

Anexos

ANEXO I: MATERIALES UTILIZADOS

- I.1. Modificador de las esferas de sílice**
- I.2. Polímeros para la preparación de membranas**
 - I.2.1. Polisulfona**
 - I.2.2. Poliimida**

ANEXO II. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

- II.1. Microscopía**
 - II.1.1. Microscopía óptica**
 - II.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**
 - II.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**
- II.2. Cristalografía**
 - II.2.1. Difracción de rayos X**
- II.3. Análisis térmico**
 - II.3.1. Análisis termogavimétrico**
 - II.3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**
- II.4. Propiedades texturales**
 - II.4.1. Adsorción de gases**
 - II.4.2. Medidas de espesor**
- II.5. Espectroscopia**
 - II.5.1. Espectroscopía infrarroja de absorción (FTIR)**
 - II.5.2. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX)**
- II.6. Separación de mezclas de gases**

ANEXO I: MATERIALES UTILIZADOS

I.1. Modificador de las esferas de sílice.

El 3-aminopropiltrietoxilano (APTES) se utiliza porque aporta el grupo amino (NH_2) que se necesita para la modificación de las esferas de sílice de MCM-41. Además, se caracteriza por ser soluble a temperatura ambiente y tener una estructura como la que se muestra en la Figura A1.1.

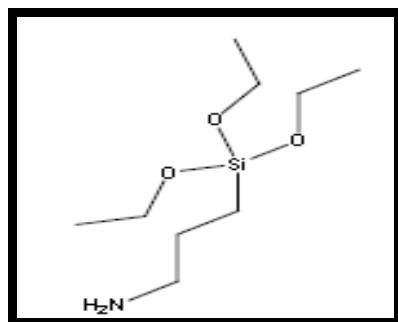


Figura A1. 1. Estructura del APTES.

Se trata de un material suministrado por Sigma Aldrich. Es líquido a temperatura ambiente presenta un punto de fusión de 223°C.

I.2. Polímeros para la preparación de membranas.

I.2.1. Polisulfona.

Para la preparación de las membranas mixtas se utilizó el polímero comercial polisulfona Udel® P-3500, suministrada por *General Electric Plastics* (Figura A.1.2). Este polímero es soluble en disolventes apolares como el cloroformo o diclorometano, entre otros, y presenta buenas propiedades mecánicas y térmicas, presentando una temperatura de transición vítrea de 188 °C.

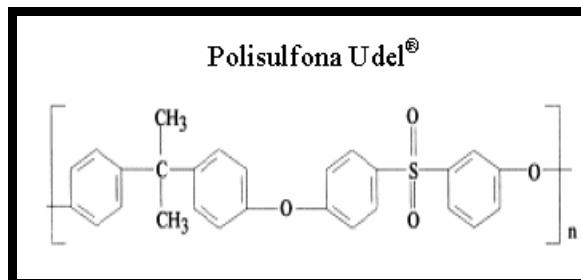


Figura A.1.2. Estructura del polímero comercial utilizado para la permeación de membranas mixtas.

I.2.2. Poliimida.

La poliimida 6FDA-4MPD:6FDA-DABA (Figura A.1.3) utilizada para la preparación de las membranas mixtas ha sido sintetizada por compañeros del laboratorio en estancias de doctorado en la Heinrich Heine University of Düsseldorf (Alemania). Del mismo modo que la polisulfona, este polímero es soluble en disolventes apolares, tiene buenas propiedades mecánicas y térmicas, y su temperatura transición vítrea es de 416 °C (Wieneke y cols., 2010).

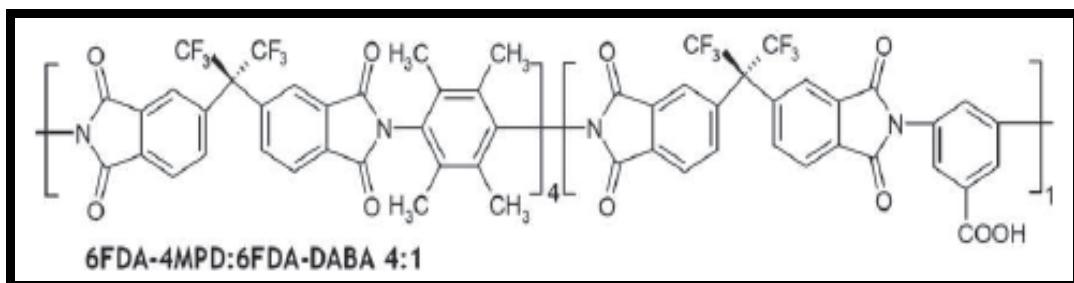


Figura A.1.3. Estructura del polímero 6FDA-4MPD:6FDA-DABA utilizado para la permeación de membranas mixtas.

Los productos químicos utilizados para la síntesis de la copoliimida son el 4,4-hexafluorisopropiliden anhídrido diftálico (99%) de Alfa Aesar; el 2,3,5,6-tetrametil-1,4-phenylene diamina (pureza \geq 99%) de Fluka y 3,5-ácido diaminobenzoico (\geq 99%), así como dimetilacetamida (\geq 99%) de Merck (Galve y cols., 2011).

En primer lugar, se purifican todos los monómeros por sublimación antes de su uso como reactantes y la dimetilacetamida se destila antes de su uso como disolvente.

La copoliimida que se utiliza como material polimérico se sintetiza a partir de la 6FDA dianhídrido (4,4 'hexafluorisopropiliden diftálico anhídrido) y de la 4MPD diaminas (2,3,5,6 tetramethyl1, 4phenylene diamina) y DABA (3,5 diaminobenzoico ácido).

La reacción se realiza en una atmósfera de N₂ libre de humedad para obtener la copoliimida 6FDA-4MPD:6FDA-DABA con una diamina proporción de 4:1, es decir cuatro equivalentes de 4MPD y un equivalente de DABA se colocan en un matraz de dos cuellos y se disuelve en dimetilacetamida (DMAc). Despues se añaden en pequeñas porciones cinco equivalentes de la 6FDA dianhídrido sólido.

La mezcla se agita durante toda una noche para formar el ácido poliámico, que luego es químicamente imidizados. Esto se realiza utilizando una mezcla 1:1 molar de

ácido acético anhídrido y trietilamina. Después de la reacción se calienta la mezcla hasta 120 °C durante 30 min.

Seguidamente, la mezcla se enfriá a temperatura ambiente y precipita en un volumen 1:1 de etanol y agua destilada. Finalmente, el polímero en bruto se muele, se lava tres veces con etanol, se deja secar a temperatura ambiente durante la noche y se trata a 150 °C a vacío (80 mbar) durante 48 h.

ANEXO II. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este anexo se va a describir detalladamente, en función de la información que aportan, las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de los sólidos sintetizados y de las membranas preparadas en el laboratorio.

II.1. Microscopía

II.1.1. Microscopía óptica

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

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

II.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más útiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas debido a su alta resolución y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional.

La base de esta técnica consiste en el bombardeo de un haz de electrones sobre la muestra a estudiar. La respuesta es la emisión de electrones desde la superficie que da lugar a una señal principal que se recoge en forma de imagen de la superficie, proporcionada por los electrones de baja energía, también llamados electrones secundarios o electrones retrodispersados.

En el caso de las membranas mixtas, se obtiene información acerca de la interacción de la fase inorgánica con el polímero y de su distribución transversal. Para poder observar secciones transversales de las membranas, hay que cortar las muestras sumergiéndolas en N₂ líquido y posteriormente, se recubren con una fina capa de oro o carbono, dependiendo de la información que se quiera obtener.

Los análisis se han realizado en el microscopio electrónico de barrido FEI FEC F-Inspect, capaz de proporcionar desde 10 hasta 300000 aumentos y tensiones desde 0,2 a 40 kV (Instituto de Nanociencia de Aragón, Edificio I+D+i) permite observaciones hasta 3,5 nm de resolución.

II.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En un microscopio electrónico de transmisión se transmite un haz de electrones de alta energía (100-400 kV) obteniendo la imagen de los electrones que atraviesan la muestra. Debido a que los materiales sólidos son altamente absorbentes para favorecer la transmisión de una fracción apreciable de un haz de electrones la muestra debe ser ultrafina.

El microscopio empleado es un modelo JEOL-2000 FXII (Servicio de Microscopía Electrónica, Universidad de Zaragoza) que opera a 200 kV. Para analizar las muestras en polvo, éstas se dispersan en agua y se depositan unas gotas de la suspensión en una rejilla de Cu con recubrimiento de película de C. Sin embargo, para visualizar la buena adherencia en las MMMs entre la fase dispersa (tamiz inorgánico) y continua (el polímero) se requiere el corte de la sección transversal de las membranas lo suficientemente delgado como para ser transparente al haz de electrones.

Para ello, es necesario incrustar un trozo de la membrana en una resina Epofix (Electron Microscopy Sciences) de forma que quede fijada en la misma. Se mezclan 15 partes de resina y 2 partes de endurecedor (medidas en volumen) y se deja secar durante alrededor de 8 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, se cortan rodajas entre 30-60 nm de espesor utilizando un ultramicrotomo RMC MT-XL (RMC Products) con una cuchilla de diamante estándar de 45°, 3 mm (Drukker, ElementsixTM). Las rodajas extraídas se colocan igualmente en las rejillas de Cu y se procede a su medida a alta magnificación.

II.2. Cristalografía

II.2.1. Difracción de rayos X.

Esta técnica se utiliza para obtener información de las fases cristalográficas presentes en una muestra, determinando así su estructura cristalográfica e identificando los diferentes componentes de la una muestra. Del mismo modo, permite conocer las imperfecciones o defectos presentes en el material.

Pero, en este proyecto se han realizado espectros de difracción de rayos X de ángulo bajo para comprobar que el material modificado continúa manteniendo la estructura mesoporosa ordenada de MCM-41. Los análisis se han obtenido con el difractómetro C.A.I. de Difracción de Rayos X de la Universidad Complutense de Madrid.

II.3. Análisis térmico

II.3.1. Análisis termogavimétrico

El análisis termogavimétrico (TGA) proporciona información cualitativa y cuantitativa de las muestras sobre la estabilidad térmica de los materiales.

Para ello, se registra de forma continua la masa de una muestra a medida que aumenta su temperatura de forma lineal. La gráfica de la masa en función de la temperatura se denomina termograma. Además, se puede obtener la gráfica de la derivada y el porcentaje de la pérdida de peso, haciéndolo atractivo a la hora de analizar un material.

El aparato para realizar este tipo de análisis es una termobalanza que incluye una balanza analítica, un horno, un mecanismo de control y programación de la temperatura del horno, un registrador y un equipo opcional para trabajar en una atmósfera controlada midiéndose las temperaturas por medio de termopares.

El equipo utilizado es un modelo de Mettler Toledo (TGA/SDTA 851e) (Figura A5.4) en el que las muestras se han introducido en crisoles de alúmina de 70 μl de capacidad, sometiéndose a una rampa de temperatura que abarca desde 25 °C hasta 800 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min para los sólidos y de 10 °C/min para las membranas, y un flujo de aire para ambos casos de 50 mL/min.



Figura A5.4. Equipo TGA.

II.3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre la muestra y una referencia se mide como función de la temperatura. Cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una

transición de fase, se necesita que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la de referencia para mantener a ambas a la misma temperatura.

Usando esta técnica es posible caracterizar procesos como la fusión y la cristalización así como la temperatura de transición vítrea (T_g). También puede ser utilizada para estudiar la oxidación u otras reacciones químicas.

Los análisis se realizaron con un equipo Mettler Toledo DSC822e. Para determinar la temperatura de transición vítrea de las membranas se analizaron hasta 300 °C las de polisulfona y hasta 500 °C las de poliimida.

II.4. Propiedades texturales

II.4.1. Adsorción de gases

El estudio de la adsorción de gases en sólidos es una técnica que permite estudiar la textura porosa de sólidos permitiendo determinar el área superficial (o superficie específica, por unidad de masa), el volumen y la distribución del tamaño de poros.

El método BET (Brunauer-Emmet-Teller) se basa en la adsorción de un adsorbato para estimar el área del sólido. Hay gran variedad de adsorbatos que permiten desarrollar esta técnica, entre los que destacan el N_2 , O_2 , Ar, Kr, CO_2 y algunos hidrocarburos.

Se ha empleado es el Micrometrics Tristar 3000 (Figura A5.2) con N_2 como gas adsorbido, ya que cubre todo el intervalo de porosidad e interacciona débilmente con la mayoría de sólidos.



Figura A5. 2. Equipo BET.

II.4.2. Medidas de espesor

Para el cálculo de las permeabilidades en las separaciones de gases es necesario conocer los espesores de las membranas. Éstos se calcularon como valor medio de aprox. 10 medidas tomadas con un 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. Estos valores fueron corroborados posteriormente por SEM para algunas de las membranas.

II.5. Espectroscopia

II.5.1. Espectroscopia infrarroja de absorción (FTIR)

La espectroscopia infrarroja de absorción (FTIR, Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier) está basada en la interacción de la luz infrarroja con la materia y permite la identificación de los enlaces químicos presentes en la muestra.

Esta técnica trabaja en el infrarrojo medio (aproximadamente 4.000-400cm⁻¹) y cuando un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra, se registra la cantidad de energía absorbida a cada valor de longitud de onda y mediante la transformada de Fourier se puede estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional.

Estos datos permiten obtener un espectro de transmitancia o absorbancia, que recoge las longitudes de onda donde la muestra absorbe el infrarrojo y permite una interpretación de los enlaces presentes, por lo que interesa conocerlos para comprobar la adición de los grupos amino en la muestra.

El modelo de espectrógrafo utilizado ha sido *IRAffinity 1/FTIR-5400s* (Figura A5.6). Para utilizarlo es necesario preparar pastillas translúcidas (mezcla de la muestra a estudiar con bromuro potásico al 1 % en peso) a través de las cuales puede pasar el rayo de luz.

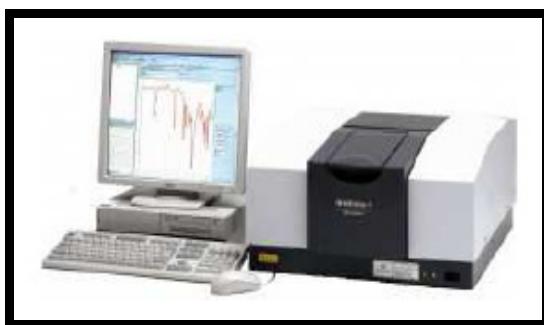


Figura A5.6. Equipo FTIR.

II.5.2. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX)

La estructura tridimensional y la textura de superficies porosas de las muestras se analizaron con la técnica EDX (Energía de Rayos- X dispersados), que se trata de un analizador de energía dispersiva acoplado al microscopio electrónico de barrido (Servicio de Microscopía Electrónica, Universidad de Zaragoza).

Esta es una técnica superficial en la que se puede escoger para analizar un área del sólido o un punto (de 2 μm diámetro). Para ello se recubren las muestras con carbono.

Además, permite examinar la composición química atómica de las muestras. Para el análisis elemental las muestras en polvo éstas se recubrieron con carbono en lugar de oro.

II.6. Separación de mezclas de gases

Para la separación de gases que se sigue en el esquema de la figura A5.7, se miden mezclas de gases equimolares para comprobar la eficacia de las membranas.

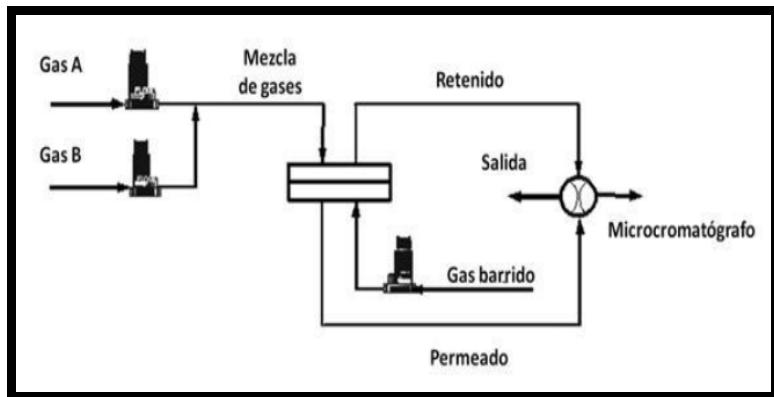


Figura A5.7. Esquema de la planta de permeación.

Así pues, para poder realizar estas medidas, en primer lugar se introduce la membrana en un módulo de permeación, que consta de dos piezas de acero inoxidable selladas mediante dos juntas tóricas de Viton®.

Este módulo se conecta con la entrada y salida de los gases, para que las mezclas de gases entren al módulo y se separen en la membrana. El permeado es arrastrado con un gas de barrido que se introduce por la parte posterior del módulo, de forma que los gases llegan al cromatógrafo. Para que todas las medidas se realicen en

las mismas condiciones de presión y temperatura, el módulo de separación se coloca dentro de una estufa que se mantiene a una temperatura de 35 °C (Ver figura A5.8. la planta de permeación).



Figura A5.8. Planta de permeación.

Los caudales de los gases que se introducen al módulo de separación son de 25 mL (STP)/min para cada uno de los gases a separar y las mezclas a separar fueron: H₂/CH₄, CO₂/ CH₄. Estos caudales se ajustan mediante controladores de flujo tipo Alicat-Scientific. Las mezclas se introducen con una presión entre 40 y 50 psia (2,7-3,5 bar).

Los gases de barrido son Ar para la mezcla H₂/CH₄, y He para la mezcla de CO₂/CH₄ con caudales de 0,7 y 5 mL (STP)/min respectivamente para las membranas de polisulfona, y de 5 mL (STP)/min para las membranas de poliimida. La presión con la que se introducen estos gases es entre 17 y 20 psia (1,2-1,4 bar).

