



**Universidad
Zaragoza**

Trabajo Fin de Master

Síntesis de material funcionalizado para la
preparación de membranas mixtas para su
aplicación en la separación de gases

Autora:

M^a Jesús Nieto Monge

Directores:

Beatriz Zornoza Encabo
Joaquín Coronas Ceresuela

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
Septiembre 2012



**Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza**

Trabajo Fin de Master

Síntesis de material funcionalizado para la
preparación de membranas mixtas para su
aplicación en la separación de gases

Autora:

M^a Jesús Nieto Monge

Directores:

Beatriz Zornoza Encabo
Joaquín Coronas Ceresuela

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
Septiembre 2012



Instituto Universitario de Investigación
en Nanociencia de Aragón
Universidad Zaragoza



Departamento de Ingeniería Química
y Tecnologías del Medio Ambiente
Universidad Zaragoza



**Catalysis and Reactor
Engineering Group**



Master Universitario en Iniciación a la Investigación en Ingeniería Química y del Medio Ambiente

En la vida hay muchas personas a las que tenemos muchas cosas que agradecer, por ayudarnos a que nuestra vida sea más fácil, porque nos animan a que hagamos las cosas, porque confían en nosotros,... pero muy pocas son las veces en las que les decimos ¡GRACIAS!; Por eso, quiero aprovechar esta nueva oportunidad para agradecer a las personas de mi alrededor el estar conmigo.

En primer lugar, al Catedrático Joaquín Coronas por dejarme realizar en su grupo este trabajo, por ayudarme a entender las cosas y sobre todo por hacerlo siempre con una actitud positiva y de gratitud. Del mismo modo, me gustaría darle las gracias al profesor Carlos Téllez, por ayudarme en todo momento en todas las dudas que he tenido. Muchas gracias a los dos por darme siempre las gracias cuando salgo de vuestros despachos, cuando en realidad vosotros me aportáis la solución.

También a mi directora, la Dr. Beatriz Zornona, que también me dirigió en el proyecto de ingeniería química, por ser tan generosa conmigo, por enseñarme, por aconsejarme, por su constancia, por su paciencia,...y por hacerme ver lo bonito, aunque a veces duro, que es el mundo de la investigación.

A todo mis compañeros de laboratorio: Fernandos, Beba, Nuria, Sara, César, Sonia, Marian, Marta, Patricia, Clara, a las proyectantes como yo (Arancha, Marta V., Lorena, Adelaida, Olga, Marta,...) y sobre todo a Alejandro por ayudarme pacientemente en esta última etapa y a Irene por sus análisis de BET. Nacho, gracias por los ánimos en los ratos del despacho y Carlos, gracias por esas magníficas imágenes de SEM. A Bea Murillo, por ser buena compañera, amiga y por todos esos buenos ratos que pasamos por el pueblo.

Por otro lado, me gustaría darle las gracias a M^a Jesús Lázaro por darme la oportunidad de hacer realidad mi sueño de desarrollar una tesis doctoral bajo su dirección en el Instituto de Carboquímica.

A la Dra. Elena Gálvez, mi otra directora de la tesis, y al Dr. David Sebastián, por iniciarme en el mundo del carbón (nanotubos y nanofibras) y su ayuda incondicional, facilitándome dar estos primeros pasos. Al resto de compañeros que tengo hoy en día en el instituto: Saúl (por tu sitio, tu bandeja,...), Sonia y Ana (esos cafecitos), Cintia (¡por el mundo del xerogel!), Dani (¡ese origen!) y Sara, que aunque le recuerde a un cactus se que en el fondo me tiene cariño (¡jejejeje!). Nieves, ¡ánimo!, Anabel,

¡siempre tendremos la biblio! Y a todas esas personas del instituto que me han acogido con cariño.

Tampoco me querría olvidar de la profesora Lucía García, por darme la primera oportunidad de acercarme al mundo de la investigación y sobre todo por hacerlo de la mano de Fernando Bimbela, que me entusiasmó y descubrió lo maravilloso que puede ser este trabajo.

A todos los profesores que desde niña me han dado clase y me han enseñado para poder llegar hasta aquí, a todas las personas que han analizado las muestras (SEM, TEM, BET) para que pudiese realizar este trabajo, y a todas las personas que gracias a su trabajo, el nuestro es más sencillo (personal de limpieza, cafetería, secretaría, conserjería, etc).

A todos mis compañeros, porque todos ellos han aportado algo a mi vida que me han hecho ser como soy, en especial a mis amigas del colegio/ instituto: Carmen, Meli, Vane, M^a Carmen, que aunque no nos ponemos de acuerdo para quedar, el wasap hace milagros y siempre que estamos juntas parece que no han pasado los años, ¡y no sólo porque os conservéis bien! (¡¡jejejeje!!). A Lara, Bea, Roci, Ana, Raulito, M.A., aunque nuestras cenas de navidad sean el viernes de dolores, sin vosotras la universidad no hubiese sido lo mismo, no hubiese sido tan divertido (¡¡chanchullitos!!), ni tan sencillo (bueno, lo facilitabais vosotros), ni tan especial, porque los años pasan, hacemos nuestras vidas, pero siempre seguimos en contacto y cuando estamos juntas volvemos a ser esas universitarias. Laura y Patri, ¡¡gracias por encontraos en mi camino!! y compartir esos ratos buenos por la cafetería, de nervios en los exámenes,... María, aunque no hemos estado mucho tiempo juntas hay cosas que no se olvidan, gracias por acogerme en tu casa de Estocolmo, ¡¡fuiste nuestra salvación!! Brezo, gracias acoger cuando continué estudiando en el CPS ¡¡y romper el mito del técnico y el superior!! ¡¡Eres muy grande!! Mi Verito, ¡¡qué trimestres hemos pasado!! Ir a Barcelona con la uni sin dormir, por acabar las prácticas...¡¡no tiene precio!! ya sabes que existe una persona más negativa que tu y que te agradece que hayas sido su compañera en esta segunda etapa. Albertito, Carlos, Belén, Carmen, Inma, ¡Gracias!

Y cómo no, a todos mis amigos de la peña del pueblo: Anas, Monchy, Esther, Gema, Bea, Sara, Erika, Vane, Carmen, Sergio, Gonzalo, David, J.Kike, Javi, Joe, Chechy,...y sus parejas, por hacerme pasar unos buenos y divertidos ratos.

Mis primos, J.Mari, Pablo, Manolo, Bea,... por aguantar mis dudas sobre que estudiar...al final me ayudasteis a decidirme por una carrera apasionante.

A mis primas, M^a Ángeles y Laura (y a Óscar, su novio), porque ayudar a alguien a preparar momentos bonitos es muy fácil, lo difícil es acompañarla en los momentos más feos de la vida, ¡Muchas gracias por estar siempre ahí!

A todos mis tíos, primos, que se han alegrado con mis alegrías y animado en las desdichas. Isabel y Chema, ¡que bonita la casa!, Joaquí y Angelines (¡Con esa Charly que bien íbamos a casa!), Quetina y M^a Carmen (¡Qué buena es la compañía!),...a, todos, todos... ¡Muchas gracias!

Ana Mari y Paco, mis suegros, Mariló y Quique, mis cuñados, gracias por ayudarme cuando lo necesito y por formar parte de mi familia, porque gracias a vosotros, por hacer que vuestro hijo/hermano sea así, yo soy muy feliz. Elenita, eres un solete, un saco de pitufillos, las risas que nos das son todo un tesoro.

Por desgracia, hay personas que les gustaría ver que he llegado hasta aquí pero no están para compartirlo, a mis tíos, con los que he compartido muy buenos momentos de mi infancia y con especial cariño a mis abuelos, Emilia y Juan Manuel, que no han podido estar conmigo ninguno de mis proyectos, ni en muchos otros momentos que sé que hubiesen disfrutado. Abuelito José, este trabajo te lo dedico de forma especial, hace poco que te has ido y cuando voy al pueblo aún pienso que te voy a ver. Muchas gracias por vivir contigo, muchas gracias por poder cuidarte, muchas gracias por haber estado a tu lado en el final porque me ha enseñado a luchar, muchas gracias por quererme tanto, por verme siempre guapa, Muchas gracias por tu alegría (tus jotas agitanadas, tus cancioncillas: la señora Micaela y la Fracisquilla, tus poesías, las caminatas a San Pascual, tus coplillas)...hay muchas cosas más por las que te daría las gracias, pero simplemente...¡Muchas, Muchas, Muchas Gracias por ser mi abuelo!

Abuelita María, eres la única que puedes compartir esto conmigo, aunque casi no me conoces, se que sabes cuando estoy contigo; Gracias por continuar a mi lado, por poder estar ratitos a tu lado, por enseñarme a querer, por enseñarme a comprender, por enseñarme la vida... ¡Muchas Gracias por estar siempre en mi vida!

Pilita, más que una tía, has sido siempre como una hermana, bueno más bien como una madre. Muchas gracias por vivir conmigo, por tus consejos, tú ayuda incondicional, y por todo lo que me has aportado en mi vida.

A Jesús y M^a José, ¡Papis! Son tantas las cosas por las que os tengo que dar las gracias que harían falta varias bibliotecas (¡jejeje!). En primer lugar, os tengo que agradecer todos vuestros esfuerzos para que haya podido llegar hasta aquí, desde estar siempre despierta hasta que terminaba de estudiar, prepararme el desayuno para que durmiese un poco más a confiar y creer en mi mucho más que yo misma. También el darme unos valores, aunque no siempre hago justicia a lo que me habéis enseñado. El darme cariño siempre que me ha hecho falta, aguantar mis múltiples lloros (porque se acababa el año, porque tenía un año más,..), por enseñarme a madurar, por explicarme todo y no esconderme nada, por escucharme y escucharme, por dejarme ser tan libre y enseñarme a querer tanto,... en fin, ¡Gracias, gracias, gracias,...mil gracias! ¡¡Por darme tanto a cambio de no esperar nada!!

A Mis pegugiguis, mi hermanito Jorge y mi prima, más bien hermana, M^a Luisa. A Jorge porque ser como es, por enseñarme cosas cada día, por tener esa forma de pensar tan adulta y lógica que con tan sólo 10 años me da tan buenos consejos, por quererme tanto, por querer que esté siempre a tu lado para compartir todo contigo, por ser la mejor herencia que me podrían haber dado los papas. A M^a Luisa, por ser con 10 años una mujercilla en cuerpo de niña que esta siempre pendiente y preocupada de mi, por querer hacer los deberes conmigo y ver las revistas de moda, por querer estar todo el tiempo a mi lado, por ser una muñeca y animarme y alegrarme tanto. Peques, ¡Muchas Gracias!

Por último, a Cesitar, mi marido, porque la familia, los padres y hermanos no se pueden elegir, por haber querido pasar tu vida a mi lado. También por “sobrevivir” a los tres proyectos, por aguantar en los días que todo va mal, por cambiar tu tranquilidad por mi inquietud, por enseñarme que hay luz a final de cada túnel y que los pozos no son tan hondos, por apoyarme en todo lo que decido, por confiar en mi a ciegas y por todas las cosas buenas que haces para que mi vida sea más sencilla. Simplemente por querer estar a mi lado siempre. ¡Gracias cariño!

**A mis abuelos, mis padres,
Pili, Jorge, M^a Luisa y
César.**

Índice

Capítulo 1: Introducción y objetivos	1
Capítulo 2: Método experimental	7
Capítulo 3: Resultados y discusión	15
Capítulo 4: Conclusiones	35
Capítulo 5: Bibliografía	38

Anexos

ÍNDICE

Capítulo 1: Introducción y objetivos	1
1.1. Contexto del proyecto	2
1.2. Membranas mixtas para separación de gases	3
1.3. Esferas de sílice mesoporosa	5
1.4. Estudios previos	6
1.5. Objetivos	6
Capítulo 2: Método experimental	7
2.1. Síntesis de las esferas de sílice mesoporosas (MSSs)	8
2.1.1. Método de obtención de esferas de 3 μm	8
2.1.2. Método de obtención de esferas de 400 μm	8
2.2. Modificación de las esferas de sílice	9
2.3. Preparación de membranas mixtas	9
2.3.1. Método de preparación de las membranas de polisulfona	10
2.3.1. Método de preparación de las membranas de poliimida	10
2.4. Caracterización	11
2.4.1. Microscopia	11
2.4.1.1. Microscopía óptica	11
2.4.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	11
2.4.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	12
2.4.2. Cristalografía	12
2.4.2.1. Difracción de rayos X	12
2.4.3. Análisis Térmico	12
2.4.3.1. Análisis termogravimétrico	12
2.4.3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	12

2.4.4. Propiedades texturales	13
2.4.4.1. Adsorción de gases	13
2.4.4.2. Medidas de espesor	13
2.4.5. Espectroscopia	13
2.4.5.1. Espectroscopia infrarroja de absorción (FTIR)	13
2.4.5.2. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX)	14
2.4.6. Separación de mezcla de gases	14
 Capítulo 3: Resultados y discusión	 15
3.1. Resultados de los sólidos mesoporosos modificados	16
3.1.1. Caracterización morfológica y estructural	16
3.1.2. Análisis térmico	22
3.1.3. Análisis espectroscópico	23
3.2. Resultados de las membranas mixtas	25
3.2.1. Caracterización morfológica y estructural	25
3.2.2. Análisis termogravimétrico	27
3.2.3. Análisis de separación de gases	30
 Capítulo 4: Conclusiones	 35
Capítulo 5: Bibliografía	38

ANEXOS

Resumen

***“Síntesis de material funcionalizado para la
preparación de membranas mixtas para su aplicación
en la separación de gases”.***

La tecnología de membranas constituye una operación simple que aventaja a los procedimientos tradicionales de separación se desarrolla con un bajo coste operacional, exigen de necesidades energéticas mínimas y el funcionamiento es sencillo. Se trata por tanto de una técnica respetuosa con el medio ambiente.

Los requisitos que debe cumplir una membrana para ser apta en la separación de gases son: durabilidad, estabilidad mecánica en las condiciones de funcionamiento, y poseer unas excelentes permeabilidad y selectividad. Uno de los procedimientos más interesantes consiste en la incorporación de materiales inorgánicos en una matriz polimérica, lo denominado como membranas mixtas (MMMs).

En este trabajo se han preparado membranas mixtas formadas por una fase orgánica (los polímeros polisulfona UDEL[®] y la poliimida 6FDA-4MPD:6FDA-DABA) y por una fase inorgánica (esferas de sílice mesoporosa ordenada tipo MCM-41, de diferentes tamaños y modificadas con grupos amino).

Se han estudiado las propiedades separativas de las diferentes membranas para su aplicación en la separación de gases para mezclas gaseosas H₂/CH₄ y CO₂/CH₄, interesantes para la purificación de hidrógeno y la captura de dióxido de carbono, respectivamente. Además de los análisis de permeabilidad y selectividad, también se han caracterizado tanto el material inorgánico funcionalizado como las membranas mixtas por diferentes técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos-X (XRD), calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopia infrarroja (FTIR), área específica (BET), y análisis de distribución de tamaños de poros.

Introducción y objetivos

Capítulo 1

- 1.1. Contexto del proyecto**
- 1.2. Membranas mixtas para separación de gases**
- 1.3. Esferas de sílice mesoporosa**
- 1.4. Estudios previos**
- 1.5. Objetivos**

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1.- Contexto del proyecto

Este trabajo se ha realizado en el Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG), dentro del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente y el Instituto de Nanociencia de Aragón en la Universidad de Zaragoza. Concretamente se ubica en la línea de investigación que estudia el desarrollo de membranas mixtas aplicadas para procesos de separación de gases.

En la actualidad, la de separación de gases tiene gran importancia industrial puesto que se utiliza en procesos tan importantes como la purificación de hidrógeno, la recuperación de nitrógeno y de oxígeno del aire, la purificación y enriquecimiento de gas natural y la separación de dióxido de carbono (Baker y cols., 2002). Estas operaciones se han llevado a cabo habitualmente por destilación criogénica y adsorción (Mersmann y cols., 2000; Cheng y cols., 2007). Sin embargo, desde el punto de vista comercial, la separación con membranas resulta una técnica alternativa muy atractiva puesto que presenta alta eficiencia y bajo coste (Chung y cols., 2007).

En general, los procesos de separación con membranas se caracterizan porque son operaciones simples y de funcionamiento sencillo que pueden desarrollarse a un bajo coste operacional, con necesidades energéticas mínimas. Son por tanto procesos respetuosos con el medio ambiente. Las membranas utilizadas deben presentar alta durabilidad y estabilidad mecánica en las condiciones de funcionamiento, y una excelente permeabilidad y selectividad (Koros, 2002; Huang y cols., 2006).

Las membranas poliméricas presentan la mayoría de estas características, pero para que tengan interés comercial deben presentar buenas propiedades de separación y selectividad que vienen delimitadas por el llamado límite superior de Robeson (Robeson 1991 y 2008). Este “límite de Robeson”, que muestra el compromiso entre el factor de separación o selectividad y la permeabilidad, ha sido estudiado para varias mezclas de gases de interés industrial y para distintos polímeros convencionales fácilmente procesables. La Figura 1 muestra el caso de la mezcla H_2/CH_4 .

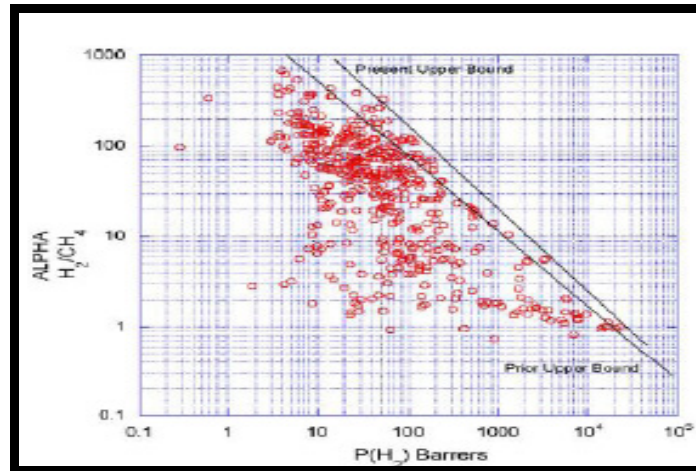


Figura 1. Valores de permeabilidad ($P(H_2)$ Barrer) frente a selectividad ($\text{Alpha } H_2/CH_4$) de diversos polímeros para una mezcla H_2/CH_4 .

Así pues, se está estudiando el desarrollo de nuevos materiales y procedimientos que permitan la mejora en el rendimiento de las membranas. Una de las líneas de investigación más interesantes consiste en la incorporación de materiales inorgánicos a la membrana polimérica, es decir, obtener una membrana mixta o híbrida (MMM, de “mixed matriz membrana”) que permita aumentar la permeabilidad del gas transportado selectivamente, sin disminuir la selectividad, para superar el límite de Robeson y alcanzaron así la región de interés industrial.

1.2.- Membranas Mixtas para Separación de Gases

Una membrana mixta es aquella donde se combinan un polímero y una carga generalmente porosa. Este tipo de membranas presenta buenas propiedades de procesamiento y bajo coste con un mejor rendimiento permeoselectivo, características de las membranas poliméricas e inorgánicas, respectivamente. En ellas, el modelo de disolución-difusión, en el que la permeación de las membranas poliméricas está controlada por la difusividad (D) y la solubilidad (S), es el que mejor explica la separación de una cierta mezcla de gases.

De este modo, se puede considerar que se tiene una mezcla de gases, compuesta por A y B, siendo el gas más permeable (A) el que atraviesa la membrana sin dificultad debido a que sus moléculas son menos voluminosas, pero el gas B está formado por moléculas de mayor tamaño y es retenido por la membrana realizando un recorrido más complicado. (Figura 2).

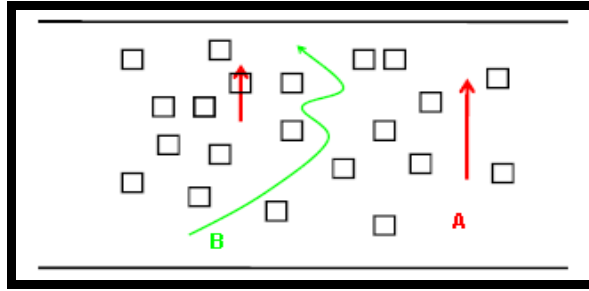


Figura 2. Esquema de una membrana mixta donde el gas permeable A pasa rápido mientras que el gas B ve dificultado su paso debido a su mayor volumen.

Esta diferencia de permeabilidad viene dada por la capacidad de la membrana para separar la mezcla gaseosa, midiéndose por la selectividad o factor de separación, es decir, el cociente de sus permeabilidades:

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B}$$

Eq. (1)

A: componente que permea de forma preferencial.

B: componente retenido por la membrana.

Siendo la permeabilidad (P) proporcional a la cantidad de moléculas de gas que atraviesa la membrana, es decir, la medida de la productividad (Ecuación 2).

$$P = D \cdot S$$

Eq. (2)

D (Difusividad): medida de la movilidad de las moléculas que pasan a través de los huecos vacíos del polímero.

S (Solubilidad): relación del número de moléculas disueltas en el polímero.

La permeabilidad de un gas se expresa habitualmente en Barrer, unidad de medida que equivale a:

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

Eq. (3)

Por otro lado, durante la elaboración de las membranas en el laboratorio, es difícil evitar que se presenten defectos, ya que hay muchos factores, como el mal contacto entre las fases orgánica e inorgánica, que inducen a que la permeabilidad y la selectividad de las mezclas de gases a analizar se vean modificadas, y así la membrana preparada sea inservible para la separación de gases.

Uno de los factores más importantes es elegir el disolvente teniendo en cuenta la temperatura de ebullición del mismo. Para evitar la aglomeración de la carga en el polímero, se realiza una buena dispersión en la disolución de polímero durante la preparación de las membranas. Además, controlando la velocidad de la evaporación del disolvente de durante el secado inicial de la membrana se puede lograr un material más homogéneo.

También es muy importante evitar la aparición de burbujas en el polímero, debido a un tratamiento térmico inadecuado por el que la disolución de polímero empezaría a “hervir” (Moore y cols.2005).

1.3.- Esferas de sílice mesoporosa

En este trabajo se ha utilizado como fase inorgánica o carga de las MMMs, esferas sílice mesoporosa ordenada tipo MCM-41 con la que se pretende minimizar la aglomeración y mejorar la dispersabilidad y la interacción con el polímero, puesto que la forma esférica limita y minimiza el contacto entre las partículas de sílice. Las partículas de tamaño micrométrico proporcionan una relación superficie externa/volumen inferior, lo que reduciría la aglomeración con respecto al caso de polvos nanométricos. Además, se ha demostrado que la utilización de este tipo de partículas con estrecha distribución de tamaño de partícula (en el 2-4 μm de diámetro) facilita la preparación de MMMs altamente homogéneas (Zornoza y cols., 2009). También se han utilizado esferas de menor diámetro para intentar aumentar el área superficial y mejorar la separación de gases (Manzano y cols., 2008).

En el presente trabajo, en todos los casos, el porcentaje de carga inorgánica utilizado ha sido del 8% en peso. Estos sólidos se han modificado con 3-aminopropiltrietoxilano (APTES). Los grupos amino, básicos, favorecerían permiten la adsorción preferencial del dióxido de carbono. La captura de CO_2 constituye una de las aplicaciones más estudiadas por su importancia medioambiental, atendiendo al efecto invernadero y al calentamiento global. Las aminos activarían los espacios de la superficie del sólido mesoporoso para que pueda capturar dióxido de carbono a través de la formación de carbonatos, asemejándose a los procesos tecnológicos de depuración de CO_2 en un líquido de alcanolaminas.

El concepto de adsorción de dióxido de carbono por sílice modificada con aminos surgió con los estudios realizados por Leal y cols. (1995). Estos investigadores estudiaron la adsorción de dióxido de carbono preparando un gel de sílice modificado con aminos, aunque los requisitos estuvieron por debajo de los de la aplicación

industrial (Zenenak y cols., 2008). En este sentido, recientemente Xu y cols. (2009) modificaron MCM-41 con polietilenimina (PEI) ramificada, polímero que contiene numerosos grupos amino. Los autores encontraron que la capacidad de absorción de CO₂ de MCM-41-PEI de la muestra era muy superior a la del MCM- 41 y alrededor de dos veces la de la PEI pura. El grupo de Sayari estudió la modificación de MCM-41 con diaminas y triaminas (Sayari y cols., 2005) demostrando que el aumento de la capacidad de adsorción tuvo lugar porque la expansión de la sílice era capaz de dar cabida a una mayor cantidad de aminosilanos que permitía una alta la movilidad del adsorbato (Sayari y cols., 2007).

Finalmente, cabe destacar que el uso de adsorbentes con grupos amino. Debido a su eficacia se utiliza en la tecnología de naves espaciales, transbordadores espaciales o submarinos, donde se utilizan para la eliminación del dióxido de carbono en exceso de los ambientes cerrados.

1.4.- Estudios Previos

Este trabajo es continuación de los estudios realizados en el proyecto fin de carrera de la misma autora (Nieto, 2011). En él se optimizó el método de modificación de las esferas de MCM-41 de 2-4 µm de diámetro. Del mismo modo se estudiaron qué disolventes se debían de utilizar para preparar las membranas mixtas con los diferentes polímeros, así como los tratamientos térmicos necesarios para obtener los mejores resultados en la separación de gases.

1.5.- Objetivos

Los principales objetivos de este proyecto son:

- Funcionalizar las esferas de sílice mesoporosa con estructura tipo MCM-41 de diferentes tamaños, sobre 3 µm y aproximadamente 400 nm, que corresponden con la fase inorgánica de las membranas mixtas, con grupos amino.
- Analizar y caracterizar adecuadamente el material inorgánico modificado.
- Preparar membranas mixtas con una carga de material 10% en peso de material, utilizando como matriz orgánica una polisulfona y una poliimida.
- Caracterizar las membranas por diversas técnicas y estudiar su rendimiento selectivo, prestando especial interés a las mezclas H₂/CH₄ y CO₂/CH₄.

Método experimental

Capítulo 2

2.1. Síntesis de las esferas de sílice mesoporosas (MSSs)

2.1.1. Método de obtención de esferas de 3 μm

2.1.2. Método de obtención de esferas de 400 μm

2.2. Modificación de las esferas de sílice

2.3. Preparación de membranas mixtas

2.3.1. Método de preparación de las membranas de polisulfona

2.3.1. Método de preparación de las membranas de poliimida

2.4. Caracterización

2.4.1. Microscopía

2.4.2. Cristalografía

2.4.3. Análisis térmico

2.4.4. Propiedades texturales

2.4.5. Espectroscopia

2.4.6. Separación de mezclas de gases

2.- METODO EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de las esferas de sílice mesoporosa (MSSs)

2.1.1. Método de obtención de esferas de 3 μm

Las esferas de aproximadamente 3 μm , a partir de ahora se van a nombrar en este trabajo como MSSs (g), se han preparado siguiendo lo descrito en bibliografía (Schulz-Ekloff y cols., 1999) y se han incluido variaciones en la composición molar de la síntesis (Navascués y cols., 2008).

En la síntesis de estas esferas se ha utilizado metasilicato de sodio (Na_2SiO_3 , Sigma-Aldrich) como fuente de silicio, bromuro de hexadeciltrimetilamonio ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$, Sigma-Aldrich) como surfactante responsable de la formación de la estructura mesoporosa, y acetato de etilo ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, Sigma Aldrich) como iniciador de la formación de agregados coloidales.

Estos reactivos se mezclan con una relación molar 1.5 Na_2SiO_3 : 1 $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$: 7.4 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$: 361 H_2O , por lo que para realizar una síntesis se vierten en un recipiente de polipropileno 1 g de Na_2SiO_3 , 1,96 g de CTABr y se disuelven con agitación en 35 mL de H_2O , obteniéndose una disolución transparente. Una vez se ha mezclado se añade 3,5 g de acetato de etilo, se agita durante 30 segundos exactos, puesto que estudios previos han demostrado que un periodo mayor de agitación podría conducir a la obtención de una mezcla de partículas de diferentes formas y tamaños (Rathousky y cols. 1998), y se dejan reposar durante 5 h a temperatura ambiente en el recipiente cerrado.

Pasado este tiempo, se observa una solución blanquecina que indica que la sílice ha condensado. Seguidamente, para que se produzca la síntesis del sólido, se deja evaporar en el mismo recipiente abierto, durante 50 h a 90 $^{\circ}\text{C}$. Por último, el producto obtenido se filtra tres veces (agua-etanol-agua) y para activar los poros se elimina el surfactante por calcinación durante 8 h a 600 $^{\circ}\text{C}$, con una rampa de calentamiento de 0,5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2.1.2. Método de obtención de esferas de 400 nm

Estas esferas, de un tamaño próximo a 400 nm, se han preparado empleando una modificación del método de Stöber (Liu y cols. 2005). Cada vez que se mencionen en este trabajo será como MSSs (p).

Para la síntesis se ha utilizado como fuente de silicio tetraetilortosilicato (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Sigma-Aldrich) y como surfactante bromuro de hexadeciltrimetilamonio ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$, Sigma-Aldrich). También se ha empleado agua desionizada, etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, Scharlau) y una disolución de amoníaco al 25% (NH_3 , Pareac). En este caso la relación molar utilizada fue de: 1 TEOS: 0,3 $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$: 11 NH_3 : 55 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$:144 H_2O .

En primer lugar, se disuelven 2,6 g de $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ con 49 mL de agua, 18 g de amoníaco y 64 g de etanol y se deja agitando durante 15 minutos. Una vez disuelto el $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ se añaden 5g de TEOS y se deja reaccionar en reflujo durante 2h a 75 °C. Seguidamente se realizan los procesos de centrifugación, en primer lugar para obtener el sólido y posteriormente para lavarlo (tres veces con agua destilada y una última con etanol). Finalmente, como en el caso anterior, se calcina durante 6h a 550 °C, con una rampa de calentamiento de 0,5 °C/min.

2.2. Modificación de las esferas de sílice.

En la funcionalización de esferas de sílice de ambos tamaños con grupos amino se ha utilizado 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES, Sigma Aldrich) con un porcentaje molar del 10 % de aptes/esferas de sílice y siguiendo el método descrito por Oh y cols. (2006), que en estudios realizados anteriormente proporcionaba los mejores resultados (Nieto, 2011).

Así pues, se han añadido los grupos amino durante la síntesis de las esferas. En el caso de las MSSs (g) se agregan 0,33g de APTES antes de verter el iniciador, etil acetato, y en el caso de las MSSs (p) la adición de 17,3 g de APTES se realiza al añadir el $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$. Tras seguir el proceso anteriormente descrito para la formación de las esferas, se sustituye la etapa de calcinación por una de extracción química a reflujo durante 16 h con una mezcla de 3,3 mL de ácido clorhídrico (concentración al 37%, Sigma Aldrich) y 107,5 mL de etanol.

2.3. Preparación de membranas mixtas.

En la elaboración de membranas mixtas de polímero con esferas de sílice modificadas con APTES se han utilizado como fase orgánica continua dos tipos de polímeros uno comercial, la polisulfona Udel[®] P-3500, suministrada por Solvay Advanced Polymers, y otro sintetizado en el laboratorio del Instituto de Orgánica y Química Macromolecular de la Universidad de Dusseldorf (Alemania), la poliimida

6FDA-4MPD/6FDA-DABA (ver Anexo I), y como fase inorgánica dispersa las esferas de sílice modificadas como se ha descrito en el apartado anterior.

Además, en todas ellas se ha utilizado una relación disolvente del 8% en peso porque en estudios previos realizados en el grupo de investigación se logró un funcionamiento óptimo en la separación de gases con cargas similares (Gorgojo y cols., 2008; Zornoza y cols., 2009).

2.3.1. Método de preparación de las membranas de polisulfona

Para la obtención de membranas mixtas con polisulfona Udel® se ha seguido el mismo procedimiento descrito por Zornoza y cols. (2009). En este proceso se mezclan la fase orgánica, la inorgánica y el disolvente (cloroformo, Sigma-Aldrich). Para obtener una membrana son necesarios 0,4 g de polisulfona, 0,04 g MSSs (independientemente del tamaño o modificación) y 4,6 g de cloroformo. Se deja agitando la dispersión obtenida durante un día, y posteriormente, para hacer más uniforme la mezcla se realizan tres periodos de inmersión de 15 minutos en baño de ultrasonidos y 10 minutos de agitación.

A continuación, a temperatura ambiente, se vierte la mezcla sobre un soporte de vidrio que se coloca en una superficie nivelada, para que se extienda de forma uniforme por la superficie, y dentro de una campana, puesto que el soporte se deja parcialmente abierto para que la evaporación del disolvente sea lenta y

Por último, para terminar de evaporar el disolvente que ocupa los espacios intercrystalinos se realiza un tratamiento de activación de la membrana. Este tratamiento, que se realiza en una estufa de vacío, consiste en primer lugar en hacer una rampa de calentamiento de una hora para alcanzar de forma progresiva la temperatura de tratamiento del polímero, 120 °C, y el vacío. Estas condiciones se mantienen durante 24 h y por último se realiza una rampa de enfriamiento de una hora para alcanzar la temperatura ambiente.

2.3.2. Método de preparación de las membranas de poliimida

La preparación de las membranas con la poliimida 6FDA-4MPD/6FDA-DABA en proporción 4:1, se ha adaptado al método seguido por Galve y cols. (2011). En este método se mezcla en primer lugar 0,6 g de polímero y 7,8 mL de disolvente (tetrahidrofurano (THF), Sigma-Aldrich). Esta solución se filtra a través de un filtro de jeringa, se añade a la fase inorgánica, 0,024 g de MSSs y la suspensión obtenida se

deja agitando durante toda la noche. Del mismo modo que en el caso anterior, para obtener una dispersión homogénea de las partículas inorgánicas se realizan tres periodos de inmersión de 30 minutos en baño de ultrasonidos y 30 minutos de agitación.

Seguidamente, la mezcla preparada, con la que se obtienen dos membranas, se vierte sobre dos soportes en las mismas condiciones que en el otro método. Cada soporte, se cubre con un embudo de plástico taponado con papel para que el disolvente se evapore muy lentamente.

Finalmente, se realiza un procedimiento de activación a 150 °C de la membrana similar al caso anterior.

2.4. Caracterización

En la caracterización del material inorgánico y de las membranas se han utilizado diversas técnicas, que se explican de forma más extensa en el Anexo II.

2.4.1. Microscopía

2.4.1.1. Microscopía óptica

Esta técnica se utiliza para comprobar de una manera rápida el tamaño y la esfericidad del material sólido.

El microscopio utilizado, de marca Leica, se encuentra en el Instituto de Nanociencia de Aragón, Edificio I+D+i. Los objetivos utilizados para el estudio oscilan entre 50x10 y 100x10 aumentos.

2.4.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica se ha utilizado para observar la morfología de los materiales estudiados y para obtener un análisis elemental de las muestras.

El microscopio electrónico de barrido que se ha utilizado para el estudio de estos materiales, (modelo JEOL JSM 6400), pertenece al Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.

2.4.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión consiste en irradiar una delgada muestra con un haz de electrones de corriente uniforme, entre 100 y 200 keV, y sus señales emitidas permiten obtener una imagen de la muestra hasta un millón de veces mayor. Además, se obtiene información sobre su naturaleza (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.).

El microscopio empleado es el modelo JEOL-2000 FXII, que opera a 200 kV, pertenece al Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Zaragoza,

2.4.2. Cristalografía.

2.4.2.1. Difracción de rayos-X de ángulo bajo (LA-XRD).

El análisis de difracción de rayos-X de ángulo bajo, se realiza para constatar la estructura mesoporosa ordenada de MCM-41, y así poder comprobar si se conserva la misma después de la funcionalización. Las medidas se han realizado en el equipo C.A.I. de Difracción de Rayos X de la Universidad Complutense de Madrid.

2.4.3. Análisis Térmico.

2.4.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA).

Esta técnica permite el estudio de la pérdida de peso del material con el aumento de temperatura. El equipo utilizado es un modelo de Mettler Toledo (TGA/SDTA 851e) que se encuentra en el Departamento de Ingeniería Química en el Edificio de institutos de la Universidad de Zaragoza. Se ha aplicado un programa de temperaturas desde 25 a 800 °C, a 5 °C/min, con flujo de aire de 30 mL (STP)/min, para el material inorgánico en polvo. Para las membranas se utiliza el mismo intervalo de temperatura, a 10 °C/min, con flujo de aire de 50 mL (STP)/min. Ambos experimentos se han realizado en crisoles de alúmina.

2.4.3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Este determina la temperatura de transición vítrea de las membranas de polisulfona Udel®, que se analizaron hasta 300 °C, y las de poliimida se estudiaron hasta 500 °C. El equipo utilizado es un modelo Mettler Toledo DSC822e que se encuentra en el

Departamento de Ingeniería Química en el edificio de Institutos de la Universidad de Zaragoza.

2.4.4. Propiedades texturales

2.4.4.1. Análisis de adsorción de gases.

La adsorción de gases en sólidos es una técnica que permite estudiar la textura porosa de los sólidos, se ha determinado el área superficial de volumen de poro y la distribución del tamaño de poro.

Para determinar la adsorción de nitrógeno y obtener el área BET se ha utilizado el equipo Micrometrics Tristar 3000. Este equipo se encuentra en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Zaragoza, edificio Torres Quevedo.

En este tipo de análisis es fundamental someter a las muestras a un pretratamiento adecuado, 110 °C para que no se estropeen las modificaciones realizadas con APTES, para eliminar todos los posibles compuestos existentes en los poros y evitar la obtención de una medida falseada.

2.4.4.2. Medidas de espesor.

El espesor de las membranas se obtuvo con el promedio de 10 medidas tomadas con el micrómetro digital *Quickmike Serie 293-IP-54* (con precisión de 0-30 mm \pm 0,001 mm, *Mitutoyo Corp.*) en distintas zonas de las membranas.

2.4.5. Espectroscopia

2.4.5.1. Espectroscopia infrarroja de absorción (FTIR).

La espectroscopia de absorción (FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy), se puede utilizar para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra permitiendo estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional.

En el caso de las muestras en polvo de este proyecto, se prepararon pastillas traslúcidas (mezcla de la muestra y bromuro potásico) a través de las cuales pasa el rayo de luz. El modelo de espectrógrafo utilizado ha sido IRAffinity 1/FTIR-5400s de Shimadzu corporation, Kyoto, Japan, ubicado en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Zaragoza, en el edificio de Institutos.

2.4.5.2. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX)

La técnica EDX (Energía de Rayos- X dispersados) permite conocer la composición química de las muestras mediante un analizador de energía dispersiva acoplado al microscopio electrónico de barrido (Servicio de Microscopía Electrónica, Universidad de Zaragoza).

2.4.6. Separación de mezclas de gases.

Para ello se ha medido la separación de mezclas equimolares de las membranas sintetizadas en el laboratorio en una planta de separación de gases.

El proceso se lleva a cabo a una temperatura de 35 °C y los caudales de los gases introducidos fueron de 25 mL (STP)/min para cada uno de los gases a separar. Las mezclas equimolares a separar fueron: H_2/CH_4 y CO_2/CH_4 . La alimentación se introduce a una presión de 40-50 psia (2,7-3,5 bar), siendo la presión del lado del retenido aproximadamente una atmósfera. Los gases de salida se analizaron en un microcromatógrafo (MicroGC Agilent Technology 3000 A).

Resultados y discusión

Capítulo 3

3.1. Resultados de los sólidos mesoporosos modificados

3.1.1. Caracterización morfológica y estructural

3.1.2. Análisis térmico

3.1.3. Análisis espectroscópico

3.2. Resultados de las membranas mixtas

3.2.1. Caracterización morfológica y estructural

3.2.2. Análisis termogravimétrico

3.2.3. Análisis de separación de gases

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se van a mostrar los resultados experimentales de las esferas de sílice mesoporosa MCM-41 de diferentes tamaños y de las membranas mixtas de dichos materiales inorgánicos contenidos en las matrices poliméricas de diferente naturaleza.

3.1.- Resultados de los sólidos mesoporosos modificados

3.1.1. -Caracterización morfológica y estructural

Para la caracterización morfológica y estructural de los sólidos mesoporosos modificados, en primer lugar se realiza una inspección con el microscopio óptico para comprobar que la síntesis ha sido adecuada y se observan formas esféricas. Las esferas de sílice mesoporosa (MSSs) de mayor tamaño sintetizadas por el método 2.1.1 presentan unos diámetros de $3,2 \pm 0,5 \mu\text{m}$ (medidos con las imágenes de SEM para unas 100 partículas). En la figura 3 se presenta una imagen de SEM de esferas individuales de MSS (g) calcinadas y de MSS (g) modificadas, donde se puede observar la capa superficial debido a la modificación con APTES.

Además, la técnica EDX permite analizar la composición química de la muestra, presentando la muestra de MSS unos porcentajes atómicos aproximados del 75% de oxígeno y 25% de silicio. Para las muestras modificadas el porcentaje atómico de silicio es del 70,3 %, el de oxígeno es del 26,8 y de nitrógeno, que corresponde al proporcionado por la adición de APTES en las esferas mesoporosas, es del 2,8%. Los porcentajes del análisis atómico con EDX se han recalculado eliminando el carbono, puesto que la muestra se encuentra recubierta del mismo y no se puede determinar cuánto pertenece a la muestra y cuánto al recubrimiento. La relación Si/O superior a la esperada de sílice (2), se debe a la abundante presencia de grupos silanoles.

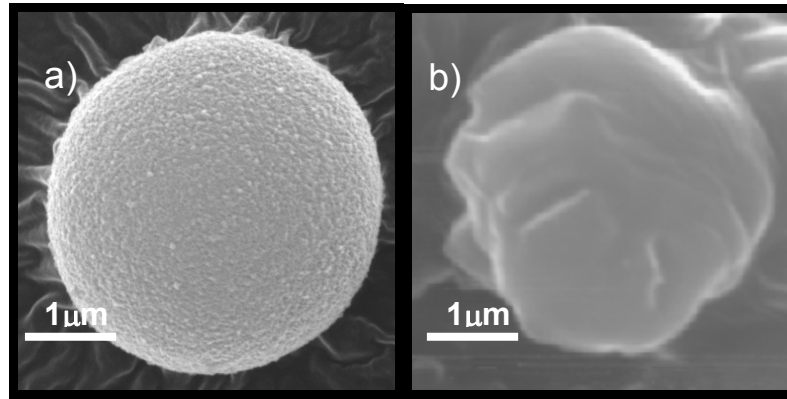


Figura 3. Imágenes SEM de: a) MSS (g). b) MSS (g) modificadas con APTES.

En cuanto a las esferas de sílice mesoporosa de menor tamaño sintetizadas por el método descrito en el apartado 2.1.2., tal y como se observa en la Figura 4 presentan un diámetro medio de partícula de 450 ± 50 nm (Figura 5, medido con las imágenes de SEM para unas 100 partículas). Al reducir el tamaño se encuentran más aglomeradas, con formas menos diferenciadas, y en las modificadas se pueden observar aglomerados en la superficie (Stöber, 1968).

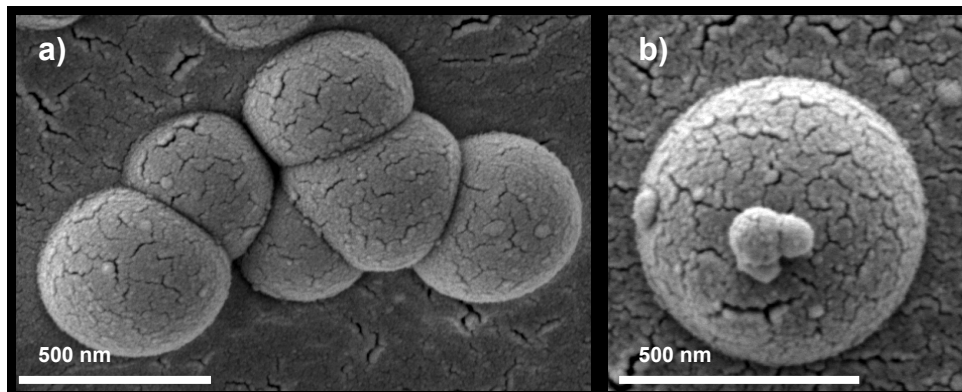


Figura 4. Imágenes SEM de: a) MSS (p). b) MSS (p) modificadas con APTES.

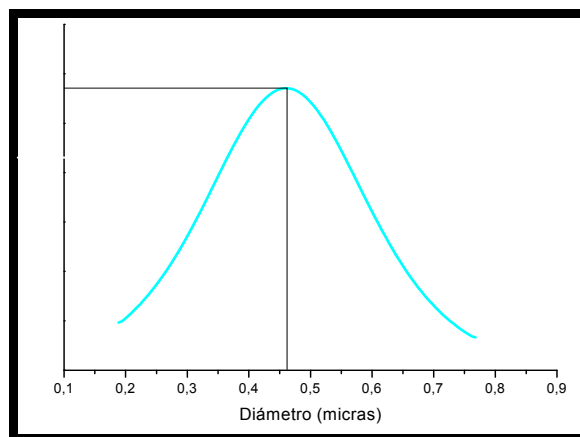


Figura 5. Distribución de tamaños para MSSs (p) (Galve, 2012).

Para las MSSs sin modificar la superficie específica BET es de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ que corresponde con los valores reportados en bibliografía para las esferas de sílice mesoporosa $1085 \text{ m}^2/\text{g}$ (Sing, 2001; Schultz-Ekloff, 1999) y es semejante a los valores correspondientes a MCM-41 altamente ordenada $930 \text{ m}^2/\text{g}$ (Jaroniec y cols., 1999). Aunque en las MSSs modificadas se ha reducido el área, $635 \text{ m}^2/\text{g}$, se han obtenido valores de superiores a los encontrados en bibliografía, $239 \text{ m}^2/\text{g}$ (Zeleňák y cols., 2008). En cuanto a la MSSs pequeñas, los valores obtenidos experimentalmente son de $999 \text{ m}^2/\text{g}$, valores similares a los de bibliografía de $1027 \text{ m}^2/\text{g}$ (Liu y cols, 2006).

En la Figura 6 se muestra la isoterma de adsorción y desorción de N_2 de las MSSs (g) y de las MSSs (g) modificadas. Igualmente, en la Figura 7 se muestran las mismas isotermas para las MSSs (p) y MSSs (p) modificadas. En ambos casos las isotermas son de tipo IV características de los materiales mesoporosos (tamaño de poro de 2-50 nm) según la clasificación de la IUPAC.

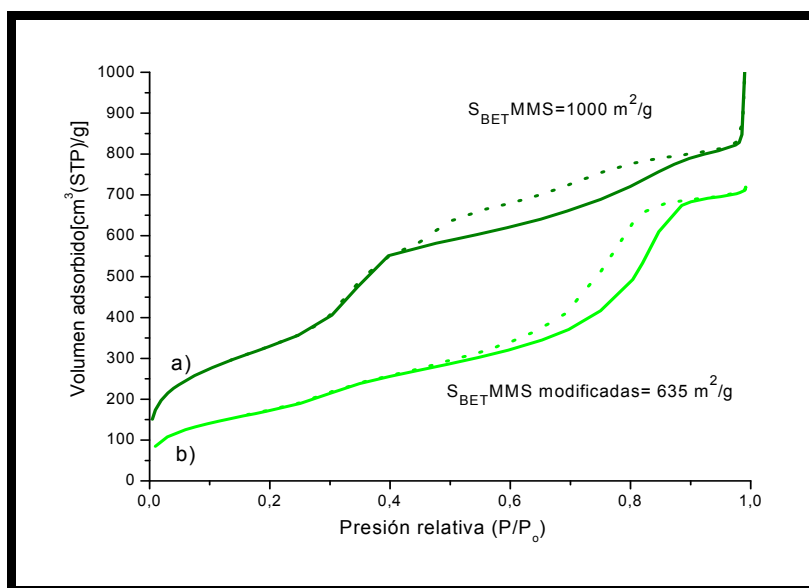


Figura 6. Isotermas de adsorción (línea discontinua) y desorción (línea continua) de N_2 para:
a) MSSs , b) MSSs modificadas con APTES .

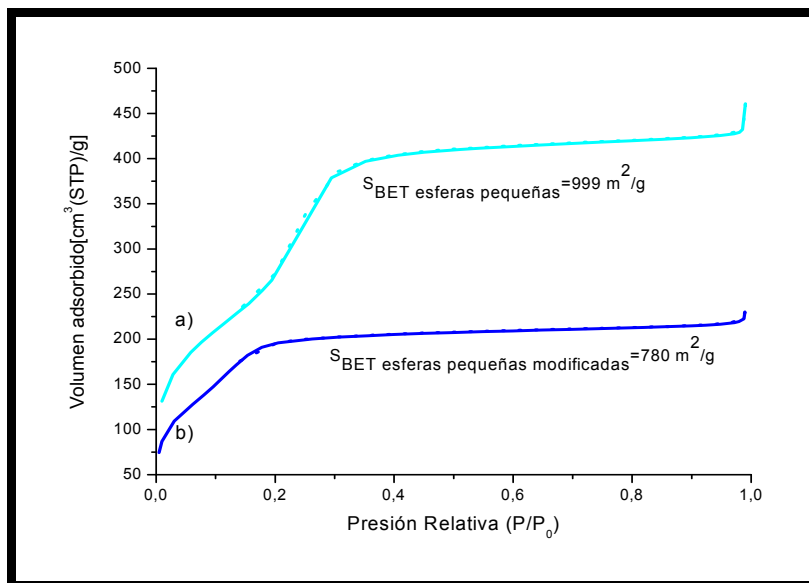


Figura 7. Isothermas de adsorción (línea discontinua) y desorción (línea continua) de N_2 para:
a) MSSs pequeñas, b) MSSs pequeñas modificadas con APTES.

Los análisis BJH para las MSSs (g), de ambos tamaños, presentan una estructura de poro bimodal con poros de aproximadamente 2,7 y 9 nm atribuidos a las fases mesoporosas y no mesoporosas del MCM-41, respectivamente. En la Figura 8, se muestra la distribución de poros correspondientes a las isothermas de la Figura 6. Se aprecia una distribución de poros bimodal con poros en 2 y 4 nm, para el caso de las esferas modificadas. En la Figura 9 se muestran las MSSs (p) modificadas y sin modificar, estas últimas presentan poros de unos 2,5 nm, en concordancia con una fase hexagonal del tipo MCM-41.

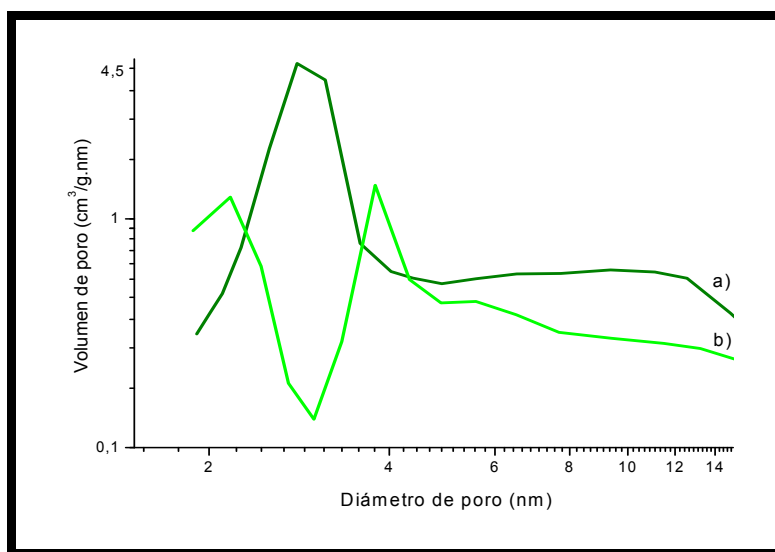


Figura 8. Distribución de tamaños de poro BJH para: a) MSSs, b) MSSs modificadas con APTES.

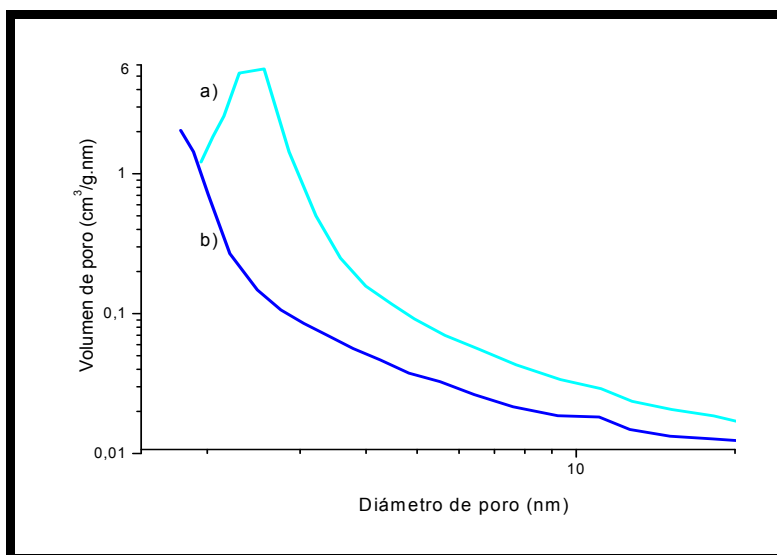


Figura 9. Distribución de tamaños de poro BJH para: a) MSSs pequeñas, b) MSSs pequeñas modificadas con APTES.

La estructura del material con y sin modificación se ha analizado por difracción de rayos X de ángulo bajo, donde se puede verificar la ordenación de la estructura porosa del material.

En el difractograma de las MSSs (g) (Figura 10) se puede observar una fuerte reflexión a $2,4^\circ$ y otra reflexión más débil a $4,2^\circ$ que indican que las MSSs poseen una estructura de poro de naturaleza hexagonal atribuida a la sílice tipo MCM-41. La posición del primer pico a $2\theta = 2,4^\circ$ da una reedición de espaciado mediante la ley de Bragg de $d_1 = 3,65$ nm.

Así pues, en la Figura 9 se puede observar el difractograma tanto de las MSSs (g) como de las MSSs (g) modificadas. Al realizar la modificación, la estructura ordenada mantiene únicamente un primer pico a $2\theta = 2,1^\circ$. Estos resultados indican la expansión de la celda unitaria de la muestra MSSs(g) modificadas con respecto a la sin modificar, que se calcino para su activación.

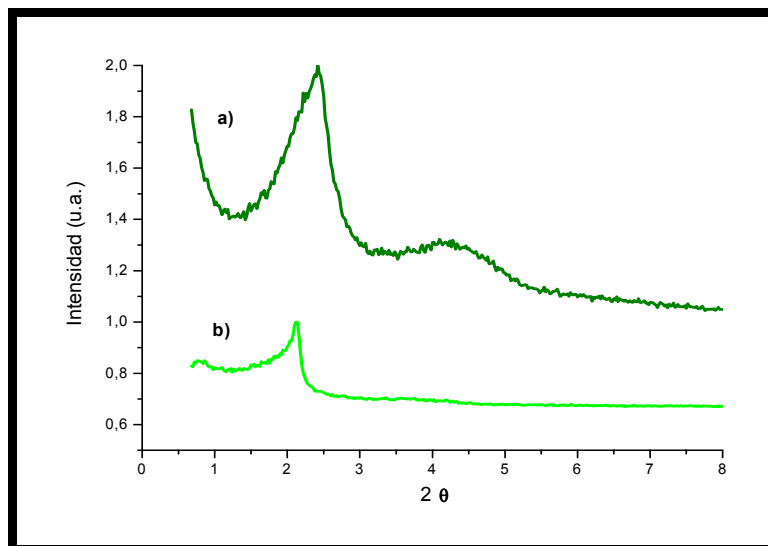


Figura 10. Patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo (LA – XRD).
a) MSSs (g), b) MSSs (g) modificadas con APTES.

En la Figura 11, en la que se observa el difractograma de las MSSs pequeñas modificadas muestran un primer pico acusado a $2\theta = 2,4^\circ$, por lo que se puede observar que el espaciado es semejante al material sin modificar.

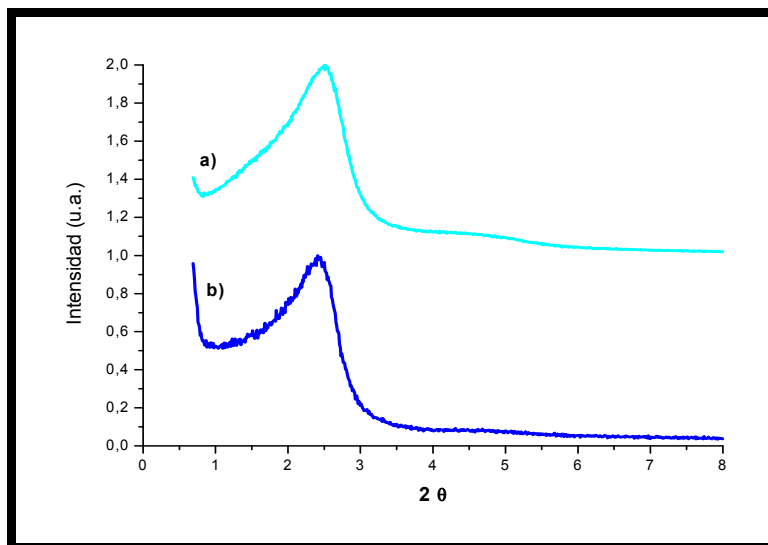


Figura 11. Patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo (LA – XRD).
a) MSSs (p), b) MSSs (p) modificadas con APTES.

3.1.2. - Análisis térmico

Para la realización del análisis termogravimétrico y la obtención de las curvas correspondientes de cada material, los experimentos se han realizado en crisoles de alúmina de 70 μL , con atmósfera de aire y rampa de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 850 $^{\circ}\text{C}$.

En las Figuras 12 y 13 se pueden observar las curvas termogravimétricas de MSSs(g) y MSSs(p), respectivamente. En ambas se puede comprobar una primera pérdida de peso en torno a los 100 $^{\circ}\text{C}$, debida a la humedad presente en la muestra; otra entorno a los 200 $^{\circ}\text{C}$, correspondiente al APTES retenido. La pérdida de peso es más pronunciada en las esferas de menor tamaño, pero en ambos casos está alrededor del 15%.

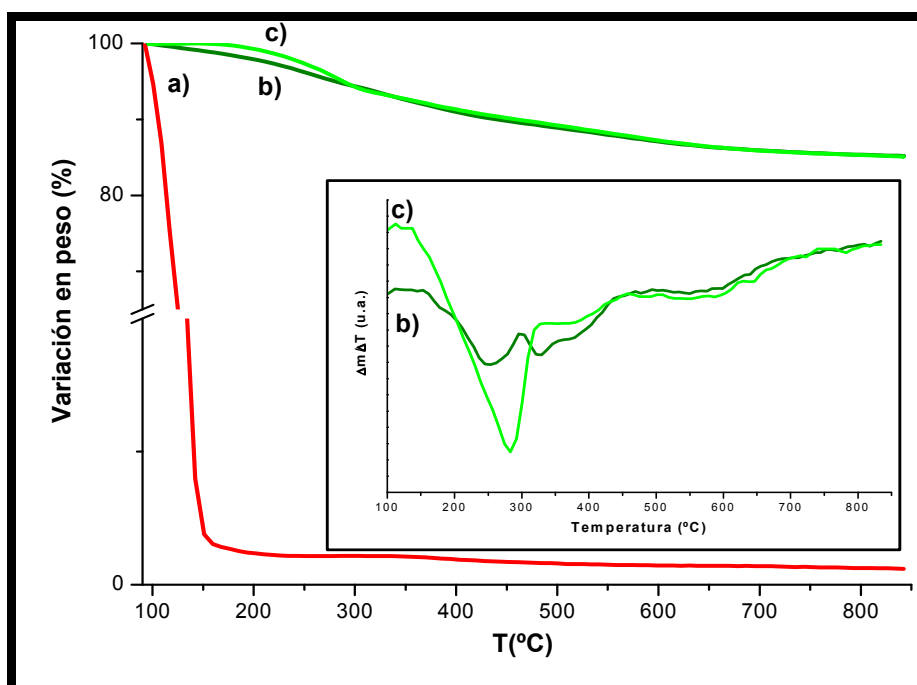


Figura 12: Variación de peso frente a la temperatura de las MSSs (g): a) APTES, b) MSSs (g), c) MSSs (g) modificadas con APTES.

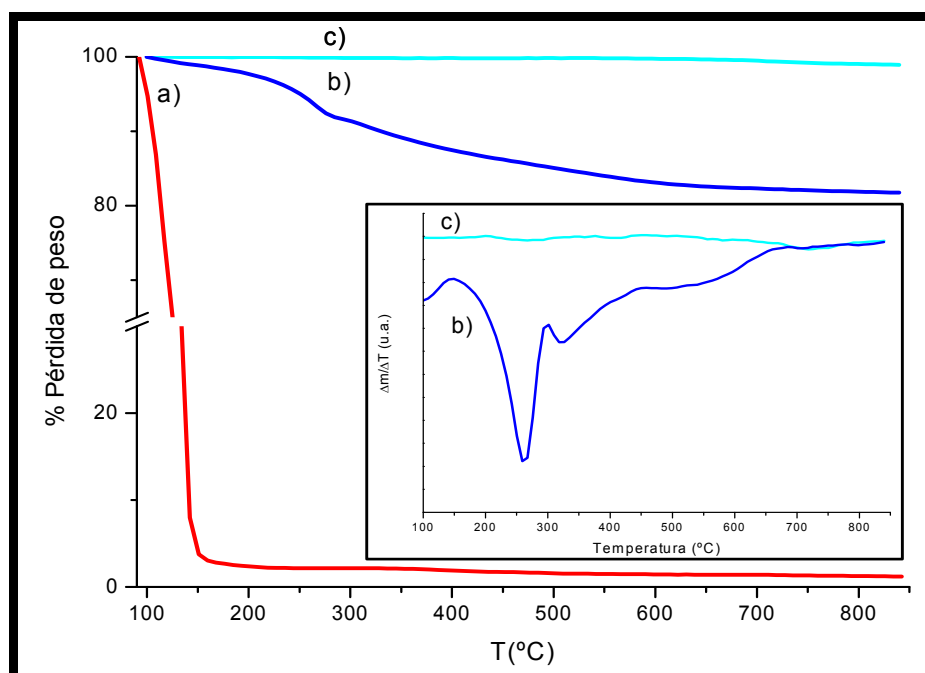


Figura 13: Variación de peso frente a la temperatura de las MSSs (p): a) APTES, b) MSSs (p), c) MSSs (p) modificadas con APTES.

3.1.3. - Análisis espectroscópico

En el análisis espectroscópico de la Figura 14 se muestran los espectros de infrarrojo del APTES, las MSSs (g) y MSSs (g) modificadas, y en la Figura 15 los mismos para las esferas de sílice de menor tamaño en el intervalo de números de onda de 4000-850 cm^{-1} .

En el espectro de a las esferas de tamaño superior, en primer lugar, se observa un pico ancho entorno a los 3500 cm^{-1} que corresponde a los enlaces OH^- , característicos de la humedad de la muestra, mayor en el caso de las MSS (g) modificadas porque la muestra es extraída y no calcinada. Conviene puntualizar que si las esferas sin funcionalizar se activan por calcinación esto no es así con las funcionalizadas, que al calcinarlas perderían cualquier grupo orgánico presente. Además, se observa en torno a los 1150 cm^{-1} el pico correspondiente al estiramiento C-C, y en torno a los 1083 y 810 cm^{-1} los picos característicos de la vibración de estiramiento Si-O-Si asimétrico y simétrico respectivamente. Por último, la mayor diferencia entre las MSS (g) y las MSS (g) modificadas, se contempla alrededor de los 950 cm^{-1} , que corresponde al enlace Si-OH, y que es relevante en la muestra de APTES líquido.

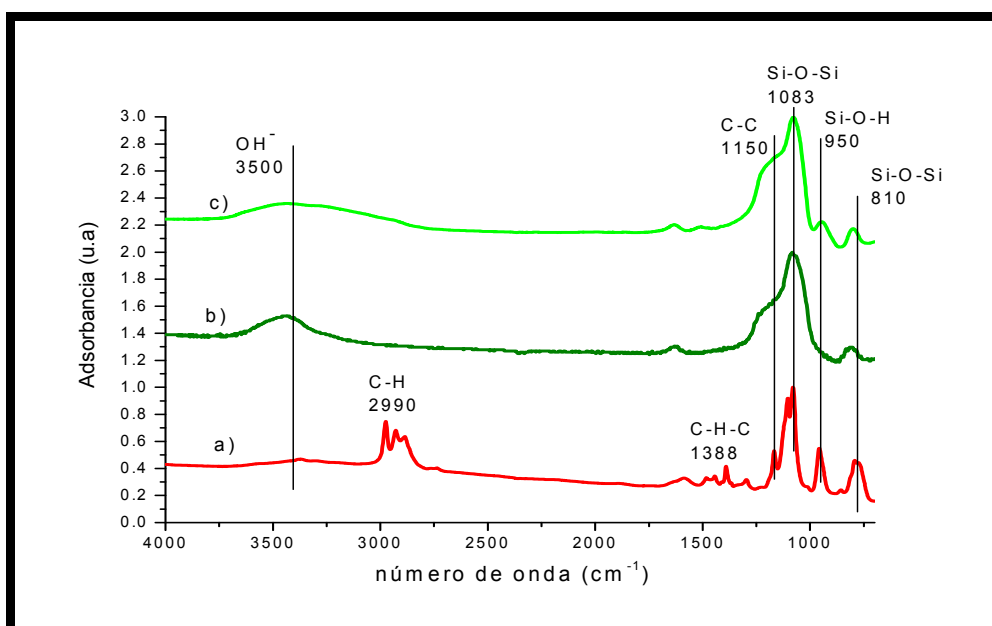


Figura 14: Espectros FTIR: a) APTES, b) MSSs (g), c) MSSs (g) modificadas con APTES.

Por otro lado, en el espectrómetro de las MSSs (p) se puede observar la modificación, además de en el pico a 950 cm^{-1} como ocurría en las MSSs (g) correspondiente con el enlace Si-OH, en los picos entorno a 2882 cm^{-1} , que se relacionan con el enlace de C-H alifáticos, y a los picos en torno a 1388 cm^{-1} pertenecientes a los enlaces C-N-C.

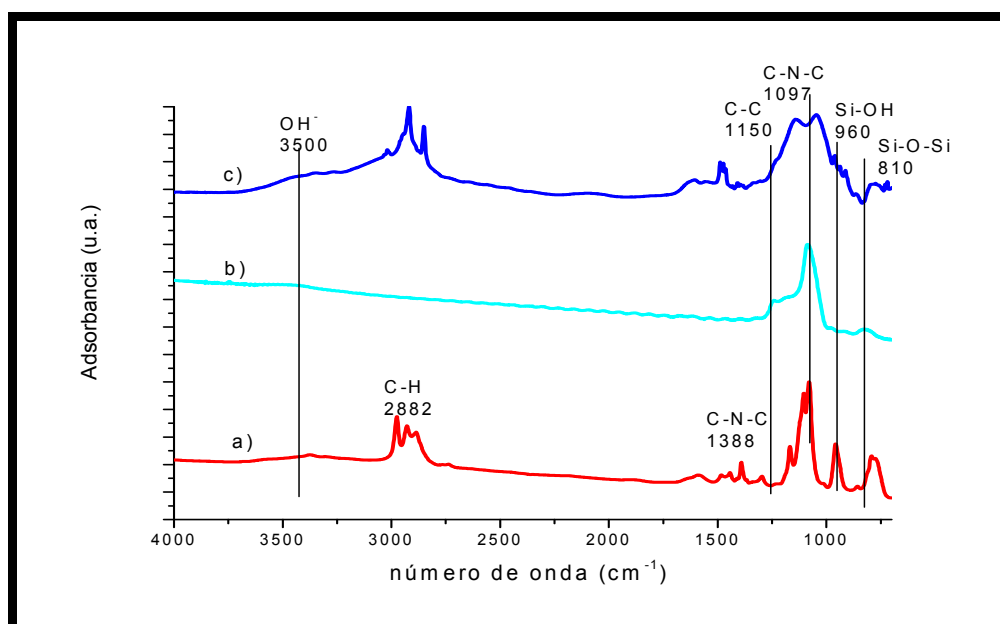


Figura 15: Espectros FTIR: a) APTES, b) MSSs (p), c) MSSs (p) modificadas con APTES.

3.2.- Resultados de las membranas mixtas

Las membranas estudiadas en este proyecto se prepararon siguiendo el procedimiento explicado en el apartado 2.3. del presente trabajo. Todas ellas provienen de dispersiones con un 90 % de disolvente y un 10% de material. De este 10 %, el 8% en peso corresponde al material inorgánico y el 92% en peso al polímero. (Zornoza y cols., 2009 y Zornoza, 2011^a). En la Tabla 1, se muestran las membranas preparadas para ser estudiadas en este trabajo.

Tabla 1. Membranas preparadas con polímero Udel[®] y poliimida 6FDA-4MPD/6FDS-DABA.

Membrana	Polímero	Material inorgánico	Espesor (μm)	nº réplicas
Membrana 1	UDEL ^(R)	-	68 (± 3)	2
Membrana 2	UDEL ^(R)	MSS (g)	72 (± 3)	2
Membrana 3	UDEL ^(R)	MSS (g) modificadas	95 (± 3)	6
Membrana 4	UDEL ^(R)	MSS (p)	93 (± 4)	4
Membrana 5	UDEL ^(R)	MSS (p) modificadas	107 (± 1)	6
Membrana 7	6FDA-4MPD/6FDA-DABA	-	6,2 ($\pm 0,7$)	2
Membrana 8	6FDA-4MPD/6FDA-DABA	MSS (g) modificadas	8,2 ($\pm 1,1$)	2
Membrana 9	6FDA-4MPD/6FDA-DABA	MSS (p) modificadas	8,5 ($\pm 0,9$)	2

3.2.1- Caracterización morfológica y estructural

Las imágenes de SEM de la sección transversal de las membranas permiten el análisis de la distribución y la interacción de la fase inorgánica con el polímero, polisulfona o poliimida.

En las membranas con polisulfona (Figura 16), se puede observar que la distribución de las partículas es homogénea a su través, siendo adecuada la adherencia del material inorgánico con el polímero. Por otro lado, en la Figura 17 se muestra una imagen TEM para una esfera de mayor tamaño, donde se ratifica el buen contacto entre la fase orgánica e inorgánica.

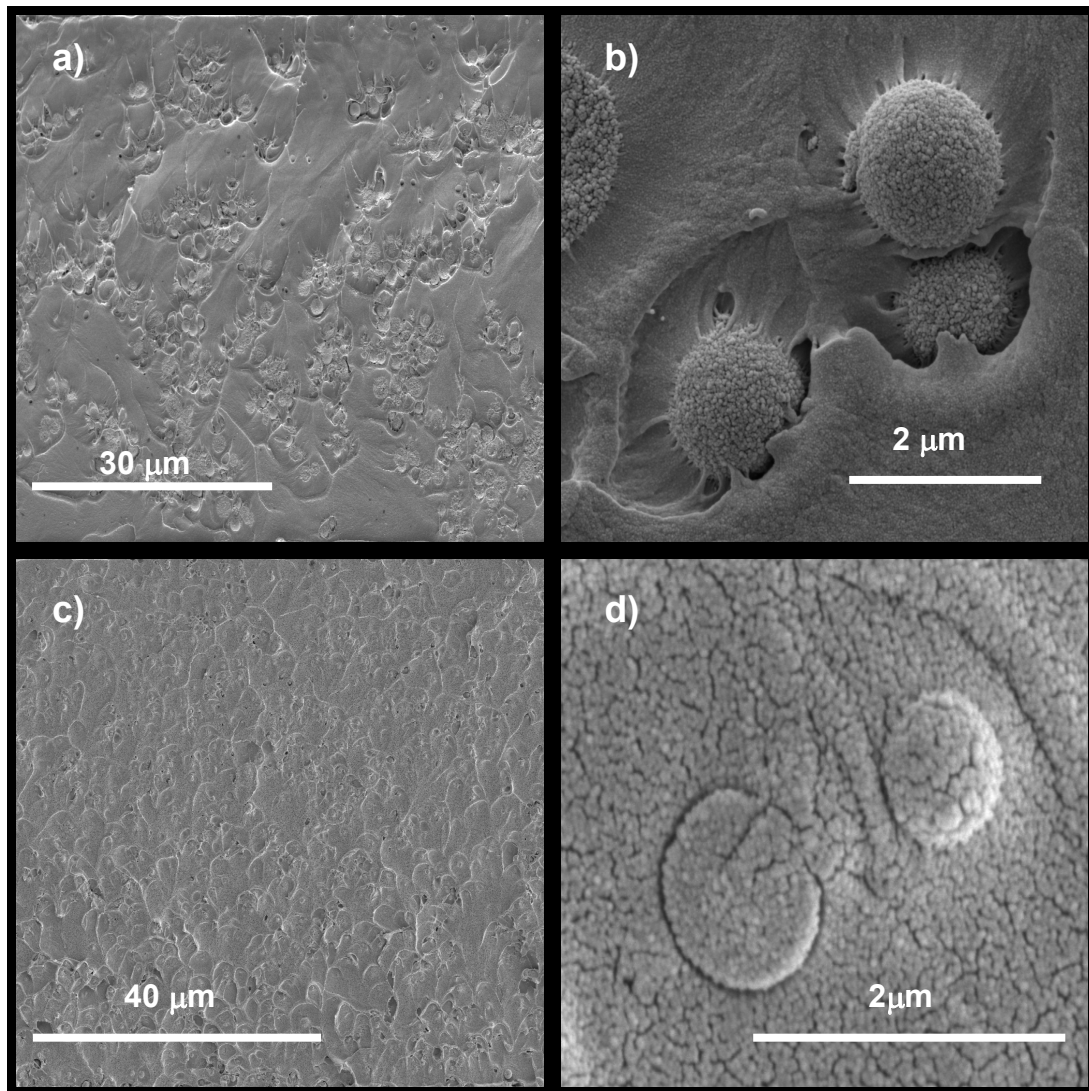


Figura 16. Distribución de MSSs modificadas con APTES en polímero polisulfona Udel®
a y b) MSSs (g), c y d) MSSs (p).

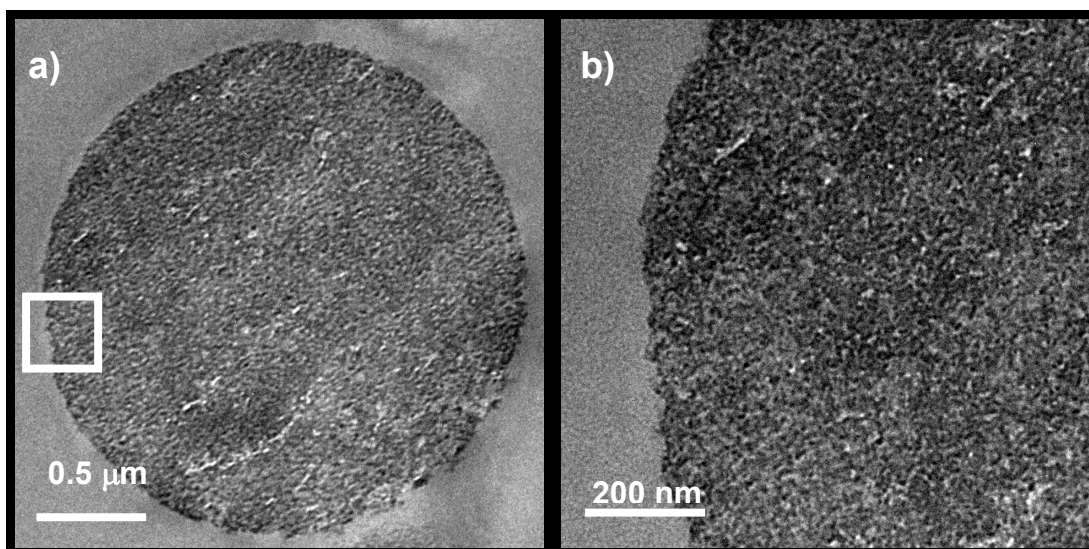


Figura 17. Imagen TEM: a) partícula individual de MSSs (g) modificada con APTES en polisulfona UDEL®
b) detalle de la imagen a).

En cuanto a las membranas con poliimida (Figura 18), estas no son tan homogéneas como las anteriores, quedándose las esferas en la parte inferior de la sección transversal, aunque bien embebidas en el polímero.

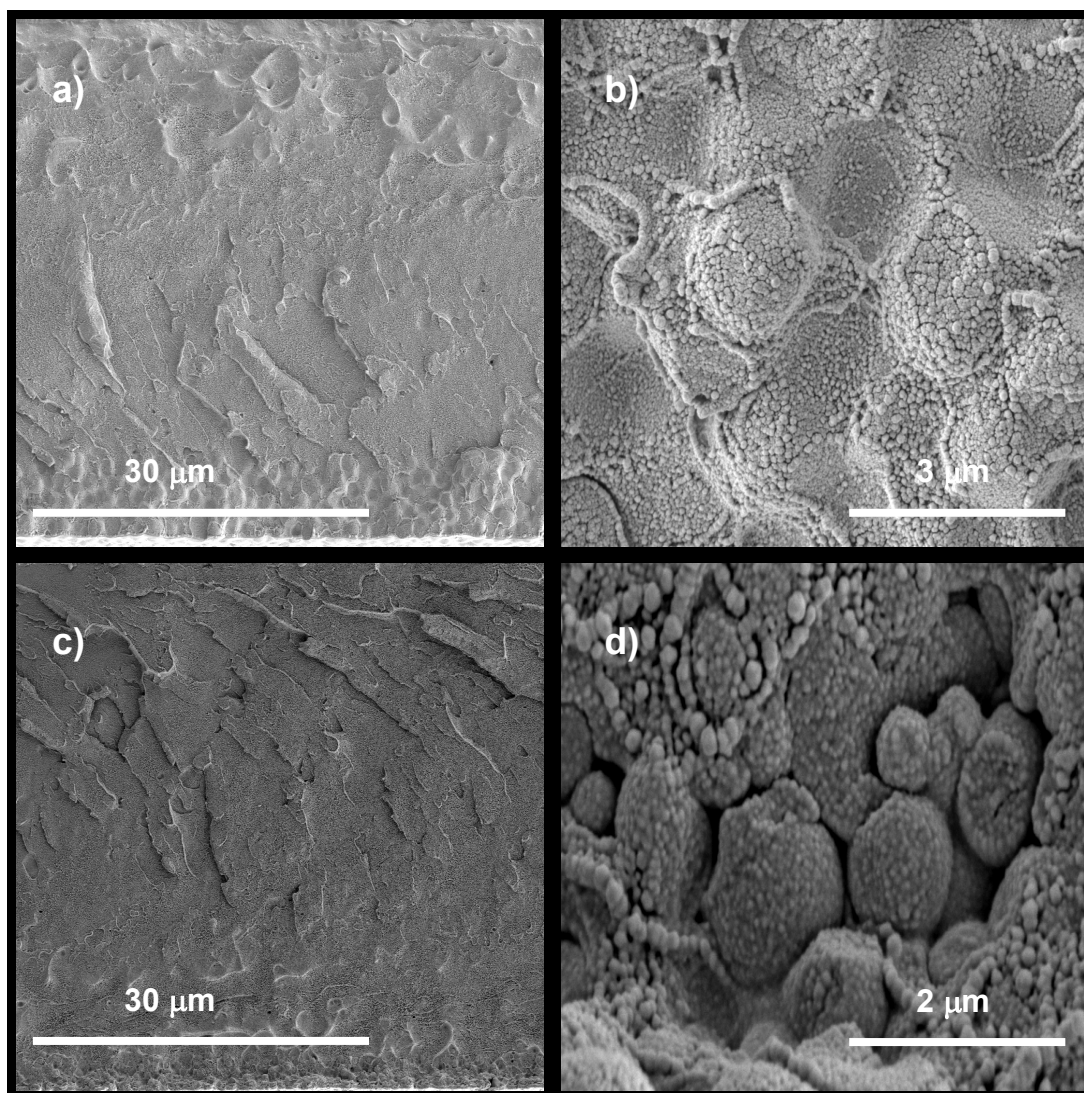


Figura 18. Distribución de MSSs modificadas con APTES en polímero poliimida 6FDA-4MPD/6FDA-DABA
a y b) MSSs (g), c y d) MSSs (p).

3.2.2. - Análisis Termogravimétrico

Al analizar las curvas termogravimétricas de las membranas mixtas preparadas con la polisulfona UDEL[®] (Figura 19) se pueden observar tres pérdidas de peso significativas similares utilizando los diferentes rellenos inorgánicos. La primera que corresponde a un 5-10% en pérdida de peso se presenta entre los 25-200°C, y se debe a la humedad remanente en los poros de las membranas y al disolvente que no se ha eliminado en el tratamiento térmico. La siguiente pérdida de peso, alrededor de un 55%, se corresponde a los procesos de pirólisis que sufre la muestra. La última,

hasta un 8% aproximadamente, corresponde con la degradación completa del polímero, siendo el porcentaje que resta el correspondiente al relleno inorgánico.

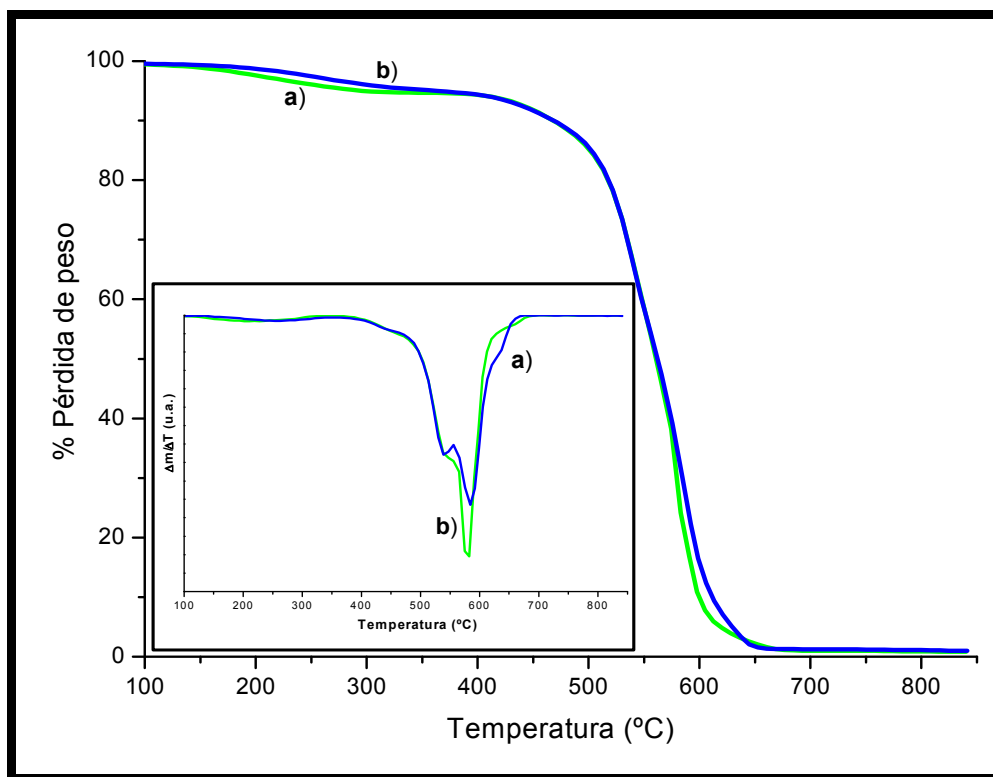


Figura 19. Variación en peso frente a temperatura para membranas mixtas con polisulfona UDEL®
a) MSSs (g), b) MSSs (p), ambas modificadas con APTES.

En el caso de las membranas elaboradas con la poliimida 6FDA-4MPD/6FDA-DABA (Figura 20), también se observa una pequeña pérdida de peso, sobre un 10%, debida a la humedad y al disolvente entre 25-400 °C. El intervalo es mayor o para las membranas de poliimida que para las de polisulfona porque se han utilizado diferentes disolventes para su elaboración y que por tanto tienen diferente temperatura de ebullición. Por último, se observa una gran pérdida de peso entre 600-650 °C que corresponde con la eliminación de la matriz polimérica y el porcentaje de peso sobrante con la carga inorgánica, que en este caso es inferior al 8% (Gorgojo, 2010). Esto puede deberse a que la dispersión de las esferas en la fase orgánica no ha sido homogénea, y se habría seleccionado para el análisis una porción de membrana casi carente de carga.

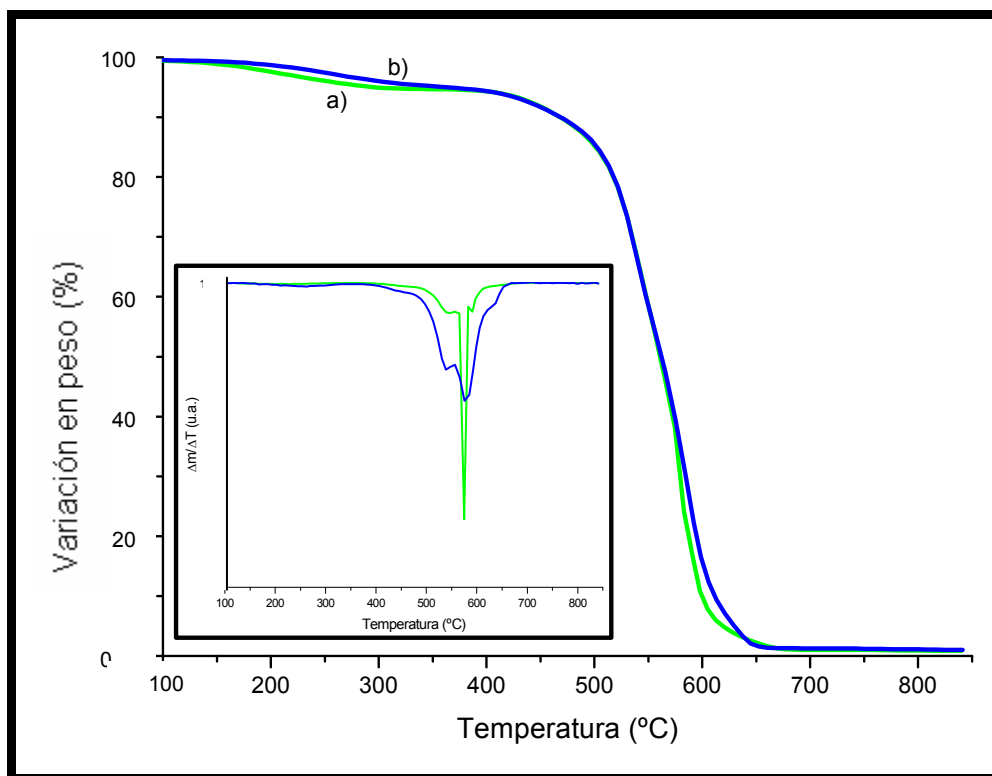


Figura 20. Variación en peso frente a temperatura para membranas mixtas con poliimida 6FDA-4MPD/6FDA-DABA y esferas de sílice modificadas con APTES a) MSSs (g), b) MSSs (p).

Además, si se analizan las temperaturas de transición vítreas (T_g) de las MMMs y de las membranas poliméricas de las respectivas matrices orgánicas (Tabla 2) proporcionadas por los estudios de calorimetría diferencial de barrido. Se puede observar que al introducir una carga inorgánica del 8% de MSS (g) y MSS (p) son prácticamente las mismas, por lo que las características del polímero no se ven modificadas. Se puede comprobar que la poliimida utilizada tiene mayor T_g (Wieneke y cols., 2010) que la polisulfona (Zornoza y cols., 2009), por lo que las MMMs de este polímero termorrígido, 6FDA-4MPD/6FDA-DABA, presentarán mayor restricción de movimiento de las cadenas poliméricas y las esferas de sílice mesoporosa formarán enlaces de hidrógeno (O-H) entre las fases orgánica e inorgánica (Zornoza, 2011^a).

Tabla 2. Temperatura de transición vítrea de los polímeros UDEL[®] y 6FDA-4MPD/6FDA-DABA y de las membranas mixtas con esferas de sílice modificadas con APTES.

Polímero UDEL [®]		Referencia
Membrana	Tg (°C)	Autor (año)
Polímero	190	Kim y cols. (1999)
MSSs	193	Zornoza y cols. (2009)
MSSs (g) modificadas	180	Este trabajo
MSSs (p) modificadas	183	Este trabajo
Polímero 6FDA-4MPD:6FDA-DABA		Referencia
Membrana	Tg (°C)	Autor (año)
Polímero	416	Wieneke y cols. (2010)
MSSs (g) modificadas	404	Este trabajo
MSSs (p) modificadas	413	Este trabajo

3.2.4- Análisis de separación de gases

3.2.4.1. Separación de H₂/CH₄

El estudio de esta mezcla tiene gran importancia puesto que es muy utilizada en la purificación de hidrógeno y en su recuperación en procesos de refinado.

3.2.4.1.1. Membranas mixtas de polisulfona

En primer lugar, como se puede observar en la Tabla 3, se ha estudiado el rendimiento de permeabilidad-selectividad para la mezcla H₂/CH₄ para membranas de polisulfona pura UDEL[®]. Se puede observar que los resultados obtenidos en el laboratorio (Zornoza y cols., 2009) son similares a otros obtenidos en bibliografía (Mohr y cols., 1991 y McHattie y cols., 1991), por lo que los resultados obtenidos en dichas plantas pueden considerarse representativos.

Tabla 3. Valores de selectividad de H₂/CH₄ y permeabilidades (Barrer) para las membranas puras de polisulfona UDEL[®].

Mezcla H ₂ /CH ₄	Bibliografía Autor (año)	Permeabilidad (Barrer)		Selectividad H ₂ /CH ₄
		P (H ₂)	P (CH ₄)	
Polímero UDEL [®] 35 °C	Zornoza y cols. (2009)	11,8	0,20	58,9
	Mohr y cols. (1991)	13,6	0,28	48,6
	McHattie y cols. (1991)	14	0,26	53,8

Si se comparan los resultados del polímero puro con los de las membranas mixtas (Tabla 4), se puede observar que la permeabilidad y la selectividad aumentan al introducir esferas de sílice en la matriz polimérica, viéndose, con respecto al polímero puro, más favorecida la permeabilidad a H_2 cuando se han utilizado MSSs (g) modificadas y la selectividad H_2/CH_4 cuando se utilizan MSSs (p) modificadas. Esto puede deberse a que el mayor tamaño de las MSSs y su contacto con la matriz permiten que el gas fluya mejor, por lo que el hidrógeno permea mejor, pero al utilizar MSSs pequeñas los espacios se bloquean con las esferas, por lo que el gas permea con más dificultad pero esto permite que aumente la selectividad. De cualquier modo, los mejores resultados se corresponden a las membranas de MSS (g) sin modificar, lo que de algún modo hace que los postulados iniciales de este trabajo queden en entredicho y pendientes de futura verificación, al menos para la mezcla H_2/CH_4 .

Tabla 4. Valores de selectividad de H_2/CH_4 y permeabilidades (Barrer) para las membranas mixtas de polisulfona.

Mezcla H_2/CH_4	Muestra	Permeabilidad (Barrer)		Selectividad H_2/CH_4
		P (H_2)	P (CH_4)	
Polímero UDEL® 35 °C	Polímero	11,8 ($\pm 0,2$)	0,20 ($\pm 0,01$)	58,9 ($\pm 0,1$)
	MSSs (g)	26,5 ($\pm 0,8$)	0,34 ($\pm 0,01$)	79,2 ($\pm 1,4$)
	MSSs (g) modificadas	14,4 ($\pm 0,2$)	0,28 ($\pm 0,02$)	52,2 ($\pm 0,3$)
	MSSs (p)	26,9 ($\pm 0,4$)	0,59 ($\pm 0,01$)	45,2 ($\pm 0,1$)
	MSSs (p) modificadas	12,6 ($\pm 0,1$)	0,21 ($\pm 0,01$)	60,2 ($\pm 0,1$)

3.2.4.1.2. Membranas mixtas de poliimida

En el caso de la poliimida 6FDA-4MPD:6FDA-DABA, al comparar los resultados hay que tener en cuenta que cada lote o “batch” de polímero sintetizado presenta las mismas características pero no son totalmente homogéneas como ocurre en los polímeros comerciales. Aunque en la Tabla 5 se pueden observar que se obtienen valores semejantes en lotes realizados por diferentes investigadores de este grupo siguiendo el método descrito en el Anexo I.

Tabla 5. Valores de selectividad de H_2/CH_4 y permeabilidades (Barrer) para las membranas puras de poliimida 6FDA-4MPD:6FDA-DABA.

Mezcla H_2/CH_4	Bibliografía Autor (año)	Permeabilidad (Barrer)		Selectividad H_2/CH_4
		P (H_2)	P (CH_4)	
Polímero				
6FDA-4MPD:6FDA-DABA 35 °C	Zornoza (2010 ⁸)	229	10,2	22,5
	Galve (2012)	311	16,5	18,9

Para realizar las membranas mixtas con esta poliimida se ha utilizado el lote sintetizado por Galve, 2012. En este caso, tal y como se puede observar en la Tabla 6, al introducir esferas de sílice modificadas mejora la selectividad de la mezcla H_2/CH_4 , desde 8,9 a 22 con MSSs (g) y a 26,8 con MSSs (p). Al introducir las MSSs modificadas disminuye la permeabilidad para ambos gases. Sin embargo, de nuevo la modificación con APTES no rinde los resultados esperados.

Tabla 6. Valores de selectividad de H_2/CH_4 y permeabilidad de H_2 (Barrer) para las membranas mixtas de poliimida.

Mezcla H_2/CH_4	Muestra	Permeabilidad (Barrer)		Selectividad H_2/CH_4
		P (H_2)	P (CH_4)	
Polímero 6FDA-4MPD:6FDA-DABA 35 °C	Polímero	311 (± 31)	16,5 ($\pm 1,7$)	18,9 ($\pm 0,1$)
	MSSs (g)	330	10,7	30,8
	MSSs (g) modificadas	310,4 (± 2)	14,1 ($\pm 0,02$)	22,0 ($\pm 0,1$)
	MSSs (p) modificadas	111,8 (± 8)	4,2 ($\pm 0,2$)	26,8 ($\pm 0,2$)

En la Figura 21 se muestran los gráficos de selectividad H_2/CH_4 frente a la permeabilidad de H_2 en las membranas de la polisulfona UDEL[®], y se puede observar que en todos los casos, al añadir material inorgánico mejora la permeabilidad a hidrógeno. En el caso de las MSS (g) la permeoselectividad mejora cuando las esferas no tienen modificación, y para las MSS (p) cuando las esferas se han modificado con APTES.

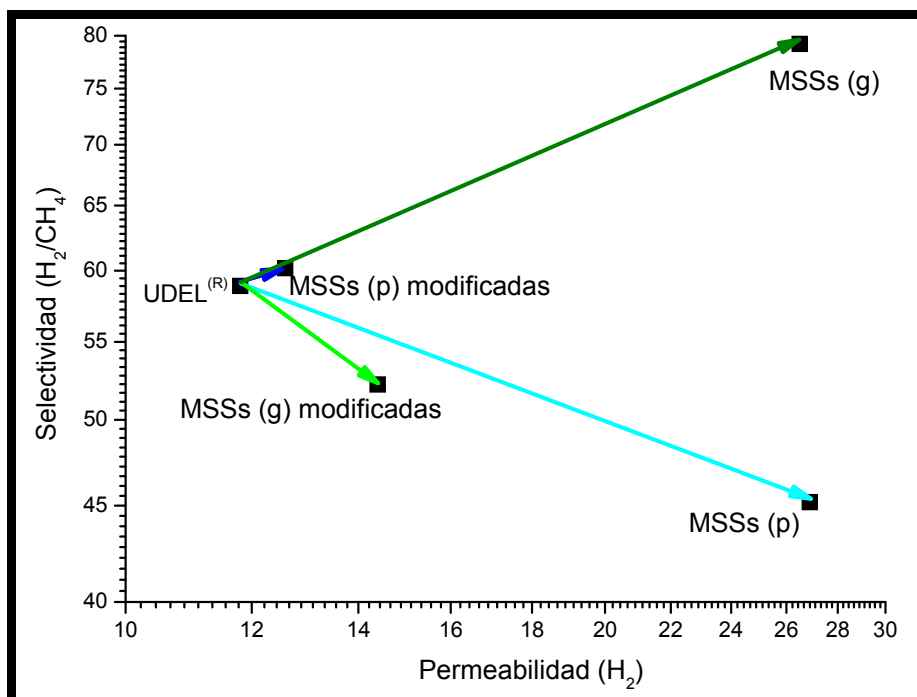


Figura 21. Gráfico de la selectividad de H_2/CH_4 frente a la permeabilidad de H_2 para las membranas preparadas con la polisulfona UDEL[®]

3.2.4.2. Separación de CO₂/ CH₄

La captura de dióxido de carbono de mezclas gaseosas y la purificación de gas natural, son dos actividades de gran interés industrial, por ese motivo se estudia la separación con membranas de CO₂ de la mezcla de CO₂/ CH₄.

En este caso, en primer lugar se han estudiado las permeabilidades de los gases y la selectividad para los polímeros puros, la polisulfona comercial UDEL[®] y la poliimida sintetizada a escala laboratorio 6FDA-4MPD:6FDA-DABA. En la Tabla 7, se puede observar que la selectividad es mayor para la polisulfona, pero la poliimida presenta mejor permeabilidad al CO₂, por eso esta mezcla de gases sólo se va a estudiar para las membranas mixtas realizadas con este polímero.

Tabla 7. Valores de selectividad de CO₂/CH₄ y permeabilidades de los gases (Barrer) para membranas puras de polisulfona UDEL[®] y poliimida 6FDA-4MPD:6FDA-DABA.

Mezcla CO ₂ /CH ₄	Polímero	Permeabilidad (Barrer)		Selectividad CO ₂ /CH ₄
		P (CO ₂)	P (CH ₄)	
35 °C	UDEL [®] 6FDA-4MPD:6FDA-DABA	6,2 (± 0,5)	0,27 (±0,01)	22,7 (± 1,2)
		34,1 (± 0,1)	2,8 (± 0,02)	12,2 (± 0,2)

3.2.4.2.1. Membranas mixtas de poliimida

En cambio, en la Tabla 8 se puede observar que al introducir esferas de sílice modificadas la selectividad y la permeabilidad a CO₂ aumentan muy notablemente en detrimento de la permeabilidad del CH₄. A diferencia de lo que parecía, para la separación de la mezcla H₂/CH₄, ahora la mayor adsorción de CO₂ de las MSSs modificadas (Nieto, 2011), rinde en la mejora esperada.

Esto puede deberse a que, además de que este polímero es más permeable que la polisulfona, las esferas ayudan a crear más puntos de paso del gas que se desea separar, lo que favorece la adsorción CO₂. Esta adsorción preferencial hace que los poros de la membrana se vean bloqueados por las moléculas de CO₂, lo que provoca que disminuya la permeabilidad del CH₄.

Tabla 8. Valores de selectividad de CO_2/CH_4 y permeabilidades de los gases (Barrer) para las membranas de poliimida 6FDA-4MPD:6FDA-DABA.

Mezcla CO_2/CH_4	Polímero	Permeabilidad (Barrer)		Selectividad CO_2/CH_4
		P (CO_2)	P (CH_4)	
Polímero	Polímero	34,1 ($\pm 0,1$)	2,8 ($\pm 0,02$)	12,2 ($\pm 0,2$)
6FDA-4MPD:6FDA-DABA	MSSs (g) modificadas	50,1 ($\pm 0,1$)	0,89 ($\pm 0,03$)	56,4 ($\pm 0,5$)
35 °C	MSSs (p) modificadas	60,6 ($\pm 0,1$)	0,82 ($\pm 0,02$)	73,9 ($\pm 0,8$)

En este caso, en la Figura 22, se ha representado la selectividad (CO_2/CH_4) de la poliimida 6FDA-4MPD:6FDA-DABA respecto a la permeabilidad de CO_2 . En ambos casos, al añadir el material inorgánico modificado mejora la permeoselectividad respecto al polímero, en mayor medida cuando se utilizan las esferas de menor tamaño.

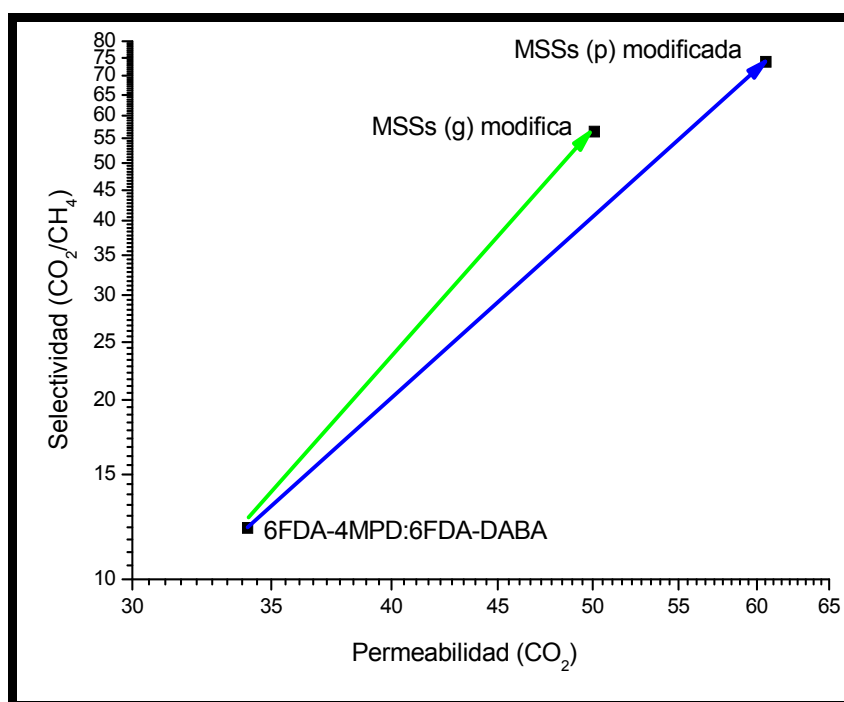


Figura 22. Gráfico de la selectividad de CO_2/CH_4 frente a la permeabilidad de CO_2 para las membranas preparadas con la poliimida 6FDA-4MPD:6FDA-DABA

Conclusiones

Capítulo 4

Conclusiones conjuntas del sólido modificado y de las membranas para separación de gases.

4.- Conclusiones

A partir de todos los resultados comentados en el apartado anterior se concluye lo siguiente:

- En primer lugar, se puede corroborar que las esferas de sílice se han modificado de forma reproducible con grupos amino, APTES (análisis SEM, TGA y FTIR), sin perder la identidad propia del material base (análisis XRD) y presentando una distribución de poros análoga (análisis BJH).

- Por otro lado, cabe destacar que las MSSs de 400 nm modificadas presentan mejor área BET que las MSSs de 3 μm modificadas de mayor tamaño, lo que se puede relacionar con que la modificación obtura los poros de las MSSs.

- En cuanto a las membranas, se ha comprobado que se pueden producir eficientemente MMMs con MSSs modificadas de diferentes tamaños y diferentes matrices poliméricas, polisulfona UDEL[®] (comercial) y poliimida 6FDA-4MPD: DABA (4:1) (sintetizada a escala laboratorio). Además, las esferas de sílice modificada se distribuyen de forma homogénea en la sección transversal de la membrana.

- También, se puede observar que las MSSs, grandes o pequeñas, mejoran la función separadora de los polímeros, proporcionando selectividades más elevadas para ambas mezclas.

- Se ha verificado que al introducir las esferas de sílice modificadas las características de la matriz polimérica no se ven afectadas puesto que no modifican su temperatura de transición vítrea (análisis DSC).

- Asimismo, se evidencia que en la mezcla H_2/CH_4 al introducir esferas de sílice modificadas mejora la selectividad y la permeabilidad de H_2 en ambos polímeros, viéndose favorecida la selectividad con MSSs pequeñas y la permeabilidad cuando se ha utilizado MSSs. En cuanto a la mezcla de CO_2/CH_4 , al introducir las esferas de sílice modificadas en ambos polímeros se mejora la permeabilidad a CO_2 , pero en la poliimida se ve muy favorecida la selectividad, pasando de un 12,2 a un 56,4 y un 83,6 al introducir MSSs y MSSs pequeñas modificadas respectivamente. En este último caso, la mejora se observa también con respecto a las MMMs, respecto con MSSs sin modificar con APTES.

- Finalmente, en estudios futuros sería interesante utilizar otros polímeros, más permeables y selectivos inicialmente, y realizar los experimentos de separación de gases a diferentes temperaturas y presiones, puesto que se ha estudiado que al modificar estas variables se obtienen permeoselectividades próximas a los resultados del límite superior de Robeson de 2008 (Zornoza, 2011^a).

Bibliografía

Capitulo 5

De la A a la Z

5.- BIBLIOGRAFÍA

B

- **Baker**, R.W. "Future directions of membrane gas separation technology". Ind. Chem. Eng. 41 (2002), 1393–1411.
- **Belmabkhout^a**, Y.; Sayari, A. "Effect of pore expansion and amine functionalization of mesoporous silica on CO₂ adsorption over a wide range of conditions". Adsorpt. 15 (2009), 318-328.
- **Belmabkhout^b**, Y.; Weireld, G.; Sayari, A. "Amine-Bearing Mesoporous Silica for CO₂ and H₂S Removal from Natural Gas and Biogas". Langmuir 25 (2009), 13275-13278.

C

- **Cheng-Yu**, L.; Brian, G.T.; Dusan, M.; Jeftinija, K.; Shu, X. "A Mesoporous Silica Nanosphere-Based Carrier System with Chemically Removable CdS Nanoparticle Caps for Stimuli-Responsive Controlled Release of Neurotransmitters and Drug Molecules". J. Am. Chem. Soc. 125 (2003), 4451– 4459.
- **Chung**, T.S., Jiang, L.Y., Li, Y., Kulprathipanja, S. "Mixed matrix membranas (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation". Prog. Polym. Sci. 32 (2007), 483–507.

G

- **Galve**, A.; Sieffert, D.; Vispe, E.; Téllez, C. ; Coronas, J. ; Staudt, C. "Copolyimide mixed matrix membranes whith oriented microporous titanosilicate JDF-L1 sheet particles". J. Membr. Sci. 370 (2011) 131-140.
- **Galve**, A. Estudio estructural de materiales laminares y su aplicación en membranas mixtas polímero-material laminar. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza, 2012. (Pendiente de presentación).
- **Goh**, P.S.; Ismail, A.F.; Sanip.S.M.; Ng, B.C.; Aziz, M. "Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation". Sep. Purif. Tecnol. 81 (2011) 243-264.

- **Gorgojo**, P.; Uriel, S.; Téllez, C.; Coronas, J. "Development of mixed matrix membranes based on zeolite Nu-6(2) for gas separation". Microporous and Mesoporous Mater. 115 (2008^a), 85-92.
- **Gorgojo**, P.; Zornoza, B.; Uriel, S.; Téllez, C.; Coronas, J. "Mixed Matrix Membranes from Nanostructured Materials for Gas Separation". Stud. Surf. Sci. Catal. 174 (2008^b), 653-656.
- **Gorgojo**, P.; Desarrollo de materiales laminares porosos para la reparación de membranas híbridas. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza, 2010.
- **Gür**, T.M. "Permeoselectivity of zeolite filled polysulfone gas separation membranes". J. Membr. Sci. 93 (1994) 283-289.

H

- **Huang**, X.C.; Lin, Y.Y.; Zhang, J.P.; Chen, X.M. "Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: Zinc(II) imidazoles with unusual zeolitic topologies". Angew. Chemical Int. Ed. 45 (2006) 1557–1559.

I

- **Ikeda**, S.; Tachi, K.; Ikoma Y., Sakata, T.; Mori, H.; Harada, T.; Matsumura, M. "Selective Adsorption of Glucose-Derived Carbon Precursor on Amino-Functionalized Porous Silica for Fabrication of Hollow Carbon Spheres with Porous Walls". Chem. Mater. 19 (2007), 4335-4340.

J

- **Jaroniec**, C. P.; Kruk, M.; Jaroniec, M. "Tailoring Surface and Structural Properties of MCM-41 Silicas by Bonding Organosilanes". J. Phys. Chem. B 102 (1998), 5503-5510.
- **Jaroniec**, M.; Kruk, M.; Oliver, J. "Standard Nitrogen Adsorption Data for Characterization of Nanoporous Silicas". Langmuir 15 (1999), 5410-5413.

K

- **Kim**, J. Y.; Kim, Y. D.; Kanamori, T.; Lee, H. K.; Baik, K. J.; Kim, S. C. "Vitrification phenomena in polysulfone/NMP/water system". *J. Appl. Polym. Sci.* 71 (1999) 431-438.
- **Kim**, K.; Park, S.; So, W.; Ahn, D.; Moon, S. "CO₂ separation performances of composite membranes of 6-FDA-based polyimides with polar group". *J. Membr. Sci.* 211 (2003) 41-49.
- **Koros**, W.J.; Fleming, G.K. "Membrane-based gas separation". *J. Membr. Sci.* 83 (1993), 1-80.
- **Koros**, W.J., Mahajan, R. "Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies". *J. Membr. Sci.* 175 (2000), 181-196.
- **Koros**, W.J. "Gas separation membranes: needs for combined materials science and processing approaches". *Macromol. Symp.* 188 (2002) 13-22.
- **Koros**, W.J., Majan, R., Moore, T.T. "Hybrid membrane materials comprising organic polymers with rigid dispersed phases". *AIChE Journal* 50 (2004), 311-321.
- **Koros**, W. J.; Moore T. T. "Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes". *J. Mol. Struct.* 739 (2005), 87-98.
- **Koros**, W.J., Husain, S. "Mixed matrix hollow fiber membranes made with modified HSSZ-13 zeolite in polyetherimide polymer matrix for gas separation". *J. Membr. Sci.* 288 (2007^a), 195-207.
- **Koros**, W.J., Mahajan, R. "Mixed matrix membrane materials with glassy polymers". *Polym. Eng. Sci.* 42 (2007^b), 1420-1441.
- **Kruk**, M., Jaroniec, M., Sayari, A. "New insights into pore-size expansion of mesoporous silicates using long-chain amines". *Microporous and Mesoporous Mater.* 35-36 (2000), 545-553.
- **Kwon**, E. J., Lee, T.G. "Surface-modified mesoporous silica with ferrocene derivatives and its ultrasound-triggered functionality". *Applied Surf. Sci.* 254 (2008), 4732-4737.

L

- **Leal**, O.; Bolívar, C.; Ovalles, C.; García, J.J.; Espidel, Y. "Reversible adsorption of carbon dioxide on amine surface-bonded silica gel". *Inorg. Chim. Acta* 240 (1995), 183-189.

- **Lin**, W.H.; Chung, T.S. "Gas permeability, diffusivity, solubility, and aging characteristics of 6FDA-durene polyimide membranes". J. Membr. Sci. 186 (2001) 183-193.
- **Liu**, S.; Lu, L. Yang, Z.; Cool, P.; Vansant, E. "Further investigations on the modified Stöber method for spherical MCM-41". Mater. Chem. Phys. 97 (2006) 203-206.

M

- **Mohr**, J. M.; Paul, D. R.; Pinnau, I.; Koros, W. J. "Surface Fluorination of Polysulfone Asymmetric Membranes and Films". J. Membr. Sci. 56 (1991), 77-98.
- **McHattie**, J. S.; Koros, W. J.; Paul, D. R. "Gas-transport properties of polysulfones. 1. Role of symmetry of methyl-group placement on bisphenol rings". Polymer 32 (1991), 840-850.
- **Mersmann**, A.; Fill, B.; Hartmann, R.; Maurer, S. "The potential of energy saving by gas-phase adsorption processes". Chem. Eng. Tech. 23 (2000), 937-944.
- **Manzano**, M.; Aina, V.; Areán, C.O.; Balas, F. "Studies on MCM-41 mesoporous silica for drug delivery: Effect of particle morphology and amine functionalization". Chem. Eng. J. 137 (2008), 30-37.
- **Marand**, E., Kim, S. "High permeability nano-composite membranes based on mesoporous MCM-41 nanoparticles in a polysulfone matrix". Microporous and Mesoporous Mater. 114 (2008), 129-136.

N

- **Navascués**, N.; Téllez, C.; Coronas, J. "Synthesis and adsorption properties of hollow silicalite-1 spheres". Microporous Mesoporous Mater. 112 (2008), 561-572.
- **Nieto**, M.J.; Membranas híbridas de esferas de sílice funcionalizadas y polímero para la separación de CO₂. Proyecto Fin de Carrera. Universidad de Zaragoza, 2011.
- **Nooney**, R.I.; Thirunavukkarasu, D.; Chen, Y.; Josephs, R.; Ostafin, A.E. "Self-assembly of mesoporous nanoscale silica/gold composites". Langmuir 19 (2003) 7628-7637.

O

- **Oh** C., Lee J., Lee Y., Lee Y., Kim J., Kang H., Oh S. "New approach to the immobilization of glucose oxidase on non-porous silica microspheres functionalized by (3-aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS)". *Colloids and Surf. B: Biointerfaces* 53 (2006), 225-232.
- **Ohya**, H.; Kudryavtsev, V.V.; Semenova, S.I. "Polyimide membranes". *Desalination* 109 (1997) 225.

Q

- **Qui**, W.; Chen, C-C.; Xu, L. ; Cui, L. Paul, D.R. ; Koros, W.J. "Sub-Tg cross-linking of a polyimide membrane for enhanced CO₂ plasticization resistance for natural gas separation". *Macromolecules* 44 (2011) 6046-6056.

R

- **Rathousky**, J.; Zukalova, M.; Zukal, A.; Had, J., "Homogeneous precipitation of siliceous MCM-41 and bimodal silica". *Collect. Czech. Chem. Commun.* 63 (1998), 1893-1906.
- **Recio**, R.; Palacio, L.; Prádanos, P. Hernández, A.; Lozano, A.E.; Marcos, A.; Campa, J.G.; Abajo, J. "Gas separation of 6FDA-6FpDA membranas effect of the solvent on polymer surfaces and permselectivity". *J. Membr. Sci.* 293 (2007) 22-28.
- **Robeson**, L. M. "Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes". *J. Membr. Sci.* 62 (1991), 165-185.
- **Robeson**, L. M. "The upper bound revisited". *J. Membr. Sci.* 320 (2008), 390-400.

S

- **Sayari**, A.; Franchi, R.S.; Harlick, P.J.E. A. "Amine grafted, pore-expanded MCM-41 for acid gas removal: Effect of grafting temperature, water, and amine type on performance". *Stud. Surf. Sci. Catal.* 158 (2005), 987-994.
- **Sayari**, A.; Das, D.; Harlick, P. "Applications of pore-expanded MCM-41 silica: 4. Synthesis of a highly active base catalyst ". *Catal. Commun.* 8 (2007), 829-833.

- **Schulz-Ekloff**, G.; Rathousky, J.; Zukal, A.J. "Mesoporous silica with controlled porous structure and regular morphology". *Int. J. Inorg. Mater.* 1 (1999), 97-102.
- **Shi**, B.; Wang, Y.; Guo Y.; Wang, Y.; Guo, Y.; Zhang, Z.; Liu X., Lu, G. "Aminopropyl-functionalized silicas synthesized by W/O microemulsion for immobilization of penicillin G acylase". *Catal. Today* 148 (2009), 184-188.
- **Sing**, K. "The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials". *Colloids and Surf., A* 187-188(1-3) (2001), 3-9.
- **Soto**, J. Caracterización de membranas ITQ-29. Proyecto Fin de Carrera. Universidad de Zaragoza, 2010.
- **Stöber**, W.; Fink, A. "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range". *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1968) 62-69.
- **Suzuki** T. M., Mizutani M., Nakamura T., Akimoto Y., Yano K. "Pore-expansion of organically functionalized monodispersed mesoporous silica spheres and pore-size effects on adsorption and catalytic properties". *Microporous Mesoporous Mater.* 116 (2008^a), 284-291.
- **Suzuki**, T., Nakamura, T., Fukumoto, K., Yamamoto, M., Akimoto, Y., Yano, K. "Direct synthesis of amino-functionalized monodispersed mesoporous silica spheres and their catalytic activity for nitroaldol condensation". *J. Mol. Catal. A: Chem.* 280 (2008^b), 224-232.
- **Suzuki**, T., Yamamoto, M., Fukumoto, K., Akimoto, Y., Yano, K. "Investigation of pore-size effects on base catalysis using amino-functionalized monodispersed mesoporous silica spheres as a model catalyst". *J. Catal.* 251 (2007), 249-257.

W

- **Wahab**, M.F.A. Ismail, A.F.; Shilton, S.J. "Studies on gas permeation performance of asymmetric polysulfone hollow fiber mixed matrix membranes using nanosized fumed silica as fillers". *Sep. Purif. Technol.* 86 (2012) 41-48.
- **Wang**, J., Li, F., Zhou, H., Sun, P., Ding, D., Chen, T. "Silica Hollow Spheres with Ordered and Radically Oriented Amino-Functionalized Mesochannels". *Chem. Mater.* 21 (2009), 612-620.
- **Wieneke**, J.U.; Staudt, C. "Thermal stability of 6FDA-(co-)polyimides containing carboxylic acid groups". *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 684-693.

X

- **Xu**, X.; Song, C.; Andresen, J.M.; Miller, B.G.; Scaroni, A.W. "Preparation and characterization of novel CO₂ "molecular basket" adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41". Microporous Mesoporous Mater. 62 (2003), 29–45.

Z

- **Zeleňák**, V. Badanicová, D.; Halamová, D.; Cejka, J.; Zukal, A.; Murafa, N.; Goerigk, G. "Amine-modified ordered mesoporous silica: Effect of pore size on carbon dioxide capture". Chem. Eng. J. 144 (2008) 336-342.
- **Zornoza**, B.; Irusta, S.; Téllez, C.; Coronas, J. "Mesoporous silica sphere-polysulfone mixed matrix membranes for gas separation". Langmuir 25 (2009), 5903–5909.
- **Zornoza**, B.; Membranas híbridas polímero-material nanoestructurado poroso para la separación de mezclas gaseosas. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza, 2011^a.
- **Zornoza**, B.; Téllez, C. Coronas, J. "Mixed matrix membranes comprising glassy polymers and dispersed mesoporous silica spheres for gas separation". J. Membr. Sci. 368 (2011^b) 100-109.

