pebax® 1041 con MWCNT como material de relleno: masa vs temperatura (A), derivada de la masa con respecto de la temperatura (B).

En la figura 25 A se puede ver que las membranas mixtas soportadas de Pebax® 1041 con nanotubos de carbono como material de relleno se degradan térmicamente de una manera muy similar a como lo hacían las membranas soportadas de Pebax® 1041. Esto se debe a que la carga del material de relleno es pequeña en comparación de la de Pebax® 1041.

#### ❖ FTIR

Con el objetivo de conocer la naturaleza de los enlaces químicos de los polímeros que forman las distintas capas de la membrana una vez depositados los nanotubos de carbono y el Pebax® 1041 sobre el soporte de PSF + PTMSP, se realizó un análisis FTIR a dos membranas idénticas a las que se les aplicó el análisis termogravimétrico (ver Figura 26).

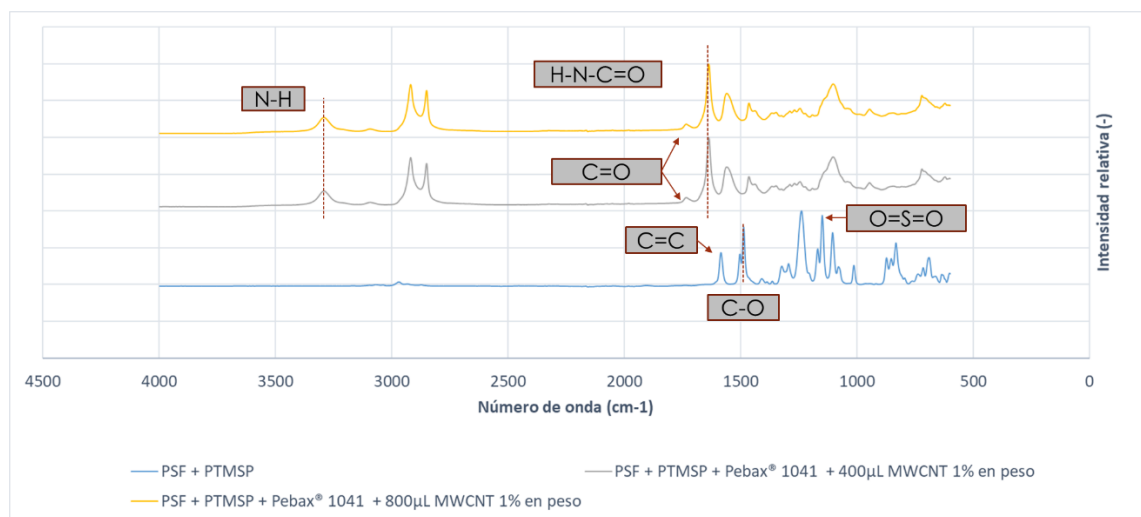


FIGURA 26. Análisis FTIR de Membranas mixtas soportada de Pebax® 1041 con MWCNT como material de relleno.

Observándose la figura 26, se pueden apreciar los mismos enlaces que se podían apreciar en las membranas sin material de relleno (ver Figura 17), exceptuándose el enlace O-C=O que al adicionarse los MWCNT se convierte en un enlace C=O con un número de onda de  $1715\text{ cm}^{-1}$  en ambas membranas mixtas. (Saadati y Pakizeh, 2017)

#### ❖ XRD

Por último, se realizó un análisis XRD a una MMM soportada de Pebax® 1041 con MWCNT como material de relleno, habiéndose depositado sobre esta por *drop casting* 800 µL de emulsión de MWCNT 1% en peso. Los resultados de este análisis se pueden observar en la Figura 27.

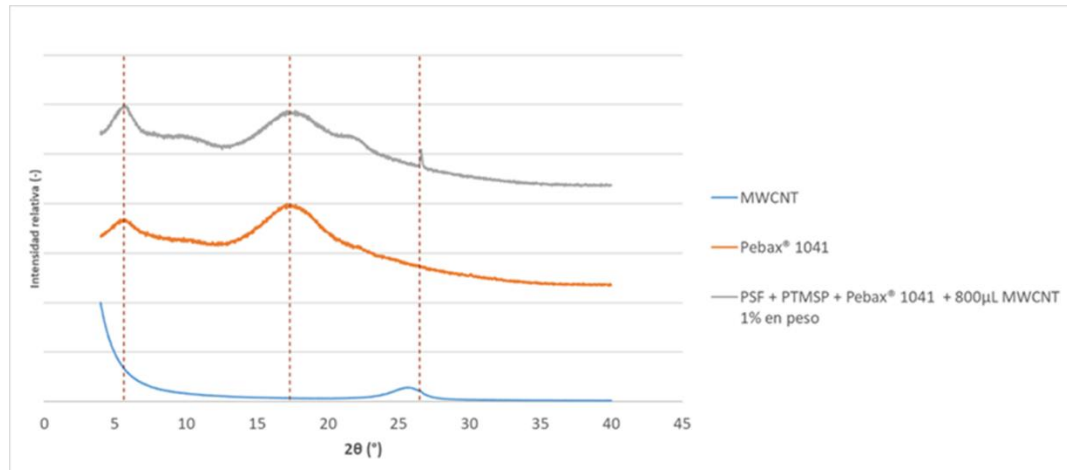


FIGURA 27. Análisis XRD de una membrana mixta soportada de Pebax® 1041 con MWCNT como material de relleno.

En la Figura 27 se vuelve a observar de nuevo los dos máximos (a  $2\theta = 6^\circ$  y  $17^\circ$  respectivamente) correspondientes al Pebax® 1041 que ya se habían apreciado en membranas anteriores. La gran diferencia de esta membrana con las anteriores radica en el máximo presente tanto en los nanotubos de carbono como en las membranas mixtas a  $2\theta = 27^\circ$ , lo que confirma su presencia.

✓ membranas mixtas de MWCNT y sílice como material de relleno

❖ TGA

Se realizó un análisis termogravimétrico a dos membranas mixtas soportadas de Pebax® 1041 con nanotubos de carbono y sílice como material de relleno: 1) una con un 5% en peso de sílice y 2) otra membrana de las mismas características, pero con un 10% en peso de sílice.

Estas membranas solo se diferencian en la concentración de sílice, estando formadas ambas por los siguientes elementos: Soporte de PSF + PTMSP, Pebax® 1041, Sílice y MWCNT

Debido a ello, y para poderse realizar las comparaciones necesarias, se realizó también un análisis termogravimétrico a los elementos que se acaban de nombrar. Los resultados arrojados por la TGA se pueden ver en la Figura 28.

Preparación de membranas poliméricas de Pebax® 1041 mejoradas con nanopartículas para el tratamiento de corrientes gaseosas de poscombustión.

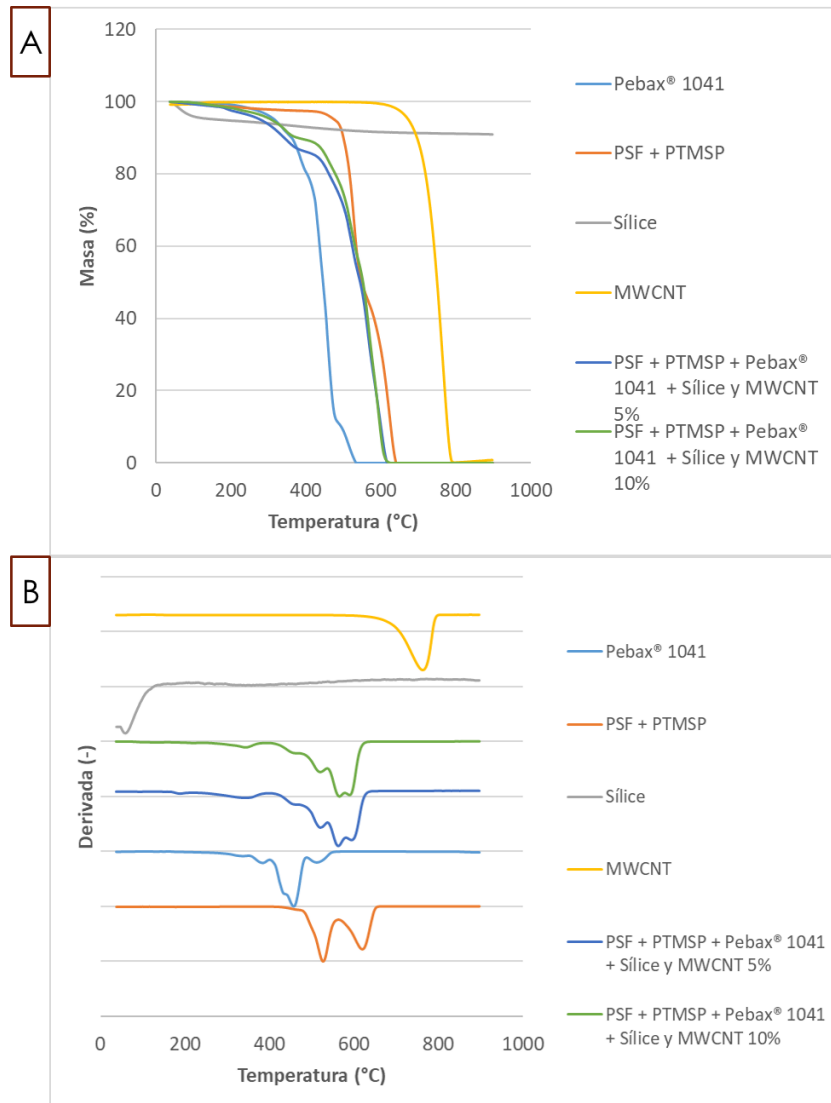


FIGURA 28. Análisis termogravimétrico de membranas mixtas soportada de Pebax® 1041 con MWCNT y sílice como material de relleno: masa vs temperatura (A), derivada de la masa con respecto de la temperatura (B).

Se observa en ambas membranas mixtas un comportamiento similar al resto de membranas mixtas que se han ido exponiendo en los sucesivos apartados. Esto es debido a que indiferentemente de los materiales de relleno utilizados, al estar estos en concentraciones tan bajas en comparación al Pebax® 1041 provoca que las membranas tengan un comportamiento bastante uniforme entre sí y más cercano al comportamiento del Pebax® 1041 puro que al de sus respectivos materiales de relleno.

#### ❖ FTIR

Se prosiguió realizando un análisis FTIR a dos membranas mixtas soportadas de Pebax® 1041 con nanotubos de carbono y sílice como material de relleno, similares a las dos membranas a las que se les realizó el análisis TGA. A su vez, se realizó también análisis FTIR a ambos materiales de relleno (sílice y nanotubos de carbono), así como, a un soporte de PSF + PTMSP (ver Figura 29).

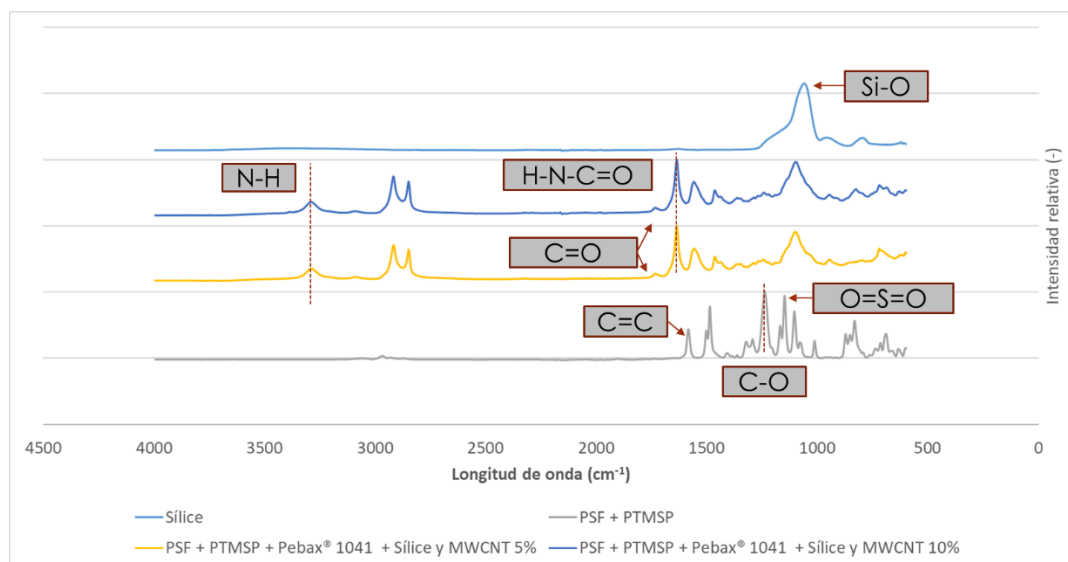


FIGURA 29. Análisis FTIR de Membranas mixtas soportada de Pebax® 1041 con MWCNT y sílice como material de relleno.

Observándose la Figura 29, se pueden apreciar enlaces similares a los que ya se han mostrado en anteriores membranas ya que estas membranas son la combinación de todos los elementos que se han ido exponiendo y explicando en los sucesivos apartados. Los enlaces que se pueden apreciar son los mismos que los mostrados en las Figuras 17 (N-H, H-N-C=O, C=C, C-O y O=S=O), 22 (Si-O) y 26 (C=O). Los números de onda de cada uno de estos enlaces es la misma que en membranas anteriores.



## 3.2 Medidas de separación de gases

Los distintos tipos de membranas preparadas se estudiaron para la separación de mezclas  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  con la metodología explicada en el apartado 2.6.

### 3.2.1 Separación de gases de las membranas de PDMS como material de soporte

En la figura 30, se puede observar la permeación de  $\text{CO}_2$  y la selectividad  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  de las membranas preparadas a partir de PDMS como material de soporte, siendo estas las mismas que se han explicado en el apartado 2.3.1.

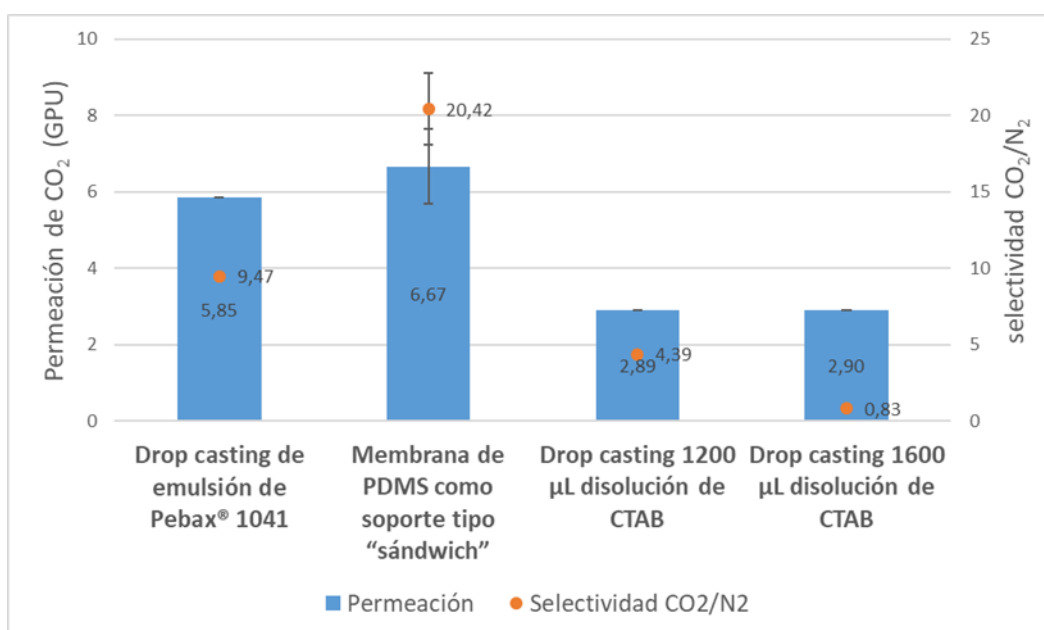


FIGURA 30. Medida de separación de gases de membranas con PDMS como material de soporte. Presión de alimentación 3 bar. Temperatura 35°C.

Analizándose la figura 30, se observa que la membrana con mejor rendimiento es la membrana de tipo "sándwich" con una alta selectividad de  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  de 20,4 y una permeación de  $\text{CO}_2$  de 6,7 GPU. Por otro lado, la membrana con solo Pebax® 1041 depositado por *drop casting* posee un buen rendimiento (selectividad de  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  de 9,5 y permeación de  $\text{CO}_2$  de 5,8 GPU) que, sin embargo, se encuentra por debajo del rendimiento mostrado por la membrana de tipo "sándwich". Por último, las membranas a las cuales se les deposita CTAB y Pebax® 1041 mostraron malos resultados, tanto en selectividad de  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  (siendo ambas inferiores a 5) como en permeación de  $\text{CO}_2$  (en ambas inferior a 3) haciendo que estas dos fueran descartadas.

Aunque es cierto que la membrana tipo “sándwich” arroja buenos resultados, esta vía fue descartada ya que trabajar a partir de PDMS denso ya qué es caro, y más importante aún, se comprobó que existían membranas preparadas a partir de otros materiales que arrojaban mejores resultados.

### 3.2.2 Separación de gases de las membranas de PTMSP como material de soporte

Las membranas preparadas utilizando el PTMSP como material de soporte (ver apartado 2.3.2) fueron analizadas mediante una prueba de separación de gases con el objetivo de conocer el rendimiento de estas (ver Figura 31).

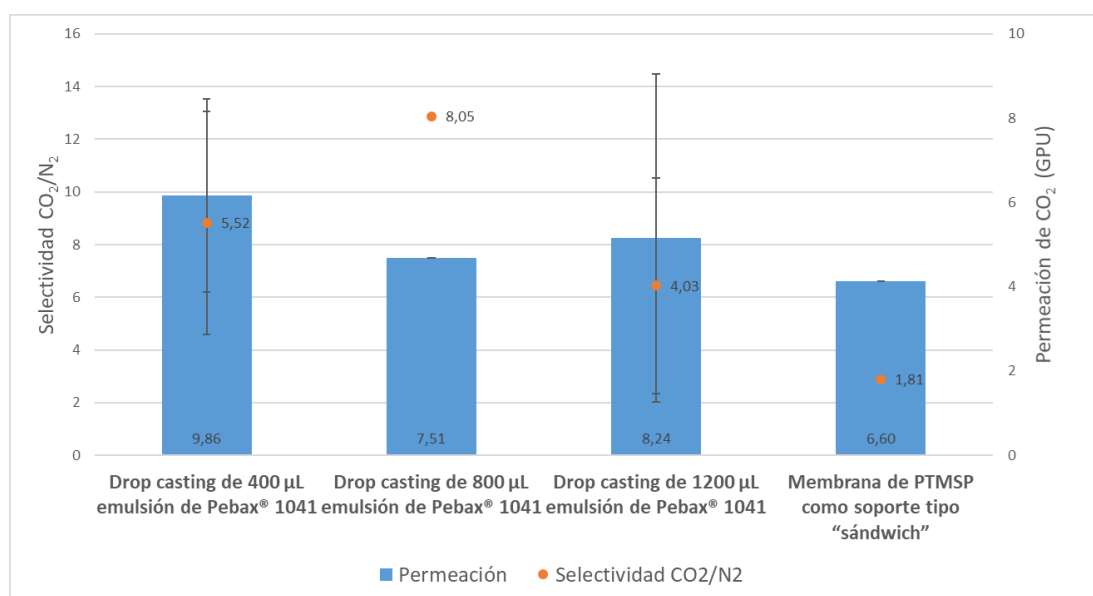


FIGURA 31. Medida de separación de gases de membranas con PTMSP como material de soporte. Presión de alimentación 3 bar. Temperatura 35°C

La figura 31 muestra que, conforme aumenta el espesor de la capa selectiva de Pebax® 1041 aumenta la selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de las membranas (se pasa de una selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de 5,5 con 400 µL de emulsión de Pebax® 1041 depositados a una selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de 8,1 con 800 µL de emulsión de Pebax® 1041 depositados), a costa sin embargo de una bajada de la permeación de CO<sub>2</sub> (inicialmente de 9,9 GPU se produce una bajada hasta 7,5 GPU). No obstante, si se sigue aumentando el espesor de la capa selectiva de Pebax® 1041, llega un punto en el que se produce un descenso brusco de la selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, esto se observa en la membrana con 1200 µL de emulsión de Pebax® 1041 depositados la cual posee una selectividad baja de 4,3.

Los valores de selectividad  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  de estas membranas seguían siendo muy bajos como para considerarlas funcionales desde el punto de vista industrial. A su vez, el alto precio de un soporte completamente de PTMSP sumado a lo anterior llevo a descartar esta vía de trabajo.

Por último, se realizó la misma prueba a diversas membranas de PTMSP como material de soporte tipo “sándwich” con el objetivo de tratar de mejorar el rendimiento de estas membranas como sí se consiguió con las membranas de PDMS como material de soporte (ver apartado 3.2.1). No obstante, los resultados no fueron buenos siendo estas membranas las que menor selectividad  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  mostraban (1,8), lo que las hacía totalmente inviables.

### 3.2.3 Separación de gases de las membranas de PSF + PTMSP como material de soporte

#### ✓ Membranas de PSF + PTMSP sin material de relleno

Previo a la preparación de las membranas mixtas, se realizó una prueba de separación de gases a diversos soportes de PSF + PTMSP a los que se les había depositado distintas cantidades de Pebax® 1041 (ver apartado 2.3.4). Los resultados de este ensayo se pueden observar en la Figura 32.

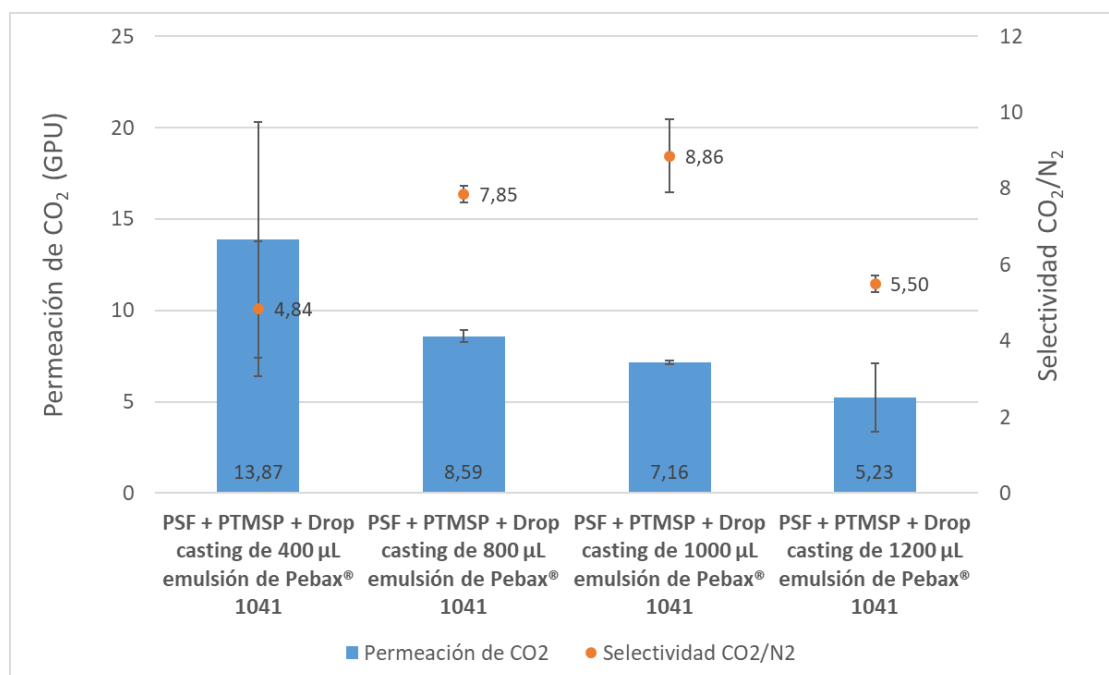


FIGURA 32. Medida de separación de gases de membranas con PSF + PTMSP como material de soporte. Presión de alimentación 3 bar. Temperatura 35°C.

En la Figura 32 se observa que, al igual que ocurriese en las membranas de PTMSP, conforme aumenta el espesor de la capa selectiva la selectividad  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  lo hace también (se incrementa de 4,8 hasta 8,9). Sin embargo, al seguir aumentando el espesor de la capa selectiva de Pebax® 1041, esta se hace demasiado gruesa provocando una bajada de selectividad (disminuye de 8,9 a 5,5 al adicionar 200  $\mu\text{L}$  extra de Pebax® 1041). En cuanto a la permeación de  $\text{CO}_2$ , es elevada a bajas cantidades de Pebax® 1041 (13,9 GPU), disminuyendo conforme aumenta el espesor de la capa selectiva de Pebax® 1041 (5,2 GPU).

Ante los resultados mostrados por la Figura 32, se observa que la cantidad ideal de Pebax® 1041 depositado se sitúa en una franja comprendida entre 800 y 1000  $\mu\text{L}$ . En este proyecto se escogió 800  $\mu\text{L}$  de Pebax® 1041 depositado como cantidad idónea ya que, aunque se pierde alrededor de un punto de selectividad  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  con respecto a la membrana con 1000  $\mu\text{L}$  de Pebax® 1041 (se pasa de 8,9 a 7,8), se incrementa en mayor medida la permeación de  $\text{CO}_2$  (se pasa de 7,2 a 8,6 GPU).

#### ✓ Membranas mixtas

Como ya se ha expuesto en anteriores apartados de este TFG, se adicionaron distintos materiales de relleno a las membranas de PSF + PTMSP para así mejorar el rendimiento de estas. Para saber si se consiguió el objetivo, se realizó un análisis de separación de gases, mostrándose los resultados en la Figura 33. Es importante mencionar que todas las membranas que se probaron estaban formadas por 400  $\mu\text{L}$  de la emulsión correspondiente y 400  $\mu\text{L}$  de emulsión de Pebax® 1041.

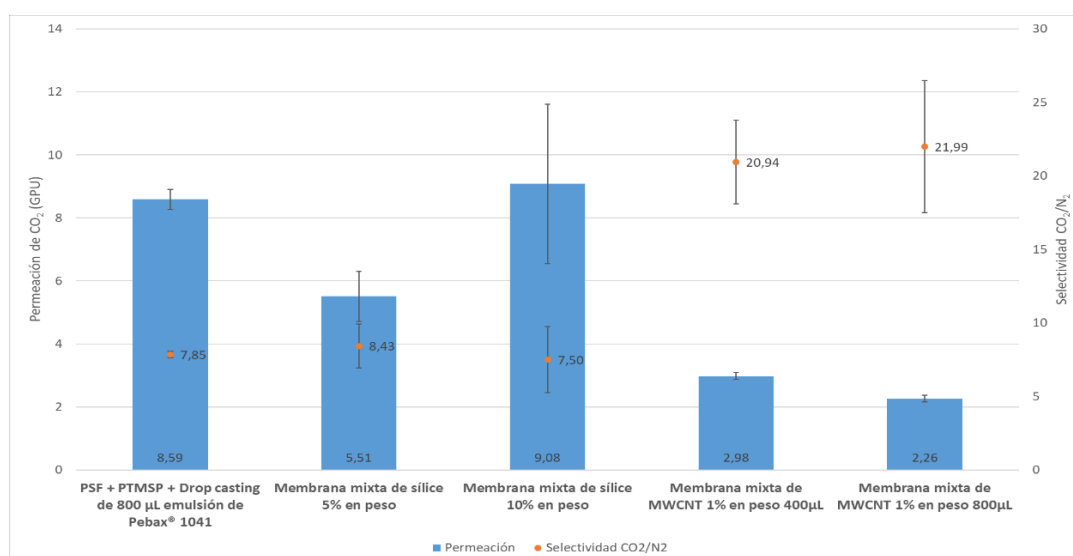


FIGURA 33. Medida de separación de gases de membranas mixtas con distintos materiales de relleno. Presión 3 bar Temperatura 35°C.

Se puede observar que el soporte de PSF + PTMSP sobre el que se han depositado 800  $\mu\text{L}$  de Pebax® 1041 sin ningún material de relleno, posee una buena permeación de  $\text{CO}_2$  con un valor de 8,6 GPU. Por otro lado, posee una selectividad  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  algo baja (7,8). Volviendo de nuevo a la Figura 33, con respecto a las membranas mixtas con sílice como material de relleno, se puede apreciar que al adicionar sílice en la membrana aumenta la selectividad  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  (se pasa de 7,8 en la membrana con 800  $\mu\text{L}$  de emulsión de Pebax® 1041 depositados a 8,4 en la membrana mixta de sílice 5% en peso). Sin embargo, parecido a lo que ocurría con el espesor de la capa selectiva en membranas anteriores, existe una concentración de sílice límite, a partir de la cual, se produce una bajada de la selectividad  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  (y por ende un aumento de la permeación de  $\text{CO}_2$ ) de las membranas, siendo de 7,5 en la membrana mixta de sílice al 10% en peso. Esto es debido a defectos en la interacción entre el material de relleno y las cadenas poliméricas que son más pronunciados a cargas elevadas, generando cavidades no selectivas a la separación de gases.

Con respecto a las membranas mixtas con MWCNT como material de relleno, la Figura 33 muestra un claro comportamiento de estas membranas. Poseen una alta selectividad  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  (20,9 y 22,0 respectivamente) siendo las membranas con mayor selectividad hasta ese momento, casi cuadruplicando la selectividad que poseía el soporte de PSF + PTMSP. Sin embargo, este gran aumento de selectividad trae consigo otro importante problema como es la permeación de  $\text{CO}_2$ , no superando esta los 3 GPU. Otro dato para destacar es el comportamiento uniforme que poseen estas membranas, que pese a la diferencia de cantidad depositada de MWCNT, poseen una selectividad  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  y permeación de  $\text{CO}_2$  similares.

#### ✓ *Membranas mixtas de MWCNT y sílice como material de relleno*

Por último, como se ha mencionado anteriormente, se prepararon membranas mixtas a partir de ambos materiales de relleno. Estas membranas fueron probadas en las mismas condiciones que el resto de las membranas pudiéndose apreciar los resultados obtenidos en la figura 34.

## Preparación de membranas poliméricas de Pebax® 1041 mejoradas con nanopartículas para el tratamiento de corrientes gaseosas de poscombustión.

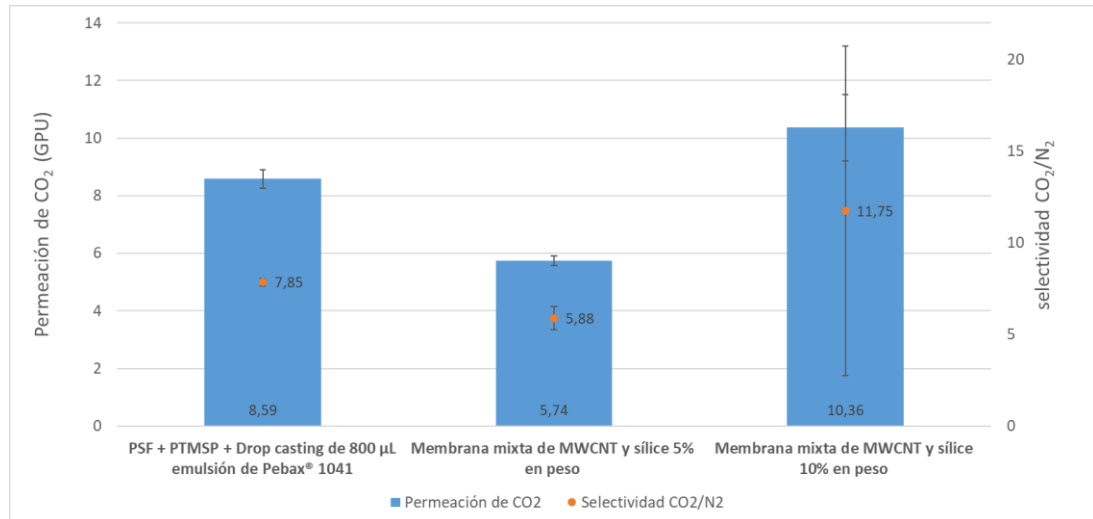


FIGURA 34. Medida de separación de gases de membranas mixtas con MWCNT y sílice como material de relleno. Presión 3 bar Temperatura 35°C.

Observándose la Figura 34 se pueden sacar algunas conclusiones: conforme se aumenta la concentración del material de relleno aumenta tanto la permeación de CO<sub>2</sub> (se pasa de 5,7 GPU a 10,4 GPU) como la selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (se incrementa de 5,9 a 11,7). Por otro lado, aunque se han mostrado membranas que poseen mayor selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (ver figura 33), estas membranas son las que mayor permeación de CO<sub>2</sub> muestran (10,4 GPU).

### 3.2.4 Resumen general de las medidas de separación de gases

Tras realizar los ensayos de separación de gases a las membranas con las que se trabajó a lo largo del proyecto, es necesario de realizar una comparación entre ellas que permita determinar qué membrana posee mejor rendimiento y propiedades. Para ello, se realizó un gráfico comparativo de selectividad frente a la permeación en la Figura 35 además. Además, se realizó una tabla resumen donde se recogen todos los valores de selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y permeación de CO<sub>2</sub> de todas las membranas sometidas a la prueba de separación de gases (ver Anexo 1.7).

Preparación de membranas poliméricas de Pebax® 1041 mejoradas con nanopartículas para el tratamiento de corrientes gaseosas de poscombustión.

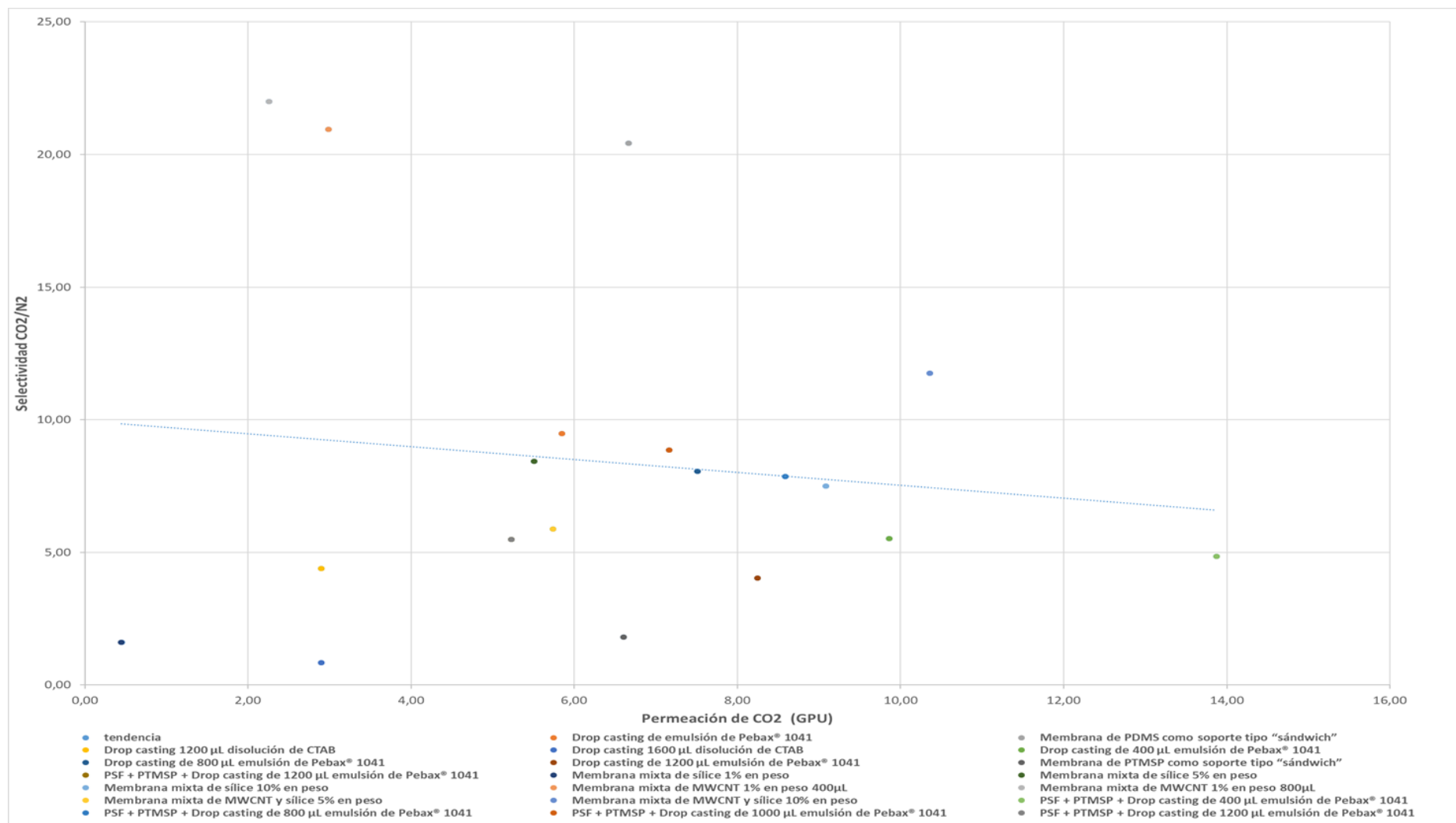


FIGURA 35. Gráfico de selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> vs permeación de CO<sub>2</sub>.

Como se ha mencionado a lo largo del proyecto, tanto selectividad como permeación muestran una tendencia inversa, cuando aumenta una disminuye la otra y viceversa. Por lo que, aunque existen membranas que muestren más selectividad u otras que muestren mucha permeación, estas se descartan ya que implican una baja permeación o selectividad respectivamente. Por lo tanto, se considera que las membranas con mejores prestaciones serán aquellas que han alcanzado un compromiso entre ambas propiedades. Teniéndose esto en cuenta y a partir de la Figura 35 y el anexo 1.7 estas membranas son las siguientes:

- *Drop casting* de emulsión de Pebax® 1041 (material de soporte PDMS). Permeación = 5,8 GPU, Selectividad  $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 9,47$ .
- Drop casting de 800  $\mu\text{L}$  emulsión de Pebax® 1041 (material de soporte PTMSP). Permeación = 7,5 GPU, Selectividad  $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 8,0$ .
- PSF + PTMSP + Drop casting de 800  $\mu\text{L}$  emulsión de Pebax® 1041. Permeación = 8,6 GPU, Selectividad  $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 7,8$ .
- PSF + PTMSP + Drop casting de 1000  $\mu\text{L}$  emulsión de Pebax® 1041. Permeación = 7,2 GPU, Selectividad  $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 8,9$ .
- Membrana mixta de sílice 5% y 10% en peso. 5%: Permeación = 5,5 GPU, Selectividad  $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 8,4$ ; 10%: Permeación = 9,1 GPU, Selectividad  $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 7,5$ .
- Membrana mixta de MWCNT y sílice 10% en peso. Permeación = 10,4 GPU, Selectividad  $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 11,7$ .



Preparación de membranas poliméricas de Pebax® 1041 mejoradas con nanopartículas para el tratamiento de corrientes gaseosas de poscombustión.

## 4 Conclusiones y trabajos futuros

Este proyecto ha constado de diversas etapas: La primera se basó en la búsqueda de un material de soporte que tuviese la mejor interacción posible con el Pebax® 1041. Una vez escogido, la segunda etapa constó de encontrar el espesor de Pebax® 1041 idóneo que maximizara tanto la selectividad  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  como la permeación de  $\text{CO}_2$  de las membranas poliméricas. Por último, la tercera etapa fue la de adicionar a la matriz polimérica distintos materiales de relleno para encontrar aquel que mejorase el rendimiento de las membranas poliméricas. Las conclusiones alcanzadas terminado el trabajo experimental y tras analizar los resultados obtenidos son:

### *-Búsqueda del material de soporte ideal*

- PDMS como material de soporte: este material permitía obtener membranas funcionales, pero presentaban diversos problemas (levantamientos, roturas de la capa selectiva de Pebax® 1041 y capa selectiva de Pebax® 1041 no uniforme). A su vez, se comprobó que poseían una permeación de  $\text{CO}_2$  y una selectividad  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  muy bajas. Sumado a lo que se acaba de mencionar, trabajar con PDMS denso resulta costoso desde el punto de visto económico. Debido a estas razones el PDMS se descartó como material de soporte.
- PTMSP como material de soporte: al igual que el PDMS este material permitía obtener membranas funcionales, presentando a su vez una mejor interacción con el Pebax® 1041 en comparación al PDMS. Sin embargo, el rendimiento de estas membranas era muy bajo (baja selectividad  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  y permeación de  $\text{CO}_2$ ) y a su vez, al ser un material denso, provocaba un encarecimiento del proceso. Por ello se decidió utilizar este material como *gutter layer* sobre otro soporte más asequible (PSF).
- PSF: se trató de obtener membranas funcionales a partir de la PSF, sin embargo, sus grandes poros impedían que esto se pudiese conseguir. Por ello, este material (por sí solo) fue descartado.

- PSF + PTMSP: utilizar una *gutter layer* de PTMSP sobre membranas de polisulfona consiguió preparar membranas funcionales con alta selectividad. Ante la facilidad de conseguir obtener este soporte y los buenos resultados que arrojaba por sí solo, se concluyó que este era el soporte ideal.
- *Cantidad idónea de Pebax® 1041 que maximizara la selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y permeación de CO<sub>2</sub> de las membranas poliméricas*
  - Una vez escogido la PSF + PTMSP como material de soporte se depositaron mediante *drop-casting* diversas cantidades de emulsión de Pebax® 1041. Los resultados de separación de gases mostraron como la cantidad ideal de Pebax® 1041 se encontraba en una franja comprendida entre 800 y 1000 µL, siendo un poco mejor la cantidad de 800 µL.
- *Materiales de relleno*
  - Sílice: las membranas mixtas elaboradas a partir de sílice mejoraban ligeramente las propiedades de la membrana de PSF + PTMSP + Pebax® 1041. La membrana mixta con sílice al 5% mejoraba levemente la selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (a costa de la pérdida de permeación de CO<sub>2</sub>). Por otro lado, con la membrana mixta con sílice al 10% ocurría el efecto contrario, mejorando la levemente la permeación de CO<sub>2</sub>, aunque en este caso la pérdida de selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> era muy pequeña. Por lo tanto, se considera que la concentración ideal de sílice es del 10% en peso, sin embargo, la mejoría que aporta es muy pequeña, haciendo que este material de relleno sea poco viable.
  - MWCNT: se prepararon membranas mixtas depositando 400 y 800 µL de emulsión de MWCNT al 1% en peso. La adición de MWCNT incrementaba enormemente la selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, no obstante, provocaba un descenso brusco de la permeación de CO<sub>2</sub> por lo que lo hace un material de relleno poco atractivo.

- Sílice y MWCNT: por último, se combinaron ambos materiales de relleno para tratar de alcanzar la mejoría deseada. Se comprobó que una emulsión al 5% en peso de sílice (con un 1% en peso de MWCNT) no provocaba mejoría en ninguna de las dos propiedades estudiadas, sino más bien lo contrario. Sin embargo, utilizando una emulsión al 10% en peso de sílice se consiguió una mejora tanto en selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> como en la permeación de CO<sub>2</sub>. Debido a la mejoría que aporta en ambas propiedades. Se concluye que la emulsión de sílice y MWCNT de un 10% en peso de sílice es la ideal para mejorar las prestaciones de las membranas poliméricas.

A la vista de los datos obtenidos a lo largo del proyecto y tras haberse llegado a las conclusiones, se abren nuevas vías de trabajo para proyectos futuros:

- Reducción del espesor de la capa selectiva de Pebax® 1041 para mejorar la permeación de CO<sub>2</sub>, manteniendo o mejorando la selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.
- Buscar otros materiales para realizar la función de soporte que sean más baratos y a su vez mantengan o mejoren las propiedades de las membranas.
- Cambiar la configuración de las membranas de planas a unas de fibra hueca para mejorar la permeación de gases a través de las membranas.



## 5 Bibliografía

A. García-Abuín, D. Gómez-Díaz, A. B. López, y J. M. Navaza, (2012). Permeabilidad de gases en membranas de zeolita ZSM-5 Gases permeability un ZSM-5 membranes. *Afinidad*, 70, 44-47.

D. Zhao, J. Ren, Y. Wang, Y. Qiu, Hui Li, K. Hua, X. Li, J. Ji, y M. Deng, (2017). High CO<sub>2</sub> separation performance Pebax®/CNTs/GTA mixed matrix membranas. *Journal of Membrane Science*, 521, 104-113.

Earth System Research Laboratory, (2019). Recuperado de <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/mlo.html> [Último acceso: 21/08/19]

Enrique Javierre Ortin, (2019). Estudio y caracterización de membranas de Pebax® 1041 para la separación de gases en corrientes de poscombustión. (Trabajo Fin de Grado). Escuela de ingeniería y arquitectura de Zaragoza.

Fichas Internacionales de Seguridad Química, (2006). Recuperado de <https://www.insst.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/201a300/nspn0259.pdf> [Último acceso: 02/09/19]

Grant T. Offord, Shannon R. Armstrong, Benny D. Freeman, E. Baer, A. Hiltner, y Donald R. Paul, (2014). Gas transport in coextruded multilayered membranes with alternating dense and porous polymeric layers. *Polymer*, 55, 1259-1266.

K. X., Qiang Fu, Greg G. Qiao, y Paul A. Webley, (2019). Recent progress on fabrication methods of polymeric thin film gas separation membranes for CO<sub>2</sub> capture. *Journal of Membrane Science* 572, 38–60.

M.A. Aroon, A.F. Ismailb, T. Matsuura, y M.M. Montazer-Rahmatia. (2010). Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review. *Separation and Purification Technology*, 75, 229-242.

P. Bernardo, E. Drioli, y G. Golemme. (2009). Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 48, 4638–4663.

J. Saadati, M. Pakizeh, (2017). Separation of oil/water emulsion using a new PSf/pebax/F-MWCNT nanocomposite membrane. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 71, 265–276

S. Ali Mohammeda, A.M. Nasira,b, F. Aziza,b, G. Kumara, W. Sallehhdina, J. Jaafara,b, W.J. Laua,b, N. Yusofa,b, W.N.W. Salleha,b, y A.F. Ismaila,b, (2019). CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity enhancement of PEBAX MH 1657/Aminated partially reduced graphene oxide mixed matrix composite membrane. *Separation and Purification Technology*, 223, 142-153.

Z. Aghaeia, L. Najia, V. Hadadi Aslb, G. Khanbabaeic, y F. Dezhagaha. (2018). The influence of fumed silica content and particle size in poly (amide 6-bethylene oxide) mixed matrix membranes for gas separation. *Separation and Purification Technology*, 199, 47-56.

Z. de Dai, L. Ansaloni, y L. Deng, (2016). Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO<sub>2</sub> separation: A review. *Green Energy & Environment*. 1, 102-128.