

Alejandro Galve Guinea

Estudio estructural de materiales laminares y su aplicación en membranas mixtas material laminar-polímero

Departamento
Ingeniería Química y Tecnologías del Medio
Ambiente

Director/es
Coronas Ceresuela, Joaquín
Téllez Ariso, carlos

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



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

**ESTUDIO ESTRUCTURAL DE MATERIALES
LAMINARES Y SU APLICACIÓN EN MEMBRANAS
MIXTAS MATERIAL LAMINAR-POLÍMERO**

Autor

Alejandro Galve Guinea

Director/es

Coronas Ceresuela, Joaquín
Téllez Ariso, carlos

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2013



Universidad Zaragoza

ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA, DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍAS DEL MEDIO
AMBIENTE

“ESTUDIO ESTRUCTURAL DE MATERIALES LAMINARES Y SU APLICACIÓN EN MEMBRANAS MIXTAS MATERIAL LAMINAR-POLÍMERO”

Memoria para optar al grado de
Doctor por la universidad de
Zaragoza presentada por:

D. Alejandro Galve Guinea

Diciembre, 2012



Universidad Zaragoza

D. Joaquín Coronas Ceresuela, Catedrático de Universidad y D. Carlos Téllez Ariso, Profesor Titular de Universidad, ambos del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza,

INFORMAN

Que la presente memoria titulada:

“Estudio estructural de materiales laminares y su aplicación en membranas mixtas material laminar-polímero”

Se ha realizado bajo su dirección por D. Alejandro Galve Guinea, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Zaragoza a 27 de diciembre de 2012

Fdo.: Dr Joaquín Coronas Ceresuela

Fdo.: Dr. Carlos Téllez Ariso

Agradecimientos

Ha llegado el momento de agradecer a todos aquellos que han hecho posible la realización de esta tesis, han ayudado o simplemente me han dado soporte moral. En primer lugar me gustaría agradecer a Joaquín Coronas y Carlos Téllez por darme la posibilidad de hacer una tesis doctoral e introducirme en el apasionante mundo de las zeolitas, sin sus consejos y su apoyo esta tesis no habría sido posible. También me gustaría agradecer a Claudia Staudt por haberme permitido hacer dos estancias en su grupo de investigación.

Debo agradecer también a mis compañeros de laboratorio y despacho ya que han tenido que aguantar mi mal genio en los momentos duros aunque la mayor parte de los momentos han sido muy buenos. Con bastantes de ellos he conseguido una amistad personal que me gustaría mantener a lo largo de los años. A lo largo de estos años ha pasado mucha gente por el laboratorio pero me gustaría nombrar los que más me han marcado: Adelaida, Marta, Marian, Irene, María, Fernando, César, Beatriz Murillo, Fernando Andrés, Lorena, Beatriz Zornoza, Beatriz Aranda, Patricia, Daniel (alias “bollito”), Clara, Maite, Paúl, Jorge, Javi, Nacho, Miriam, Joaquín, José Antonio. Mención aparte merecen las maps (pavas) que me han amenizado la escritura de la tesis con su ruido de fondo: Beba, Nuria, Sara y Sonia.

A Pablo, Alberto (tú y yo lo vimos), Antonio, Hugo y Eduardo por todas esas tardes de sábado y domingo que nos hemos pegado jugando y pasando buenos ratos.

Otra mención se merecen Peque, Alejandro, Miguel, Mac y Antonio por todos los buenos momentos pasados en las cervezas de los jueves (ahora los miércoles).

A Raquel también le agradezco que haya pasado conmigo todo este tiempo y por su paciencia y comprensión.

Finalmente, tengo que darle las gracias a mi abuela Cándida por todo su apoyo y por haber tenido siempre esa fe ciega en mí a pesar de todo.

Hay que saber qué se quiere y que se quiere

Friedrich Nietzsche

Contexto y objetivos	1
1 Introducción	7
1.1 Zeolitas	9
1.1.1 Propiedades de las zeolitas	12
1.1.1.1 Capacidad de intercambio iónico	12
1.1.1.2 Superficie específica y capacidad de adsorción	13
1.1.1.3 Propiedades ácidas.....	13
1.2 Materiales laminares	14
1.2.1 Ejemplos de materiales laminares	14
1.2.1.1 Arcillas	14
1.2.1.2 Silicatos laminares	15
1.2.1.2.1 Titanosilicatos laminares OPT	15
1.2.1.3 Zeolitas laminares	16
1.2.1.3.1 MCM-22P	16
1.2.1.3.2 Nu-6(1)	17
1.2.1.3.3 REFER.....	18
1.2.2 Proceso de deslaminación.....	19
1.3 Materiales mesoporosos	20
1.3.1 MCM-41	22
1.4 Membranas mixtas	23
1.4.1 Definición de membrana	23
1.4.2 Mecanismos de transferencia de materia en membranas	24
1.4.3 Aplicaciones de las membranas	27
1.4.4 Membranas para separación de gases.....	29
1.4.4.1 Límite de Robeson	30
1.4.4.2 Aplicaciones de membranas para separación de gases	31
1.4.5 Membranas mixtas	32
1.4.5.1 Avances en membranas mixtas	35
2 Procedimiento experimental	39
2.1 Síntesis de los materiales	41
2.1.1 Síntesis de Nu-6(1) y Nu-6(2)	42
2.1.2 Síntesis de JDF-L1	43

2.1.3 Síntesis de esferas de MCM-41	44
2.1.4 Síntesis de copoliimidadas	46
2.1.5 Preparación de las membranas.....	47
2.1.5.1 Preparación de membranas de JDF-L1	48
2.1.5.2 Preparación de membranas de JDF-L1 y esferas de MCM-41	49
2.1.5.3 Preparación de las membranas con aluminio y resina epoxi.....	51
2.1.6 Medidas de permeabilidad.....	52
2.2 Técnicas de caracterización	55
2.2.1 Difracción de rayos X.....	55
2.2.2.1 Medidas de difracción de rayos X en sincrotrón.....	57
2.2.3 Medidas de adsorción-desorción de nitrógeno	58
2.2.4 Análisis termogravimétricos	58
2.2.5 Microscopía	58
2.2.5.1 Microscopía óptica de luz polarizada	58
2.2.5.2 Microscopía electrónica de barrido	59
2.2.5.3 Microscopía electrónica de transmisión.....	59
2.2.6 Fluorescencia de rayos X.....	60
2.2.7 Resonancia magnética nuclear.....	60
2.2.8 Espectroscopia Raman	60
2.3 Indexación y refinamiento con el programa Materials Studio... 61	
2.3.1 Simulación de la estructura.....	61
2.3.2 Programa Material Studio.....	61
2.3.3 Procedimiento de refinamiento	62
3 Membranas mixtas JDF-L1-copoliimida	65
3.1 Introducción.....	67
3.2 Caracterización de las membranas y JDF-L1.....	70
3.2.1 Microscopía electrónica y óptica	70
3.2.2 Análisis termogravimétrico	74
3.2.3 Difracción de rayos-X	75
3.2.4 Espectrometría Raman	78
3.3 Resultados de permeación de gases	80
3.3.1 Resultados para la mezcla H ₂ /CH ₄	81

3.3.2 Resultados para la mezcla O ₂ /N ₂	83
3.3.3. Comparación con límite de Robeson	86
3.3.4 Análisis cuantitativo de los resultados de permeación.....	87
3.4 Conclusiones	89
4 Membranas mixtas con JDF-L1 y esferas de MCM-41.....	93
4.1 Introducción.....	95
4.2 Caracterización de las membranas y esferas de MCM-41	97
4.2.1 Microscopía electrónica de las esferas de MCM-41	97
4.2.2 Difracción de rayos X de esferas de MCM-41	100
4.2.3 Caracterización mediante análisis termogravimétricos.....	102
4.2.4 Análisis BET.....	103
4.2.5 Microscopía electrónica de membranas	103
4.2.6 Difracción de rayos X de membranas	110
4.3 Resultados de permeación.....	111
4.3.1 Membranas con esferas de MCM-41	111
4.3.2 Membranas con MCM-41 y JDF-L1.....	114
4.4 Conclusiones	118
5 Estudios estructurales.....	121
5.1 Introducción.....	123
5.2 Resultados y discusión.....	127
5.2.1 Análisis elemental	127
5.2.1 Difracción de rayos X.....	129
5.2.2 Caracterización por SEM y TEM.....	129
5.2.3 Indexación de los difractogramas	133
5.2.4 Refinamiento Pawley y Rietveld	134
5.2.5 Espectroscopia NMR de ²⁹ Si y ²⁷ Al.....	138
5.3 Conclusiones	142
6 Context, summary and conclusions	143
6.1 Context	145
6.2 Summary	147
6.2.1 Mixed matrix membranes JDF-L1-copolyimide	147

6.2.2 Mixed matrix membranes with JDF-L1 and MCM-41 spheres.....	148
6.2.3 Structural studies.....	149
6.3 Conclusions	149
6.3.1 Mixed matrix membranes JDF-L1-copolyimide	149
6.3.2 Mixed matrix membranes with JDF-L1 and MCM-41 spheres.....	150
6.3.3 Structural studies.....	151
Anexos	153
A.1 Cristalografía	155
A.1.1 Periodicidad de los sólidos cristalinos.....	155
A.1.2 Simetría de las redes cristalinas	158
A.1.3 Índices de Miller y ley de Bragg	161
A.1.4 Red recíproca	163
A.1.5 Indexación de la muestra	164
A.2 Simulación de la estructura	165
A.2.1 Programa Material Studio.....	166
A.2.1.1 Módulo Reflex.....	166
A.2.1.2 Módulo Forcite Calculations	167
A.2.2 Procedimiento de refinamiento	167
A.2.2.1 Preparación del difractograma para la indexación.....	168
A.2.2.2 Indexado del difractograma.....	170
A.2.2.3 Construcción de la celda unidad	171
A.2.2.4 Refinamiento Pawley	172
A.2.2.5 Refinamiento Rietveld	174
A.2.2.6 Parámetros y funciones de modelado matemático.....	176
A.2.2.6.1 Perfil de los picos	176
A.2.2.6.2 Desplazamiento de la línea base.....	177
A.2.2.6.3 Asimetría de los picos.....	178
A.2.2.6.4 Parámetros de la muestra	178
Bibliografía	181

Contexto y objetivos

Contexto y objetivos

Esta tesis doctoral titulada “Estudio estructural de materiales laminares y su aplicación en membranas mixtas material laminar-polímero” se ha realizado en el Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) del departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza. De entre los diferentes subgrupos del CREG, uno está dedicado al desarrollo, modificación y aplicación de materiales nanoestructurados y membranas. En este subgrupo es donde se ha desarrollado todo el trabajo que se expone en esta tesis doctoral.

El grupo CREG ha trabajado extensamente en membranas inorgánicas y su aplicación en procesos de separación de gases, pervaporación y reacción. Más recientemente, en 2005, comenzó a investigar sobre materiales laminares y membranas mixtas debido a las buenas posibilidades que se vislumbraban con estos materiales. Dentro del grupo se han desarrollado varias tesis doctorales tratando estos temas:

- “Desarrollo de materiales laminares porosos para la preparación de membranas híbridas”. Patricia Gorgojo (2010).
- “Membranas híbridas polímero-material nanoestructurado poroso para la separación de mezclas gaseosas”. Beatriz Zornoza (2011).
- “Síntesis y aplicación de titanosilicatos y estañosilicatos laminares y deslaminados”. César Rubio (2012).

Esta tesis se ha realizado con la financiación de los proyectos de investigación de la Diputación General de Aragón, Ministerio de Ciencia e Innovación (actualmente Ministerio de Economía y competitividad) y del Fondo Social Europeo:

“Preparación y aplicación de materiales híbridos polímero-zeolita” MAT2007-61028. Responsable: Joaquín Coronas.

“Desarrollo de membranas mixtas de polímero y nanoláminas de titanosilicatos microporosos para la purificación de hidrógeno y la captura de CO₂” PI035/09. Responsable: Carlos Téllez.

Contexto y objetivos

“Desarrollo de un sistema de separación de aire basado en nuevas membranas de matriz polimérica para su utilización en sistemas de generación de N₂ y O₂ para múltiples aplicaciones” CIT-420000-2009-32. Responsable: Joaquín Coronas.

“Desarrollo y aplicación de materiales porosos con armazón organometálico (MOFs)” MAT2010-15870. Responsable: Carlos Téllez.

“Materiales nanoestructurados para la mejora de placas solares” GA-LC-019/2011. Responsable: Joaquín Coronas.

“Delaminated nanoporous materials for hybrid membranes” HD2008-0001. Responsables: Joaquín Coronas y Claudia Staudt.

Los materiales deslaminados porosos han despertado muchas expectativas en los últimos años con respecto a sus aplicaciones potenciales. En catálisis[1-4] debido a su gran área superficial y su escaso espesor presentan una gran cantidad de centros activos accesibles. Además se pueden utilizar para fabricar materiales compuestos cambiando drásticamente sus propiedades mecánicas[5]. Otra aplicación, que será la más importante para la realización de esta tesis, es la de realizar membranas mixtas material inorgánico-polímero[6-8]. Resultan materiales idóneos para esta aplicación debido a su estructura de canales que pueden actuar como tamiz molecular. Además su forma laminar ayuda a potenciar este efecto ya que teniendo un espesor muy reducido ejerce poca resistencia a las moléculas que pueden atravesar la lámina. Algunas de las primeras zeolitas deslaminadas que se obtuvieron fueron ITQ-2[9] (a partir de MCM-22P[10]), ITQ-6[11, 12] (a partir de PREFER[13]) e ITQ-18[12] (a partir de Nu-6(1)[14]). Existen pocos titanosilicatos laminares, por lo que también hay pocos titanosilicatos deslaminados; los principales que existen son Ti-MWW[15], JDF-L1[16-18] y AM-4[19]. Cabe también mencionar el silicato de estroncio-sodio AMH-3[20] cuya forma deslaminada se ha usado para fabricar membranas mixtas[7]

Los materiales deslaminados se obtienen a partir de sus precursores laminares mediante un proceso de hinchamiento y posterior deslaminación. Los materiales laminares suelen contener en el espacio interlaminar diferentes cationes, como Na⁺ y K⁺ que pueden intercambiarse por cationes más voluminosos, normalmente aminas cuaternarias. Una vez que se ha hecho el intercambio la distancia entre láminas aumenta

siendo menor la interacción, si se quita la amina cuaternaria mediante extracción o calcinación se pueden obtener láminas individuales del material.

Las membranas mixtas polímero-zeolita se han estudiado ampliamente en los últimos años[21], y han ido mejorando sus características de separación rápidamente acercándose a la zona atractiva comercialmente[22, 23]. Diversas investigaciones se han realizado utilizando materiales deslaminados como relleno[6, 22-24], también se han propuesto modelos para determinar el comportamiento de las membranas[22, 25, 26]

El objetivo principal de esta tesis es el estudio estructural de las zeolitas Nu-6(1) y Nu-6(2) y la realización de membranas mixtas con materiales laminares. Para la aplicación de membranas mixtas se utilizará el titanosilicato laminar JDF-L1. También se buscarán nuevos materiales inorgánicos cuya incorporación en las membranas mixtas proporcione sinergias con el material laminar mejorándose tanto la permeabilidad como la selectividad. Detalladamente, se plantean los siguientes pasos:

- Síntesis de las zeolitas Nu-6(1) y Nu-6(2), el titanosilicato laminar microporoso JDF-L1 y esferas mesoporosas de MCM-41.
- Caracterización de los materiales sintetizados.
- Refinamiento Pawley y Rietveld de muestras de Nu-6(1) y Nu-6(2) con diferentes relaciones Si/Al para estudiar la influencia del aluminio y posibles posiciones atómicas para su incorporación en la estructura de la zeolita.
- Síntesis de la copoliimida 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 4:1 que se ha mostrado en la literatura como muy permeable con selectividades interesantes.
- Preparación y caracterización de membranas mixtas con JDF-L1 y/o MCM-41 utilizando la copoliimida 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 4:1. Se probará un concepto novedoso de combinación de materiales inorgánicos en un polímero.
- Aplicación de las membranas preparadas a la separación de las mezclas O₂/N₂ y H₂/CH₄. Dependiendo del tipo de material inorgánico y combinación de estos se esperan efectos de mejora de las propiedades de separación y efecto barrera.

Contexto y objetivos

- Aplicación del modelo de Cussler[26] a la permeación de membranas mixtas con JDF-L1 desagregado.

Esta tesis se divide en seis capítulos más los anexos. En el primer capítulo se hace una introducción a las zeolitas y las membranas, explicándose con más detalle los materiales laminares y las membranas mixtas, que son el objeto principal de estudio de esta tesis doctoral. En el segundo capítulo se explica el procedimiento experimental. Los capítulos 3 y 4 consisten en la explicación de los resultados obtenidos con las membranas mixtas con carga JDF-L1, y de combinación de esferas de MCM-41 y de JDF-L1, respectivamente. En el capítulo 5 se encuentra el estudio estructural y refinamiento de la zeolita laminar Nu-6(1) y de su derivado Nu-6(2). En el capítulo 6 se exponen el resumen y las conclusiones generales en inglés. Por último, los anexos aportan nociones básicas de cristalografía y refinamientos de estructuras.

1.1 Zeolitas

1.1.1 Propiedades de las zeolitas

1.1.1.1 Capacidad de intercambio iónico

1.1.1.2 Superficie específica y capacidad de adsorción

1.1.1.3 Propiedades ácidas

1.2 Materiales laminares

1.2.1 Ejemplos de materiales laminares

1.2.1.1 Arcillas

1.2.1.2 Silicatos laminares

1.2.1.2.1 Titanosilicatos laminares OPT

1.2.1.3 Zeolitas laminares

1.2.1.3.1 MCM-22P

1.2.1.3.2 Nu-6(1)

1.2.1.3.3 PREFER

1.2.2 Proceso de deslaminación

1.3 Materiales mesoporosos

1.3.1 MCM-41

1.4 Membranas mixtas

1.4.1 Definición de membrana

1.4.2 Mecanismos de transferencia de materia en membranas

1.4.3 Aplicaciones de las membranas

1.4.4 Membranas para separación de gases

1.4.4.1 Límite de Robeson

1.4.4.2 Aplicaciones de membranas para separación de gases

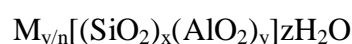
1.4.5 Membranas mixtas

1.4.5.1 Avances en membranas mixtas

1.1 Zeolitas

El término zeolita proviene de las palabras griegas *zeos*, que significa “hervir”, y *lithos*, que significa “piedra”. Este término fue propuesto en 1756 por el mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt al observar que el mineral estilbita, que pertenece al grupo de las zeolitas, tiene la propiedad de desprender vapor de agua cuando se calienta rápidamente. Al enfriarse se hidrata de nuevo pudiéndose someter a ciclos sucesivos de hidratación/deshidratación.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos cuya estructura es una red tridimensional de tetraedros de TO_4 , siendo T silicio o aluminio, conectados entre sí por los átomos de oxígeno de los vértices, de manera que la relación O/T es dos. El silicio tiene carga +4 estando compensada por las cargas negativas de los oxígenos de los tetraedros. El aluminio en los tetraedros es trivalente y por tanto el conjunto presenta cargas negativas que deben ser compensadas por cationes intercambiables. Estos se encuentran generalmente en las cavidades de la estructura junto con las moléculas de agua. Estos cationes están presentes en el gel de síntesis y pueden ser cationes alcalinos o alcalino-térreos o también un catión orgánico, normalmente un catión de amonio cuaternario que se emplea como agente director de la estructura. Por la regla de restricción de Lowenstein[27] los enlaces Al-O-Al están prohibidos no pudiéndose enlazar entre sí dos tetraedros AlO_4 . Esto limita la relación atómica Si/Al a un mínimo de 1. El término zeolita solo debería aplicarse a aquellos materiales que tienen únicamente Si y Al en su red cristalina. Sin embargo esta denominación se ha extendido a otros materiales (pseudozeolitas) que contienen otros átomos en las posiciones T, como titanio, germanio, boro, galio, etc. El término zeotipo engloba a zeolitas y aluminofosfatos (AIPO), cuya estructura es análoga a la de las zeolitas pero los átomos en coordinación tetraédrica son aluminio y fosfato. La fórmula general de una zeolita, teniendo en cuenta una celda unidad de un cristal se puede escribir como:

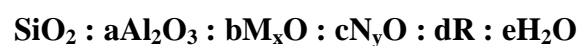


Siendo M un catión de valencia n , x/y es la relación Si/Al cumpliéndose $1 < x/y < \infty$, $(x + y)$ es el número de tetraedros por celda unidad y z es el número de moléculas de agua en el interior de la red cristalina. La disposición de los tetraedros en las tres dimensiones del espacio hace que se formen sistemas de canales o/y cavidades de

dimensiones moleculares. Los diferentes sistemas de canales y cavidades se combinan para dar lugar a las geometrías específicas de cada estructura zeolítica. Esto hace que estos materiales presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa. La estructura del material (y su sistema de poros) es una de las propiedades más importantes de las zeolitas ya que hace que actúen como tamices moleculares, discriminando las moléculas que pueden acceder y pasar por el sistema de poros en función de su tamaño.

La configuración concreta que adoptan los tetraedros TO_4 en una zeolita es específica para cada material, pero en esas configuraciones distintas hay elementos comunes que permiten agrupar las estructuras. Hasta el momento la International Zeolite Association[28] acepta 206 estructuras zeolíticas diferentes.

Normalmente la síntesis de zeolitas se realiza a temperaturas mayores de $100\text{ }^\circ\text{C}$ a partir de geles precursores conteniendo aluminatos y silicatos. En 1974 se propuso el primer esquema del mecanismo de síntesis de zeolitas[29]. En una primera etapa se produce una polimerización que da lugar a cadenas y ciclos a partir de moléculas pequeñas de aluminatos y silicatos. Después se produce la despolimerización del gel por la presencia de iones hidroxilo y por el calentamiento de la mezcla dando lugar a tetraedros TO_4 denominados Unidades de Construcción Primarias. Estas rodean a especies hidratadas dando lugar a las Unidades de Construcción Secundarias que se unen ordenadamente a cationes presentes en el medio para formar pequeños cristales llamados núcleos. Finalmente estos núcleos crecen dando lugar a los cristales grandes de zeolita. Estos pasos se representan en la figura 1.1. Siguiendo estas etapas de reacción los pasos en la síntesis de una zeolita serían la preparación de un gel de síntesis. A continuación una etapa de envejecimiento del gel durante la cual se mezcla el gel a temperatura inferior a la de cristalización. En esta etapa se produce la formación de los núcleos (o prenúcleos, según su estabilidad). Finalmente está la etapa de cristalización a temperaturas elevadas (normalmente se hace esta etapa en un autoclave). En una síntesis hidrotermal los parámetros más importantes son generalmente la temperatura, el pH y la composición del gel de síntesis. Normalmente se expresa la composición del gel de síntesis como:



Donde M y N son cationes metálicos, normalmente alcalinos, R es el agente orgánico director de la estructura, x e y son el doble del inverso de la carga del catión y a , b , c , d y e son los moles presentes por cada mol de SiO_2 .

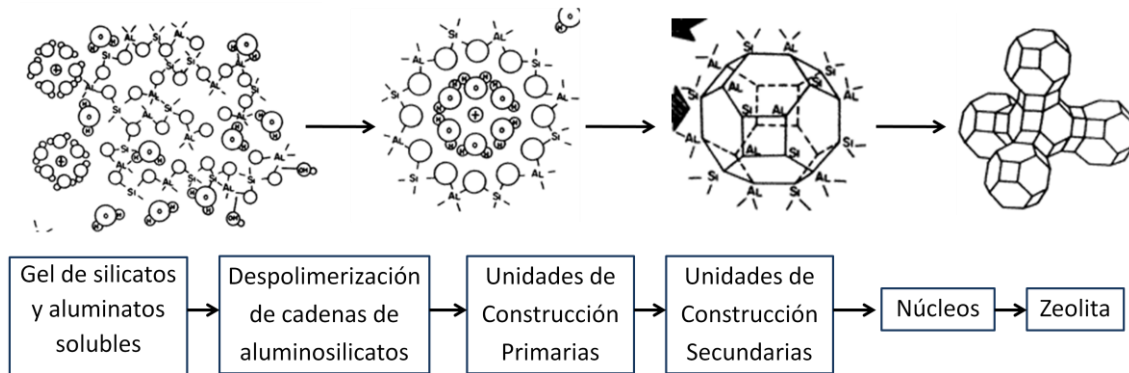


Figura 1.1: Esquema de formación de una zeolita durante una síntesis hidrotérmal adaptado de [29].

Los geles de síntesis suelen tener los siguientes componentes:

- Fuente de silicio: se suelen utilizar silicato de sodio, tetraetilortosilicato (TEOS), sílice coloidal o sílice micronizada.
- Fuente de aluminio: se suelen utilizar sulfato de aluminio, óxido de aluminio, isopropóxido de aluminio y aluminato sódico.
- Agente mineralizante: por lo general se utilizan grupos OH^- aunque también se pueden utilizar F^- . Su misión es favorecer la formación de los enlaces Si-O-Al para que se forme la estructura zeolítica.
- Agente director de la estructura: se suelen usar aminas o sales de amonio cuaternarias para dirigir la formación de la estructura hacia un tipo determinado, actúa a modo de “plantilla” alrededor de la cual cristaliza la zeolita. Las sales más utilizadas son los hidróxidos ya que de esta manera se puede controlar también el pH del gel de síntesis. Durante el proceso de formación de la estructura zeolítica el agente director de la estructura interacciona con los silicatos y aluminatos, formándose los primeros bloques a partir de los que cristaliza la zeolita. Las moléculas orgánicas quedan encapsuladas en las cavidades y canales de la zeolita y las

interacciones zeolita-agente director de estructura mejoran la estabilidad de la estructura.

Las unidades básicas de construcción se utilizan para clasificar las diversas estructuras zeolíticas[30]. Las unidades secundarias de construcción pueden tener diversas geometrías, como por ejemplo, anillos formados por cuatro o seis tetraedros, dobles anillos o incluso estructuras poliédricas. Estas unidades secundarias de construcción se enlazan, como ya hemos visto, para formar finalmente las estructuras zeolíticas. De esta manera se pueden establecer relaciones estructurales entre diferentes zeolitas teniendo en cuenta el número de unidades secundarias de construcción que comparten.

Para describir las cavidades de las zeolitas y las unidades de construcción secundarias se utiliza la siguiente nomenclatura: $[x^y]$, donde x indica el número de lados que tiene el polígono que conforma la estructura e y es el número de polígonos de ese tipo que tiene la unidad. Así, por ejemplo, la zeolita Nu-6(2) tiene dos cavidades: $[5^26^2]$ y $[5^26^28^2]$, la primera cavidad tiene dos pentágonos y dos hexágonos mientras que la segunda cavidad tiene dos pentágonos, dos hexágonos y dos octógonos. Algunas cavidades pequeñas que aparecen frecuentemente en las estructuras zeolíticas se suelen denominar de otra manera; por ejemplo, $[4^6]$ y $[4^66^2]$ se llaman dobles anillos de 4 y dobles anillos de 6, respectivamente. Para describir el sistema de poros de una zeolita muchas veces se hace referencia al número de átomos T que hay en el poro o canal delimitándolo. En función del número de tetraedros TO_4 que compongan los poros, estos se clasifican como pequeños, medio, grande o ultragrandes para anillos de 8, 10, 12 y > 12 miembros T, respectivamente. En una estructura zeolítica también es muy importante si los canales y poros son uni, bi o tridimensionales. Para la descripción de la estructura también es muy importante indicar si el sistema de canales está interconectado o no.

1.1.1 Propiedades de las zeolitas

1.1.1.1 Capacidad de intercambio iónico

Como ya se ha comentado la presencia de Al genera que la estructura zeolítica tenga carga negativa. Para compensar estas cargas hay cationes en el interior del sistema

de poros de la zeolita. Estos cationes pueden intercambiarse por otros que existan en el medio en el que está la zeolita. Esta capacidad de intercambio aumenta con la presencia de aluminio en la zeolita, ya que habrá una carga a compensar por cada átomo de aluminio.

1.1.1.2 Superficie específica y capacidad de adsorción

Las zeolitas poseen una red tridimensional formada por canales y cavidades de dimensiones moleculares. Esto hace que posean una alta superficie específica y capacidad de adsorber diferentes moléculas en su sistema de poros. El tamaño de poro actúa de forma selectiva impidiendo el paso de unas moléculas y permitiendo el de otras. La difusión de determinadas moléculas viene directamente controlada por la composición química y la geometría del sistema de poros.

La relación Si/Al de la zeolita también tiene influencia en la capacidad de adsorción ya que modifica la hidrofiliidad de la zeolita aumentando la hidrofiliidad con el contenido de aluminio. Los grupos Si-OH aumentan también la hidrofiliidad, especialmente en zeolitas puramente silíceas o con elevada relación Si/Al.

1.1.1.3 Propiedades ácidas

La presencia de aluminio en la red cristalino hace que la zeolita tenga propiedades ácidas. Cada aluminio de la estructura puede actuar como un centro ácido, bien de tipo Brönsted o de tipo Lewis. La presencia de aluminio en los tetraedros sustituyendo al silicio genera una carga negativa que si está compensada por un protón, da lugar a un grupo hidroxilo puente Si-OH-Al capaz de ceder el protón y comportarse como ácido Brönsted. Un ácido de Lewis es capaz de captar dos electrones, como por ejemplo, un átomo de aluminio con índice de coordinación tres. La forma de generar centros ácidos en una zeolita depende del tipo de catión que haya en la estructura de la zeolita para compensar las cargas negativas generadas por el aluminio. Si el catión es orgánico, calcinando la zeolita se generan los centros ácidos. Al destruirse las moléculas orgánicas se generan protones que se quedan dentro de la estructura para compensar las cargas. Si los cationes son alcalinos, estos se intercambian por cationes NH_4^+ y se calcina posteriormente para liberar NH_3 y dejar la zeolita en su forma protonada.

1.2 Materiales laminares

Los materiales laminares presentan una relación longitud-espesor muy elevada. Las láminas tienen interacciones débiles entre ellas y están unidas entre sí mediante moléculas huésped e interacciones débiles tipo Van der Waals o puentes de hidrógeno. El espacio entre láminas se llama espacio interlaminar o basal. En este espacio interlaminar se sitúan los cationes de compensación o moléculas orgánicas huésped. Existen varios tipos de materiales laminares, en relación con esta tesis se destacan arcillas, silicatos y zeolitas.

1.2.1 Ejemplos de materiales laminares

1.2.1.1 Arcillas

Las arcillas químicamente son silicatos de aluminio o magnesio hidratados, también pueden tener en su composición otros elementos como hierro, calcio, sodio o potasio conservando su estructura laminar. La estructura de las arcillas consiste en láminas individuales unidas entre sí, cada lámina está formada por capas de tetraedros de SiO_4 u octaedros de $\text{AlO}_6/\text{MgO}_6$.

Dentro de las arcillas existen tres grupos: kaolinita, esmectita e illita. Esta clasificación es en función de las diferentes uniones entre capas tetraédricas y octaédricas que hay en las láminas. Por ejemplo, las arcillas del grupo de las esmectitas son las más conocidas y presentan una lámina de tipo 2:1, formada por dos capas tetraédricas y una central octaédrica. Las capas se unen a través de átomos de oxígeno comunes a ambas.

Las arcillas presentan problemas para su uso como catalizadores en reacciones con moléculas muy voluminosas. Esto se puede solucionar debido a la facilidad que tienen para hincharse por intercalación de ciertas especies. El hinchamiento es la antesala de la obtención de materiales pilareados con una mayor separación entre láminas. Este proceso de pilareado consiste en un intercambio iónico en el que los cationes interlaminares se intercambian por otros cationes de volumen elevado que mantienen separadas las láminas de manera permanente a modo de pilares. Estos pilares poseen grupos funcionales que proporcionan a las arcillas propiedades catalíticas adicionales a las que muestran antes del proceso de pilareado[31]. Tras el proceso de pilareado es

posible obtener arcillas con un espaciado interlaminar entre 1,8 y 2,8 nm con superficies específicas comprendidas entre 200 y 500 m²/g[32]. Estos materiales tienen una elevada estabilidad térmica y muestran acidez Brönsted y Lewis.

1.2.1.2 Silicatos laminares

Los ácidos silícicos laminares poseen una estructura formada por capas de tetraedros de óxido de silicio condensadas unas sobre otras, sin presentar capas octaédricas como ocurre en las arcillas. Existe una gran cantidad de ácidos silícicos laminares[33] aunque solo se han estudiado en profundidad la makatita, kanemita, illerita, magadiita y la kenyaita[34-36].

Los silicatos laminares pueden hincharse y pilarse posteriormente de forma análoga al resto de los materiales laminares obteniéndose materiales de elevada accesibilidad y altamente uniformes[37]. Estos materiales tienen poros entre 2,1 y 3,6 nm y muestran áreas superficiales de hasta 1150 m²/g[38].

1.2.1.2.1 Titanosilicatos laminares OPT

Los titanosilicatos microporosos tipo OPT (“octahedral-pentahedral-tetrahedral”)[39] poseen una estructura cristalina constituida por unidades tetraédricas de SiO₄ y poliedros TiO_n [n= 5, 6]. Dentro de esta familia se han descubierto e investigado en los últimos años, JDF-L1 y AM-4. Estos materiales se pueden hinchar y deslaminar[19, 40] mediante reacción con aminas cuaternarias y posterior extracción. Una vez deslaminados el titanio queda accesible en la superficie haciendo estos materiales interesantes para aplicaciones catalíticas. La fórmula química del titanosilicato AM-4 es Na₃(Na,H)Ti₂O₂(Si₂O₆)₂·2H₂O. Está compuesto por octaedros TiO₆ y tetraedros SiO₄ formando láminas compuestas por tres tetraedros y dos octaedros[41] teniendo en el espacio interlaminar cationes de Na⁺ para estabilizar la carga. Las principales características del titanosilicato JDF-L1 son que el titanio presenta coordinación cinco y microporos de 3 Å de diámetro. Este titanosilicato se describe ampliamente en el capítulo 3. A estos dos materiales cabe añadir el menos estudiado jonesita[42], cuya síntesis todavía no se ha reportado.

1.2.1.3 Zeolitas laminares

Hasta el momento no se han descrito muchos materiales zeolíticos laminares, los más estudiados son MCM-22P[43], Nu-6(1)[44] y PREFER[13] que dan lugar a las zeolitas tridimensionales MCM-22[45], Nu-6(2)[14] y ferrierita[46], respectivamente. Es interesante decir que la zeolita tipo MFI puede, mediante el uso de ciertas moléculas orgánicas, prepararse en forma de nanoláminas. Estas nanoláminas han servido para preparar membranas de zeolita sin la necesidad de la síntesis hidrotermal usual sobre el soporte[47]. Otro material que entraría en esta categoría es el AMH-3, silicato laminar poroso de estroncio y sodio que se ha usado para preparar membranas mixtas para la separación de gases[7]

1.2.1.3.1 MCM-22P

El material MCM-22P está formado por láminas de 2,5 nm de espesor denominadas tipo MWW que contienen en su interior un canal sinusoidal delimitado por anillos de 10 miembros. Entre las capas está situado el agente director de la estructura, que también se encuentra dentro de los poros de 10 miembros.

Del hinchamiento y deslaminado de este material se obtiene la zeolita ITQ-2. Esta zeolita está formada por las láminas MWW, que dan lugar a un material con una elevada superficie externa ($>700 \text{ m}^2/\text{g}$)[48]. Las láminas están constituidas por una distribución hexagonal de cavidades que se encuentran en ambos lados de las láminas. Estas cavidades están delimitadas por anillos de 12 miembros y se encuentran conectadas con las copas de la otra cara de la lámina a través de un doble anillo de 6 miembros que las une por su base (figura 1.2). Además, un sistema de canales sinusoidales de 10 miembros (el mismo sistema de canales ya mencionada en el material MCM-22P) discurre alrededor de las copas por el interior de las láminas MWW[9]. Este material se ha utilizado para inmovilizar en su superficie diferentes especies catalíticas[49-55].

Calcinando este material se eliminan las moléculas del agente director de estructura y se produce una condensación de los grupos silanoles de la superficie obteniéndose la estructura tridimensional MCM-22[45]. Este material tiene un segundo

sistema de poros constituido por cavidades delimitadas por anillos de 12 miembros, correspondientes a las cavidad ya mencionadas en la superficie de las láminas MWW.

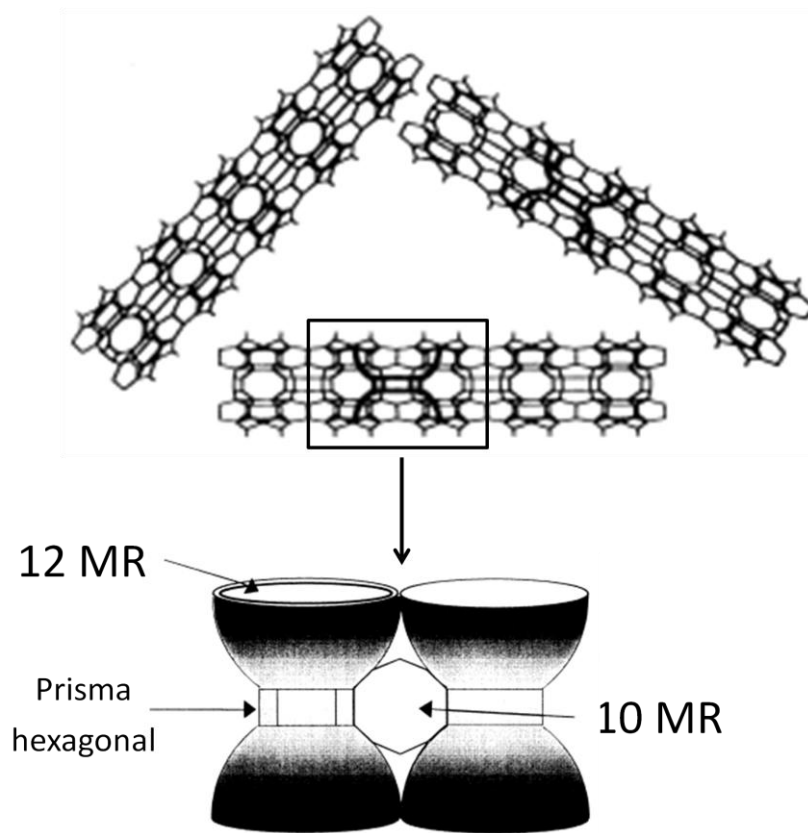


Figura 1.2: Estructura de las láminas de ITQ-2. Imagen adaptada de [48]

1.2.1.3.2 Nu-6(1)

La zeolita Nu-6(1) está formada por láminas de pentasilos con moléculas de 4,4'-bipiridina entre ellas [14]. En este caso, a diferencia de la zeolita laminar MCM22-P, el agente director de estructura se encuentra únicamente entre las láminas. La 4,4'-bipiridina forma puentes de hidrógeno con los grupos OH de los tetraedros $[\text{SiO}_3\text{OH}]$. Este material laminar se puede sintetizar con aluminio en su estructura y de hecho en el capítulo 5 se describe esta zeolita más ampliamente y se estudia la influencia del aluminio en la red cristalina así como sus posiciones más probables. Cuando se calcina esta estructura se obtiene la zeolita Nu-6(2). Se produce una transformación topotáctica, es decir, una condensación de los grupos silanoles análoga a la producida en la zeolita MCM-22 y se forma la estructura tridimensional. Como consecuencia de esta transformación topotáctica se forman dos canales de 8 miembros. Estos canales son cristalográficamente diferentes según el ordenamiento de

las bupiridinas en la zeolita Nu-6(1). Tanto la zeolita Nu-6(2) como el material laminar Nu-6(1) tienen aplicaciones para la preparación de catalizadores por intercambio iónico o impregnación para reacciones con hidrocarburos. Estos catalizadores se pueden emplear en diferentes procesos como desparafinado, desproporcionado e isomerización catalítica de alquenos y alquilbencenos. La zeolita Nu-6(2) en particular muestra alta actividad catalítica en la isomerización de xilenos[44] y se ha estudiado como alternativa al HCl en la producción de poliuretanos[56] y en la deshidratación en fase líquida del monosacárido xilosa a furfural[57]. La zeolita laminar Nu-6(1) se puede hinchar con cationes surfactantes cetiltrimetilamonio (CTA⁺) o deciltrimetilamonio (DTA⁺). Tratándolo posteriormente con ultrasonidos se deslaminan el material y se obtiene la zeolita ITQ-18[12]. Esta zeolita consiste de láminas individuales de Nu-6(1) formadas por pentasilos con anillos de cinco miembros. Este material se ha utilizado para preparar membranas mixtas para separar la mezcla H₂/CH₄[58]. Debido a que es laminar presenta una alta área superficial (588 m²/g) estando los centros ácidos en la superficie del material[12]. Esta zeolita se ha utilizado como soporte de Co para el reformado de bioetanol[59]. Es posible sintetizar Nu-6(1) con vanadio en sus estructura y deslaminarla posteriormente[60]. La zeolita Nu-6(1) se puede pilarear para dar el material MCM-39[61]. La zeolita EU-19 tiene una estructura laminar bastante parecida a la de la zeolita Nu-6(1)[62, 63]; dos parámetros de celda (*b* y *c*, relacionados con las dimensiones de las láminas) son iguales y el tercero es diferente debido a que el agente director de estructura de la EU-19 tiene un tamaño mayor y las láminas se ordenan de manera diferente.

1.2.1.3.3 PREFER

Otro material laminar ampliamente estudiado es la zeolita PREFER[46]. Este material puede hincharse con CTA⁺ y deslaminarse mediante ultrasonidos para obtener la zeolita laminar ITQ-6[11]. Esta, al igual que la ITQ-2, se puede utilizar como soporte para catalizadores[53, 64, 65] para diferentes reacciones como la de Fischer-Tropsch. También se puede hinchar y pilarear la zeolita PREFER para obtener la zeolita ITQ-36[66]. Así como al calcinar la zeolita laminar Nu-6(1) se obtiene la estructura tridimensional Nu-6(2), al calcinar PREFER se obtiene la ferrierita. La estructura de la ferrierita fue determinada por Vaughan[67] a partir de una muestra mineral. Morris et al.[68] y Lewis et al.[69] determinaron la estructura de la ferrierita con un alto

contenido de silicio. Este material está compuesto de anillos de cinco miembros. Cuatro de estos anillos forman unidades poliédricas [5⁴] con las que se forma la estructura tridimensional. Esta zeolita tiene dos tipos de canales conectados perpendicularmente. Los canales principales son de 10 miembros estando orientados a lo largo de la dirección [001] (figura 1.3^a), mientras que el resto de los canales son de 8 miembros y están a lo largo de la dirección [010] (figura 1.3^a).

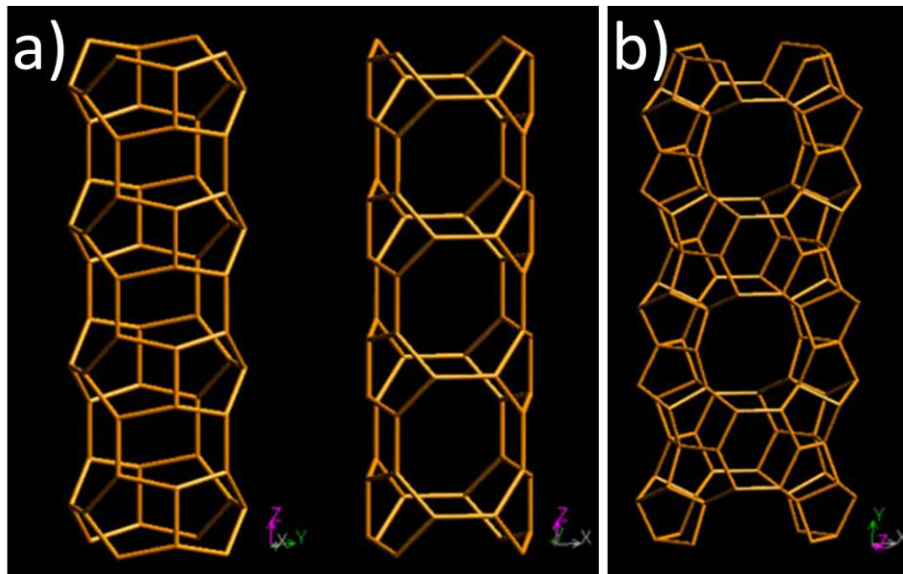


Figura 1.3: Ferrierita a) vistas perpendiculares a la dirección [001] b) vista en la dirección [001][28].

1.2.2 Proceso de deslaminación

Como ya se ha visto (MCM-22P, Nu-6(1) y PREFER), los materiales laminares pueden tratarse de diferentes maneras para dar una gran variedad de materiales. Se pueden calcinar, condensando las láminas para obtener una estructura tridimensional. Otra posibilidad es el hinchamiento y pilareado para dar un material que muestra un mayor espaciado interlaminar. Esto significa una mayor accesibilidad a la superficie de las láminas y al sistema de poros de las láminas. La figura 1.4 muestra las diferentes posibilidades que existen para modificar un material laminar.

El proceso de deslaminación de los materiales laminares consiste en dos pasos, hinchamiento del material laminar y posterior deslaminación del material hinchado para generar las láminas individuales. El proceso de hinchamiento se realiza con cationes surfactantes voluminosos, normalmente aminos o sales de amonio cuaternarias.

Mediante un proceso de intercambio iónico los cationes voluminosos se intercalan entre las láminas sustituyendo a los cationes originales. Esto provoca un aumento en el espaciado interlaminar que puede ser monitorizado mediante difracción de rayos X.

El proceso de deslaminación o exfoliación consiste en eliminar las moléculas entre las diferentes láminas. Esto se puede hacer mediante ultrasonidos, extracción química o calcinación. Al eliminar los cationes de surfactante se obtiene un material con los poros accesibles y que muestra un área superficial varias veces mayor que el material laminar.

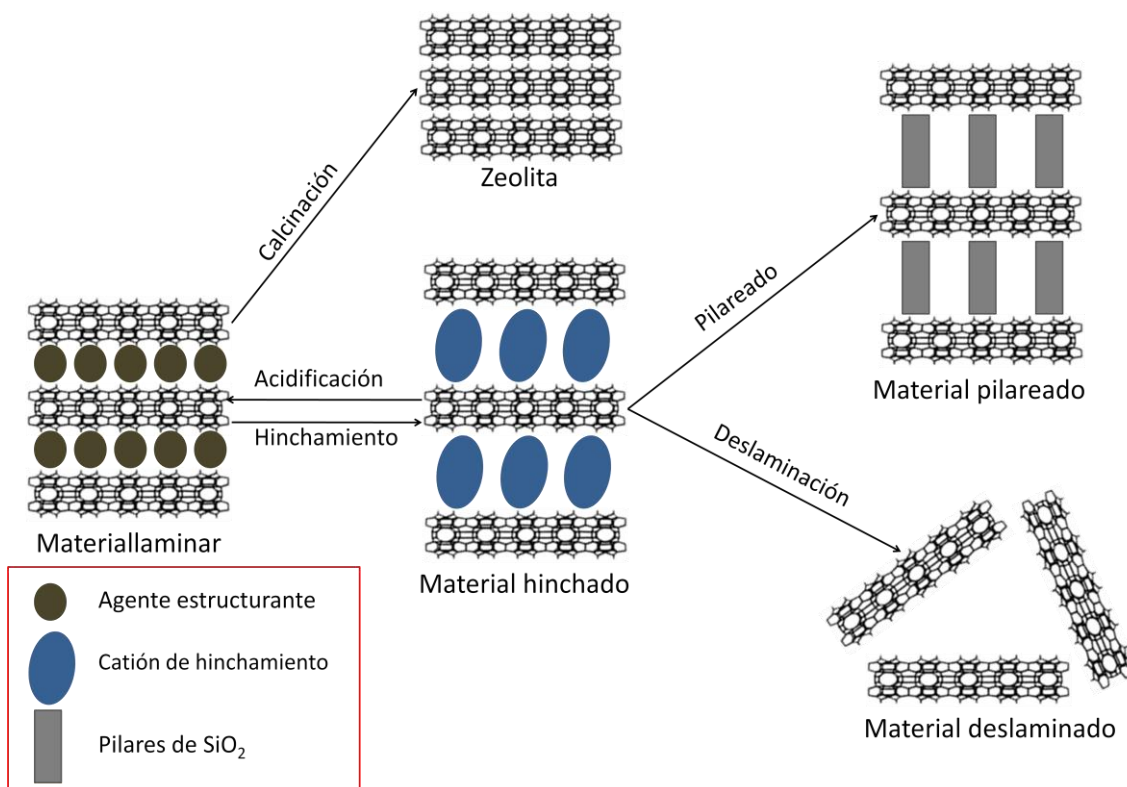


Figura 1.4: Esquema de modificaciones y diferentes materiales obtenidos a partir de un material poroso laminar.

1.3 Materiales mesoporosos

Un material mesoporoso según la clasificación de la I.U.P.A.C.[70] es aquel que tiene poros entre 2 y 50 nm. Durante mucho tiempo se buscó un material que tuviese un sistema de poros ordenado como los de las zeolitas pero con mesoporos en vez de microporos. A principio de la década de 1990 se encontraron varios materiales que amplían estas expectativas, principalmente la denominada familia M41S[71]. Los principales materiales de esta familia son MCM-41, MCM-48 y MCM-50.El MCM-41

tiene un sistema de poros hexagonales y unidimensional, el MCM-48 tiene una estructura cúbica con un sistema tridimensional de poros y el MCM-50 es un material laminar. En la figura 1.5 se muestran las estructuras de los tres materiales. Otro material mesoporoso ampliamente estudiado es el SBA-15[72, 73], este material se ha empleado entre otros usos para capturar CO₂[74-76].

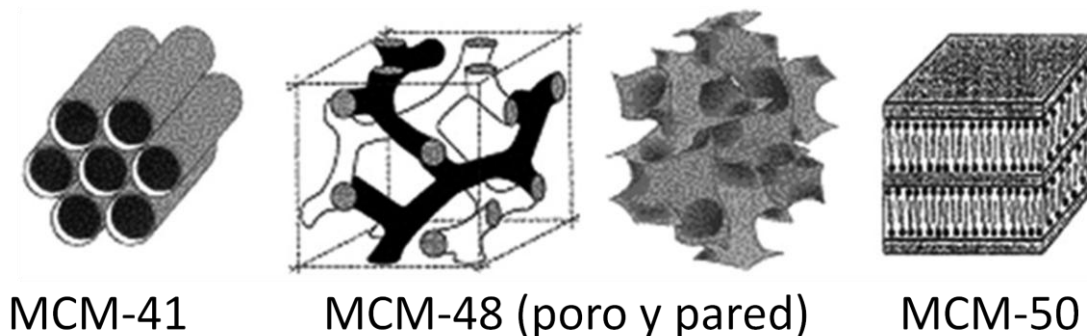


Figura 1.5: Detalles de los materiales mesoporosos MCM-41, MCM-48 y MCM-50[77].

La síntesis de estos materiales se hace básicamente con cuatro componentes: un agente director de la estructura, normalmente un surfactante en forma de amina cuaternaria; una fuente de silicio, que suele ser TEOS, Ludox, aerogel de sílice o silicato de sodio; un disolvente, normalmente agua y un catalizador ácido o básico. El agente director de estructura tiene un papel muy importante en la síntesis. Al ser un surfactante baja la tensión superficial del medio en el que se disuelva, esto se produce porque tiene una parte hidrofílica y otra hidrofóbica. Cuando el surfactante supera la concentración micelar crítica se forman micelas de surfactante estando la parte hidrofílica en contacto con el disolvente polar y la parte hidrofóbica en el interior de la micela. La micela puede tener forma esférica, cilíndrica o laminar (figura 1.6) manteniéndose la estructura por enlaces no covalentes tipo puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals. La forma de las micelas depende de la concentración, siendo esta un parámetro fundamental para la estructura del material obtenido. Se ha comprobado que la relación Si/surfactante del gel de síntesis tiene una fuerte influencia en la estructura obtenida[78].

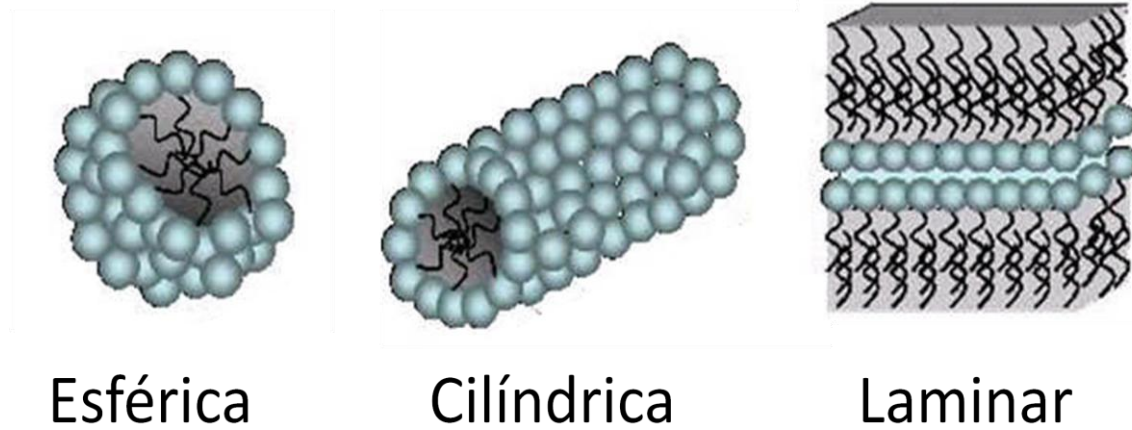


Figura 1.6: Diferentes tipos de estructura micelar[79].

1.3.1 MCM-41

Este material es el más estudiado de toda la familia y el que se ha utilizado en el desarrollo de esta tesis. Tiene un sistema de poros hexagonal siendo el tamaño de poro unos 2,5 nm, si bien las condiciones de síntesis pueden variarse para obtener poros de hasta 5 nm. La síntesis se realiza normalmente con CTABr como surfactante y TEOS como fuente de silicio. Se han propuesto varios mecanismos para la formación de este material[80]. En un mecanismo[81] la fuente de silicio se deposita sobre las micelas cilíndricas, posteriormente estas micelas recubiertas se agrupan para formar la estructura final del MCM-41. En otro mecanismo propuesto[82] las micelas tienen forma laminar debido a la presencia de oligómeros de silicio y su alta densidad de carga. Posteriormente se produce la polimerización del silicato, disminuye la densidad de carga y se crea una interfase micela-silicato, que provoca una transformación de la fase laminar a la fase hexagonal. Este material se describe más ampliamente en el capítulo 4.

1.4 Membranas mixtas

1.4.1 Definición de membrana

Una membrana es un material que separa dos zonas diferentes permitiendo selectivamente el paso de uno o más componentes. Las moléculas pasan a través de la membrana debido a una fuerza impulsora[83-85]. La corriente de salida que no ha permeado a través de la membrana se denomina retenido, mientras que la corriente de salida que ha atravesado la membrana se llama permeado. En la figura 1.7 se puede observar el funcionamiento de una membrana.

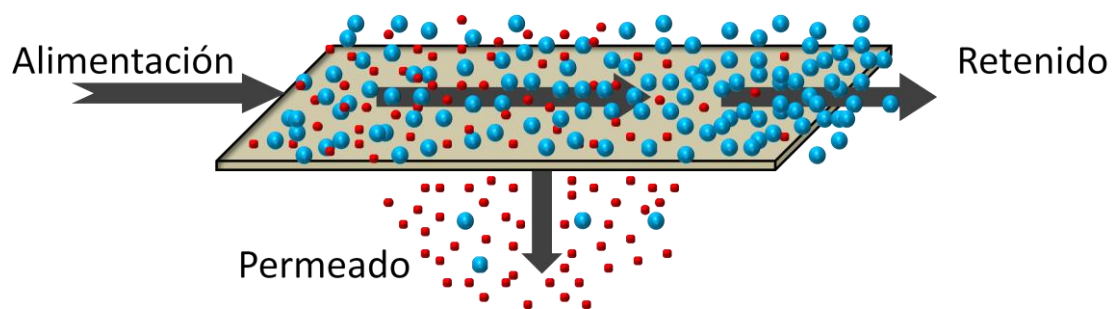


Figura 1.7: Esquema funcional de una membrana.

Las membranas se suelen clasificar en función de su naturaleza o de su estructura (figura 1.8). Según su naturaleza pueden ser naturales o artificiales, dentro de este último grupo están las fabricadas por el hombre que pueden ser poliméricas, inorgánicas, líquidas y compuestas. Según su estructura las membranas se dividen en porosas y densas. Dentro de las membranas porosas pueden ser microporosas, mesoporosas o macroporosas según el tamaño de poro. Según la estructura a nivel microscópico pueden ser simétricas o asimétricas. Dependiendo de su estructura macroscópica pueden ser laminares, tubulares o fibras huecas; en esta tesis se ha trabajado y desarrollado membranas híbridas compuestas de un polímero denso y un material inorgánico poroso con estructura macroscópica laminar.

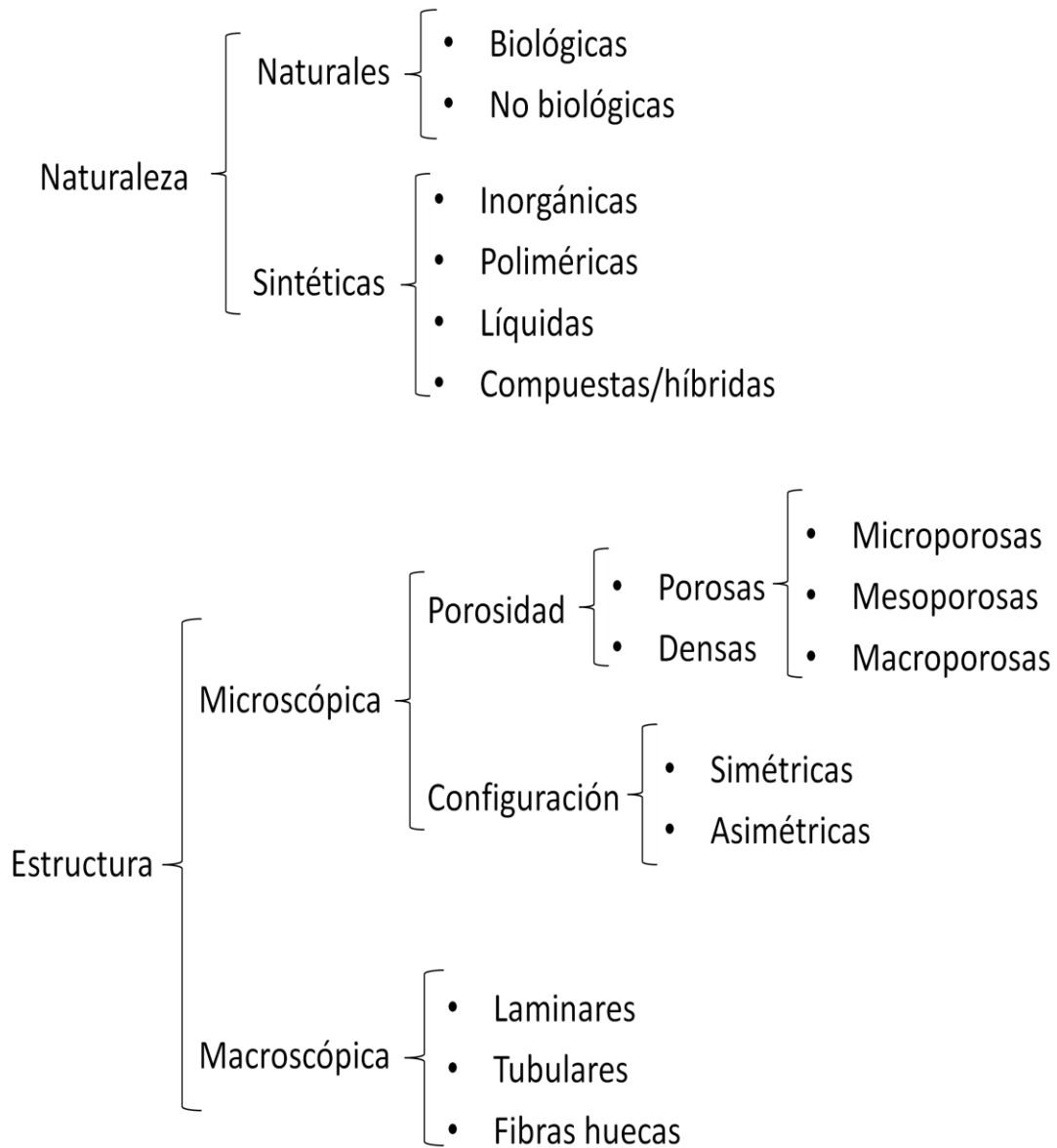


Figura 1.8: Clasificación de las membranas según su naturaleza y estructura.

1.4.2 Mecanismos de transferencia de materia en membranas

La manera en que se produzca la transferencia de materia en una membrana es una de sus características más importantes. Estos mecanismos de transferencia de materia están influenciados por las condiciones de presión y temperatura de trabajo, así como por la porosidad de la membrana y la naturaleza de las moléculas a pasar a través de la membrana.

En la figura 1.9 se pueden observar los diferentes mecanismos por los que una molécula puede difundir a través de una membrana[86-88]. Estos mecanismos son:

- Disolución-difusión. Las moléculas se disuelven en la superficie del polímero difundiendo posteriormente hasta la superficie del permeado donde se desorben. En ciertas membranas metálicas como las de paladio permeando hidrógeno el gas se disocia atómicamente y disuelve en la matriz metálica para poder difundir. De forma similar ocurre con la difusión de oxígeno en membranas de plata.
- Intercambio iónico. La membrana es permeable únicamente a iones (como a protones en el caso de membranas para pilas de combustible).
- Tamizado molecular. Solo las moléculas con un diámetro cinético menor que el tamaño de poro pueden permear a través de la membrana. El tamaño de poro discrimina únicamente por razones de tamaño.
- Difusión superficial. Las moléculas son capaces de adsorberse en las paredes de los poros del material produciéndose la difusión a través de los centros de adsorción. La selectividad de estos materiales se debe a una mayor adsorción por parte de una especie. En ocasiones las moléculas de las especies adsorbidas pueden bloquear los poros impidiendo el paso de otras moléculas.
- Condensación capilar. Las moléculas condensan en el interior de los poros impidiendo el paso de otras.
- Difusión Knudsen. El tamaño de poro está en el mismo orden de magnitud que los diámetros cinéticos de las moléculas. La separación viene dada por la raíz cuadrada del cociente de los pesos moleculares. La selectividad obtenida por este tipo de difusión es generalmente pequeña.
- Flujo viscoso. El tamaño de poro es bastante mayor que el diámetro cinético y los choques con la pared del poro son despreciables pudiendo permear ambas moléculas libremente.

En las membranas desarrolladas en esta tesis los mecanismos de difusión predominantes fueron tamizado molecular y difusión Knudsen para los materiales inorgánicos y huecos/defectos en las membranas y el mecanismo de disolución-difusión para los polímeros.

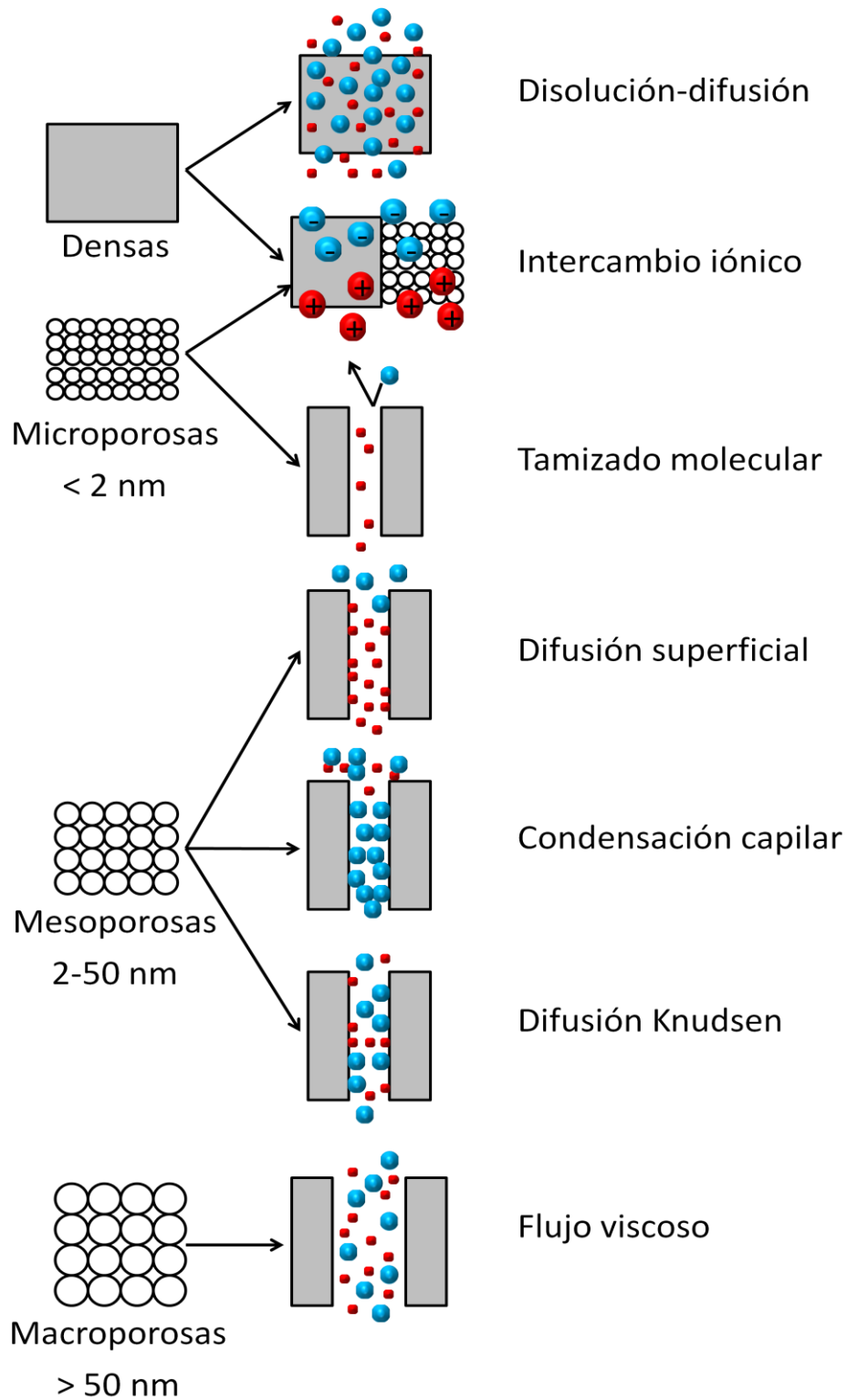


Figura 1.9: Diferentes mecanismos de difusión a través de una membrana.

1.4.3 Aplicaciones de las membranas

Las aplicaciones de las membranas se pueden clasificar en separación de gases, pervaporación, diálisis, electrodiálisis, electrofiltración, ósmosis inversa, ultrafiltración, nanofiltración, microfiltración, destilación con membranas, membranas líquidas y transporte facilitado. Las membranas comercialmente se utilizan principalmente en procesos de filtración, ósmosis inversa y hemodiálisis. Los procesos de separación de gases o de pervaporación aún presentan problemas de integración en plantas industriales aunque se están realizando esfuerzos por conseguir hacerlos rentables. La investigación en estas dos técnicas también ha crecido en los últimos años como refleja la cantidad de artículos publicados sobre estos temas (figura 1.10) desde el año 1988[88].

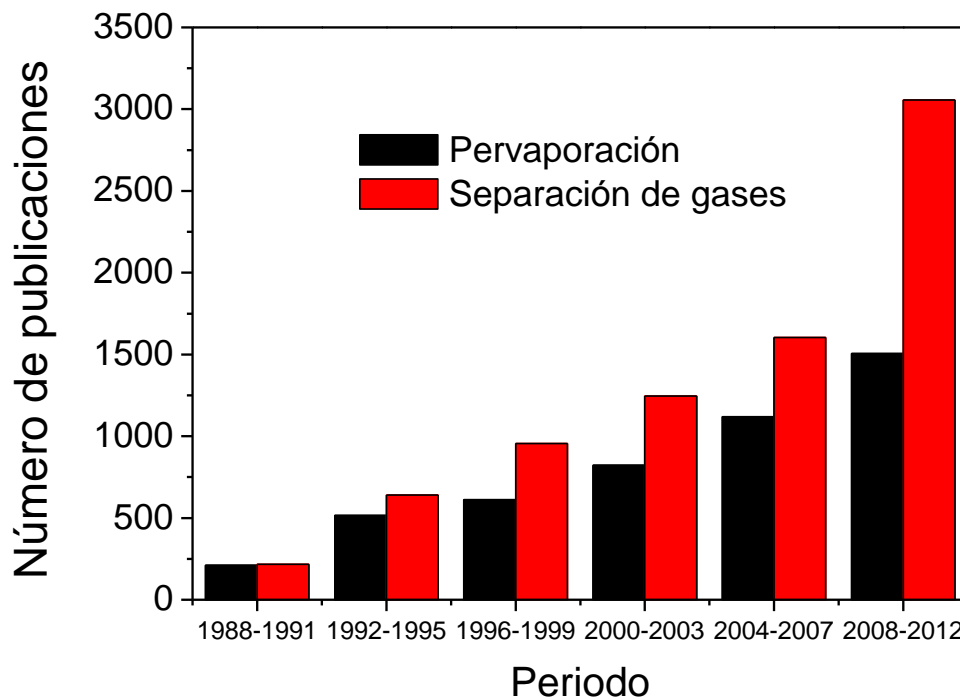


Figura 1.10: Estado de la investigación en pervaporación y separación de gases. Búsqueda bibliográfica realizada con *Web of Knowledge*. Parámetros de búsqueda: “Gas separation” y “pervaporation”. Búsqueda realizada 15-11-2012.

La clasificación de una membrana según su aplicación viene definida por la fuerza impulsora de la separación. Las posibles fuerzas impulsoras son gradiente de concentraciones, de presiones o de potencial químico. Esto, junto con el diámetro cinético de las moléculas de las especies a separar, define sus posibles aplicaciones. En

la tabla 1.1 se muestran diferentes procesos de separación así como las fuerzas impulsoras y aplicaciones.

Tabla 1.1: Principales aplicaciones de las membranas [88].

Proceso de separación	Fuerza impulsora	Tamaño crítico de separación	Principal aplicación
Separación de gases	Presión	< 1 nm	Separación de gases
Pervaporación	Concentración	< 1 nm	Separación de volátiles
	Temperatura		
Diálisis	Concentración	< 2 nm	Separación de micro-solutos y sales de soluciones macromoleculares
Electrodiálisis	Potencial eléctrico	< 2 nm	Separación de iones del agua y solutos no iónicos
Electrofiltración	Potencial eléctrico	< 1 nm	Separación de especies iónicas
Ósmosis inversa	Presión (10-100 bar)	< 2 nm	Desalinización de agua de mar
	Concentración		
Nanofiltración	Presión (10-60 bar)	1-5 nm	Separación de compuestos orgánicos pequeños e iones multivalentes
Ultrafiltración	Presión (2-10 bar)	5-100 nm	Separación de soluciones macromoleculares
Microfiltración	Presión (< 2 bar)	0,1-10 µm	Clarificación y esterilización de soluciones
Destilación con membranas	Temperatura	10-100 nm	Separación de H ₂ O de solutos no volátiles
Membranas líquidas	Concentración	10-100 nm	Separación de iones y solutos de soluciones acuosas
	pH		

1.4.4 Membranas para separación de gases

Las principales ventajas del uso de membranas en separación de gases son el ahorro energético frente a otros procesos como la destilación y la ausencia de elementos móviles que hacen que el equipo sea más compacto y resistente[89-94]. A pesar de los problemas (baja capacidad de producción) para la aplicación industrial de las membranas, su uso ha ido en aumento en los últimos años, sobretodo en procesos a pequeña escala.

Para la aplicación de separación de gases se suelen utilizar membranas inorgánicas microporosas o membranas poliméricas densas siendo las membranas poliméricas las más usadas. Para aplicaciones de separación de hidrógeno también se utilizan membranas metálicas de paladio. El mecanismo de transporte a través de las membranas poliméricas densas es el de disolución-difusión. Este mecanismo está condicionado por la naturaleza del polímero, la de las moléculas a permear y de las posibles interacciones entre uno y otras. Los dos parámetros más importantes de este mecanismo de transferencia son la solubilidad y la difusividad. La solubilidad es la capacidad de las moléculas de disolverse en el polímero[95] y la difusividad es la velocidad a la que difunden las moléculas disueltas en el polímero. Para una membrana polimérica densa la permeabilidad de un gas i (P_i) viene definida por:

$$P_i = D_i \cdot S_i$$

Donde D_i y S_i son el coeficiente de difusividad y el coeficiente de solubilidad del gas, respectivamente[96]. La permeabilidad de una membrana se suele expresar en Barrer, que equivale a

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

El concepto de permeabilidad se ha extendido a membranas mixtas e inorgánicas. Otra propiedad muy importante es la selectividad, siendo esta la capacidad de separar una especie de otra. Entre dos moléculas A y B, matemáticamente se calcula como el cociente de las permeabilidades.

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

Para las aplicaciones industriales y comerciales se necesitan altas permeabilidades y altas selectividades. Una alta permeabilidad permite aumentar la producción o disminuir el área de membrana necesaria, mientras que una alta selectividad significa una mayor concentración del gas deseado en la corriente de permeado.

1.4.4.1 Límite de Robeson

En 1991 Robeson representó gráficamente la selectividad frente a la permeabilidad de diferentes polímeros publicados y para las principales mezclas de gases para aplicaciones industriales. Obtuvo que existe un compromiso entre permeabilidad y selectividad denominándose el límite superior límite de Robeson[97] (“Prior upper bound” en la figura 1.11 para la mezcla H_2/CH_4). En 2008 este mismo autor actualizó las gráficas con nuevos polímeros desarrollados desde la publicación del primer límite, comprobándose que los límites se habían movido en todos los casos a mayores permeabilidades y selectividades debido al avance en la investigación en polímeros[98] (“present upper bound” en la figura 1.11 para la mezcla H_2/CH_4).

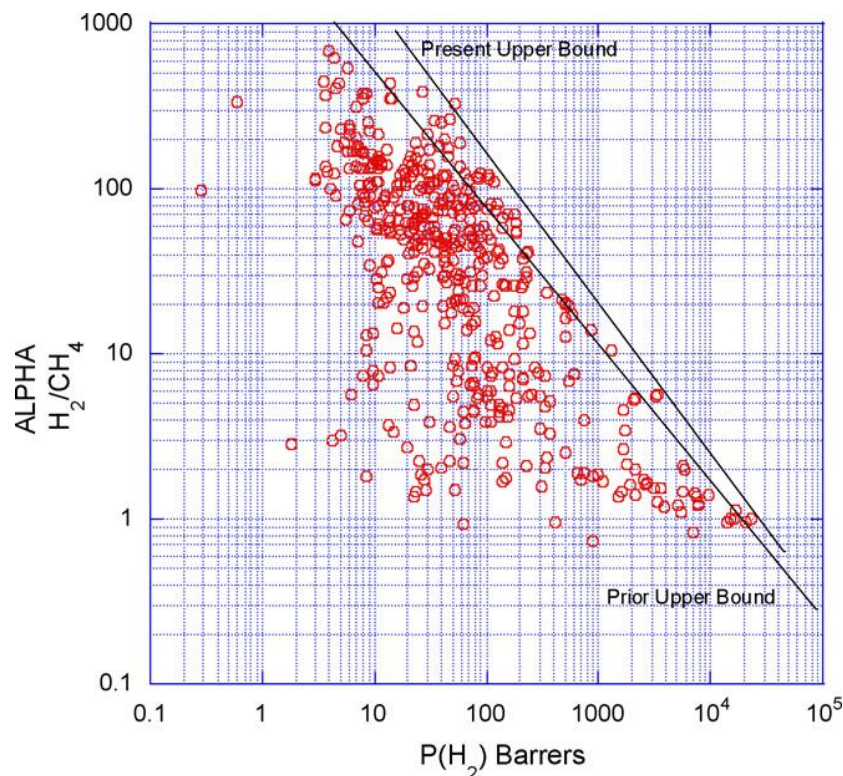


Figura 1.11: Límite de Robeson de los años 1991 y 2008 [98] para la mezcla H_2/CH_4 .

1.4.4.2 Aplicaciones de membranas para separación de gases.

Las membranas poliméricas tienen muchas aplicaciones comerciales debido a su bajo coste, facilidad de procesado, buenas propiedades mecánicas y su buena reproducibilidad. También por lo general presentan altas permeabilidades aunque selectividades menores que las membranas inorgánicas. Entre sus inconvenientes están una baja estabilidad térmica y su limitada resistencia a condiciones químicas adversas. No obstante, la estabilidad térmica se ha mejorado sustancialmente con el desarrollo de polímeros termoestables como las copoliimidias[99-102]. Las membranas inorgánicas, al contrario que las poliméricas, tienen una elevada estabilidad térmica y resistencia química.

Las membranas poliméricas se suelen utilizar en forma de membranas asimétricas de fibra hueca para aumentar el área y de esta forma la producción. Estas membranas consisten de un soporte poroso cilíndrico muy permeable y una delgada capa de polímero denso depositada sobre la superficie del soporte[103]. Esta capa de polímero es la fase selectiva de la fibra hueca. Cientos de estas fibras huecas se empaquetan en un módulo multitubular con lo que se consiguen altos flujos de permeado. La figura 1.12 muestra un soporte tubular, un grupo de fibras huecas y un módulo con las fibras huecas ya empaquetadas.



Figura 1.12: a) Sección transversal de una fibra hueca. b) haz de fibras huecas. c) módulo con las fibras huecas empaquetadas.

Las membranas tienen aplicación comercial para una gran variedad de mezclas gaseosas siendo las más importantes la purificación de gas natural y la de hidrógeno. En la tabla 1.2 se muestran algunas mezclas gaseosas y sus aplicaciones.

Tabla 1.2: Mezclas de gases separadas con membranas[91, 93, 104].

Mezcla de gases	Aplicación
O ₂ /N ₂	Enriquecimiento de oxígeno, generación de gas inerte
H ₂ /hidrocarburos	Recuperación de hidrógeno de procesos de refinado
H ₂ /N ₂	Gas de purga del amoniaco
H ₂ /CO	Ajuste de la relación del gas de síntesis
CO ₂ /hidrocarburos	Eliminación de CO ₂ del gas natural
H ₂ O/hidrocarburos	Deshidratación de gases ácidos
H ₂ S/hidrocarburos	Tratamiento de gas natural con H ₂ S
He/hidrocarburos	Separación de helio
He/N ₂	Recuperación de helio
Hidrocarburos/aire	Recuperación de hidrocarburos, control de la contaminación
H ₂ O/aire	Deshumidificación de aire

1.4.5 Membranas mixtas

Las membranas mixtas son un híbrido entre las membranas poliméricas e inorgánicas[105]. Consisten en una fase continua, normalmente polimérica, en la que

está dispersa otra fase, normalmente inorgánica. Ciertos materiales, como sólidos carbonosos porosos, zeolitas, zeotipos, titanosilicatos u organometálicos, pueden ofrecer una mejora en las propiedades de los polímeros de resistencia térmica o química o en las propiedades de separación de sobrepasan incluso el límite de Robeson para membranas poliméricas[21, 106]. De esta manera se intenta conseguir lo mejor de ambos tipos de membranas. Se intenta conservar la fácil procesabilidad y bajo coste de los polímeros añadiéndoles ventajas de las membranas inorgánicas. La idea de las membranas mixtas surgió a principio de la década de los 90[106-108] a partir de los estudios previos realizados por Paul y Kemp[109]. Actualmente se continúa investigando ampliamente en las membranas mixtas[6, 103, 110-112], de hecho, en la figura 1.13 se puede observar como el número de publicaciones relacionadas con la separación de gases con membranas mixtas ha aumentado exponencialmente en los últimos años.

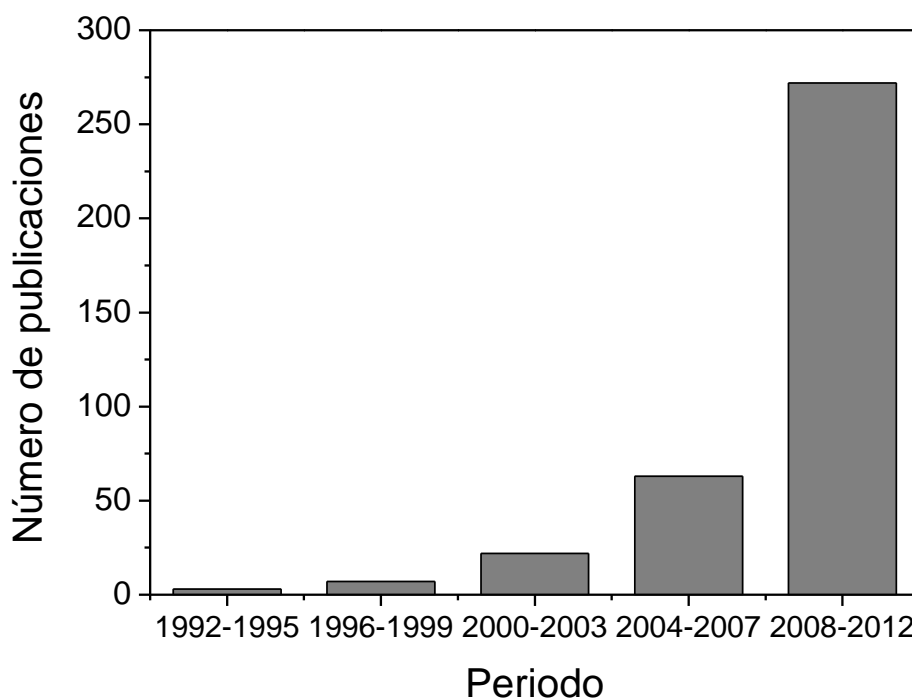


Figura 1.13: Estado de la investigación de membranas mixtas para separación de gases.

Resultados de búsqueda bibliográfica en *Web of Knowledge* en el periodo 1992-2012. Parámetros de búsqueda: “gas separation” and “mixed matrix membranes”. Búsqueda realizada 15-11-2012.

Las propiedades de permeación de la fase polimérica vienen dadas por la rigidez de la cadena polimérica y del volumen libre. El volumen libre son los huecos que existen entre las cadenas de polímero. El volumen libre puede incrementarse añadiendo grupos voluminosos a la cadena polimérica. La rigidez de las cadenas poliméricas

incrementa la selectividad del polímero ya que las moléculas tienen que deformar ligeramente las cadenas poliméricas para poder permear. Si las cadenas son más rígidas seleccionan el tamaño de las moléculas que pueden permear a través de la membrana.

El aumento de selectividad debido al material inorgánico puede tener dos causas. Una es que el material inorgánico muestre efecto tamiz dejando pasar sólo unas moléculas determinadas e impidiendo el paso a moléculas más grandes. Otra causa es que una de las especies se adsorba preferencialmente en el material inorgánico permeando más rápidamente a través de sus poros.

Para las propiedades de permeación de una membrana mixta hay que tener en cuenta las propiedades individuales del polímero y del material poroso. La permeabilidad del material poroso debería estar en el mismo orden de magnitud que la del polímero[113]. Una permeabilidad mucho menor que la del polímero haría que el gas difundiese principalmente por el polímero sin notarse la mejor selectividad de la carga. La interacción entre polímero y material poroso debe ser buena para evitar que se creen huecos entre el material inorgánico y el polímero. En este caso se produciría una situación de by-pass a través de los huecos disminuyendo la selectividad de la membrana. En la interacción polímero-material poroso pueden darse cuatro casos:

- El contacto entre ambas fases es bueno, esta es la situación deseada.
- Hay huecos entre ambas fases, como ya se ha dicho anteriormente la selectividad disminuye.
- El polímero se rigidifica alrededor del material inorgánico aumentando la selectividad y disminuyendo la permeabilidad.
- El polímero se introduce total o parcialmente dentro de los poros del material inorgánico, siempre que los poros sean lo suficientemente grandes. Si el bloqueo es total no hay ninguna mejora ni en selectividad ni en permeabilidad. En caso de bloqueo parcial sí que se puede dar un incremento de selectividad si el hueco que queda libre es capaz de discriminar diferentes moléculas.

1.4.5.1 Avances en membranas

La investigación actual es muy amplia en membranas mixtas utilizándose una gran variedad de materiales inorgánicos[21, 114]. En membranas mixtas con zeolitas se ha conseguido mejorar el contacto entre ambas fases modificando la superficie de la zeolita[115-117] o añadiendo plastificantes al polímero para incrementar la flexibilidad del polímero[90].

También se ha desarrollado otro tipo de membranas mixtas en las que se utiliza un tamiz molecular carbonoso obtenido de pirolizar un polímero[118], principalmente termoestable. Estos sólidos tienen poros de dimensiones parecidas a las de las moléculas que difunden, por esta razón tienen selectividad basada en el tamaño de las moléculas. Las membranas mixtas de este tipo tienen excelentes propiedades de separación[119-123] principalmente para la mezcla CO_2/CH_4 . Uno de los trabajos más significativos de membranas mixtas con tamices moleculares carbonosos es el de Vu et al.[119, 123], las membranas mixtas con polieterimida y poliimida lograron mejoras del 45% y 20% para las mezclas CO_2/CH_4 y O_2/N_2 , respectivamente.

Otro tipo de membranas mixtas son las que utilizan partículas de sílice como material inorgánico[124]. Esta sílice puede ser porosa o no porosa. La sílice no porosa no contribuye por sí misma a mejorar las propiedades de la membrana pero sí que modifica el empaquetamiento de las cadenas de polímero. Esto se puede traducir en mejoras de la permeabilidad y de la selectividad[125] debido a una combinación de factores en la interacción polímero-material inorgánico como serían la rigidificación del polímero y la creación de volumen libre.

Recientemente Sadeghi et al. han conseguido incrementar tanto la permeabilidad como la selectividad para las mezclas CO_2/N_2 y CO_2/CH_4 utilizando membranas mixtas con alta carga de nanopartículas de sílice en etilvinilacetato[126] y polibenzimidazol[127]. Las partículas de sílice hacen que el mecanismo dominante de permeación sea la solubilidad en vez de la difusividad, siendo mayor la solubilidad para CO_2 que para los otros gases. Otros autores, Xing y Ho[128], prepararon membranas mixtas con sílice pirogénica utilizando como polímero alcohol de polivinilo-polixilosano entrecruzado. Estas membranas mostraron una mayor permeabilidad para CO_2 y un incremento de la selectividad para la mezcla CO_2/H_2 . En este caso la

permeabilidad de H_2 disminuye conforme aumenta el empaquetamiento de las partículas de sílice en la membrana.

Se ha utilizado también sílice ordenada mesoporosa con una gran variedad de tamaño y formas de poro. Los dos materiales más usados son MCM-41 y MCM-48. Kim et al.[129] doblaron la permeabilidad respecto a la polisulfona pura utilizando MCM-48, el incremento se debe a que se incrementa tanto la solubilidad como la difusividad de todos los gases. Cuando la carga de material inorgánico era elevada se formaba una fase de sílice continua que pasaba a dominar las propiedades de permeación de gases. El incremento de la difusividad se debe a la presencia del sistema de poros mesoporosos y la redistribución del polímero alrededor de la entrada a los poros mientras que el incremento de solubilidad se debe a los grupos silanoles en la superficie del material que muestran una mayor capacidad de adsorción que la del polímero. Esferas de MCM-41 se han utilizado también para preparar membranas mixtas. Zornoza et al.[112, 130] prepararon membranas con MCM-41 y polisulfona o poliimida obteniendo altos incrementos de permeabilidad, encontrando un óptimo de carga (8%) de esferas de MCM-41.

La mayoría de las membranas mixtas con carga no porosa se realizan con sílice aunque también se utilizan óxidos metálicos como MgO o TiO_2 como material inorgánico. El uso de estos materiales se basa en la posibilidad de adsorción en la superficie de diferentes gases modificando la solubilidad del gas en la membrana. Por ejemplo, Matteucci et al.[131] multiplicaron por 10 la permeabilidad de CO_2 en 1,2-polibutadieno utilizando MgO como carga. Diferentes estudios[132-134] han mostrado que utilizando TiO_2 como carga es posible incrementar la permeabilidad de CO_2 aunque reduciendo la selectividad en la mezcla CO_2/CH_4 . También se puede utilizar gamma alúmina funcionalizada para mejorar las propiedades de separación de una membrana utilizando 6FDA-6FpDA como polímero[135].

Otros posibles materiales utilizados como carga en membranas mixtas son los MOFs. Estos materiales de reciente descubrimiento se están estudiando ampliamente para su uso en membranas mixtas existiendo ya una amplia bibliografía[136-138]. Su uso está basado en su alta capacidad de adsorción, tamaño de poro controlable así como afinidades por ciertos gases o por el polímero (esto mejoraría la interacción polímero-material poros) debido a la presencia de grupos funcionales orgánicos. Principalmente el

interés está en la mezcla CO_2/CH_4 de gran importancia industrial. Se han desarrollado modelos matemáticos[139] para predecir el comportamiento de membranas con MOFs para esta mezcla y así poder encontrar MOFs idóneos para este tipo de separación. Los MOFs más estudiados para separación de gases son MOF-5[140-142] así como diferentes ZIFs (Zeolitic Imidazolate Framework)[143-145] obteniéndose en la mayoría de las publicaciones mejoras substanciales en la permeabilidad de H_2 y CO_2 para las mezclas H_2/CH_4 y CO_2/CH_4 .

Los silicatos laminares también se emplean para la preparación de membranas mixtas, principalmente para membranas con efecto barrera. La presencia de estos materiales disminuye el volumen libre del polímero y las interacciones entre los silicatos y el polímero reducen la cantidad de sitios de adsorción para las moléculas gaseosas[146]. Defontaine et al.[147] emplearon sepiolita en membranas mixtas de polidimetilsiloxano para la mezcla CO_2/CH_4 consiguiendo un incremento del 145% en la selectividad aunque disminuyendo la permeabilidad. Modificando la superficie del material es posible conseguir mejores resultados de permeación ya que mejora la interacción del material inorgánico con el polímero. Siguiendo este camino Hashemifard et al.[148] utilizaron montmorillonita modificada orgánicamente para preparar membranas mixtas de polieterimida mejorando en un 27% la selectividad de la mezcla CO_2/CH_4 .

Otros materiales se han utilizado como carga de membranas mixtas, los más importantes son zeolitas laminares, nanotubos de carbono, grafito y grafeno. En las zeolitas laminares, como ya se ha comentado anteriormente, su uso en membranas se basa en que actúan como tamiz molecular[6, 40, 58]. El grafito y el grafeno son materiales laminares no porosos y por tanto buenos candidatos para la preparación de membranas con efecto barrera[149]. Para gases como N_2 se ha comprobado el efecto barrera de este tipo de membranas[150] aunque para gases de pequeño tamaño como He el efecto barrera es menor[151]. Esto se debe a posibles defectos en la estructura consecuencia del tratamiento al que se hayan sometido o de incremento del volumen libre en la interfase grafeno-polímero[152].

Los nanotubos de carbono se han investigado ampliamente en las dos últimas décadas a causa de sus prometedoras propiedades físicas y químicas. La investigación se ha basado mayoritariamente en trabajos teóricos[153, 154] en los que se comprueba

una difusión de moléculas pequeñas como H_2 y CH_4 mucho más rápida que utilizando otros materiales como zeolitas. La formación de las membranas se ha revelado como una de las principales dificultades ya que existen fuertes problemas a la hora de dispersar los nanotubos en un polímero[155-157]. Los mejores resultados en separación de gases se han obtenido funcionalizando los nanotubos a utilizar en las membranas mixtas. Los resultados publicados[158-160] son prometedores, siendo actualmente el principal problema el alto coste de producción de los nanotubos de carbono.

2.1 Síntesis de los materiales

2.1.1 Síntesis de Nu-6(1) y Nu-6(2)

2.1.2 Síntesis de JDF-L1

2.1.3 Síntesis de esferas de MCM-41

2.1.4 Síntesis de copoliimidas

2.1.5 Preparación de las membranas

2.1.5.1 Preparación de membranas de JDF-L1

2.1.5.2 Preparación de membranas de JDF-L1 y esferas de MCM-41

2.1.5.3 Preparación de las membranas con aluminio y resina epoxi

2.1.6 Medidas de permeabilidad

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Difracción de rayos X

2.2.2.1 Medidas de difracción de rayos X en sincrotrón

2.2.3 Medidas de adsorción-desorción de nitrógeno

2.2.4 Análisis termogravimétricos

2.2.5 Microscopía

2.2.5.1 Microscopía óptica de luz polarizada

2.2.5.2 Microscopía electrónica de barrido

2.2.5.3 Microscopía electrónica de transmisión

2.2.6 Fluorescencia de rayos X

2.2.7 Resonancia magnética nuclear

2.2.8 Espectroscopia Raman

2.3 Indexación y refinamiento con el programa Materials

Studio

2.3.1 Simulación de la estructura

2.3.2 Programa Material Studio

2.3.3 Procedimiento de refinamiento

2.1 Síntesis de los materiales

Las síntesis de los diferentes materiales se realizaron en autoclaves. Los autoclaves son recipientes constituidos por un cilindro de teflón en el que se introduce el gel de síntesis y otra parte de acero inoxidable encargada de contener y proteger el cilindro de teflón frente a la presión del gel a la temperatura de síntesis y sellarlo de forma que no se produzcan fugas. Los autoclaves están compuestos de las siguientes piezas (figura 2.1a): un recipiente cilíndrico de teflón con su correspondiente tapa también de teflón, un recipiente cilíndrico de acero inoxidable roscado en la parte superior destinado a contener el elemento anterior, la rosca que permite el sellado del autoclave, un disco metálico de ruptura (de 70 μm de espesor), dos piezas que contienen un muelle en su interior que permite soportar al sistema una sobrepresión máxima de 120 bar y un disco en la base que permite extraer con facilidad las piezas de teflón una vez está frío. En la figura 2.1b se pueden observar los diferentes componentes así como un autoclave ya montado.

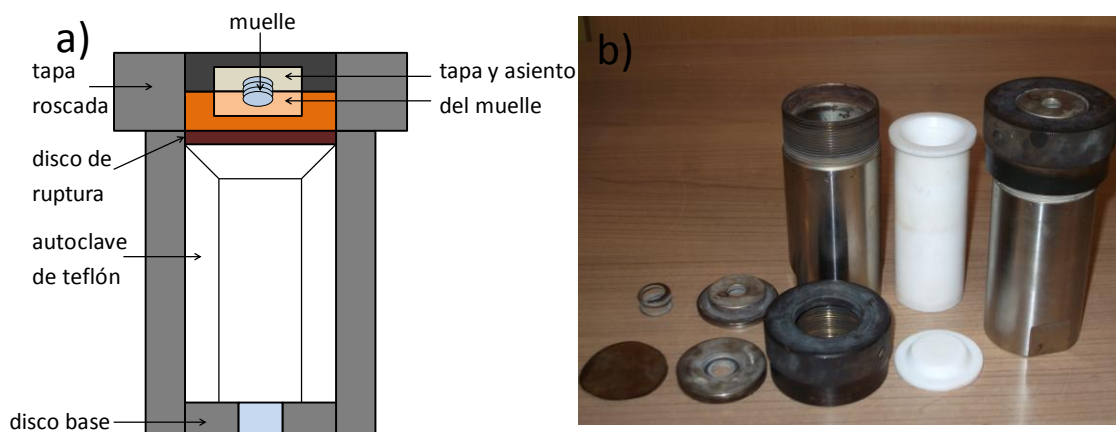


Figura 2.1: Autoclaves para la síntesis de materiales. a) esquema de las piezas de un autoclave; b) fotografía de las diferentes partes de un autoclave.

Los autoclaves tienen un volumen de 40 cm^3 , durante la realización de una síntesis siempre hay que dejar aproximadamente un 20% de este volumen vacío ya que debido a las altas temperaturas de síntesis la presión aumenta considerablemente. Si el volumen libre en el autoclave es menor de 8 cm^3 la presión puede ser demasiado alta haciendo que se rompa el disco de ruptura y el gel de síntesis se salga del autoclave. Por esta razón los gels de síntesis se calcularon siempre para que tuviesen un volumen máximo de 32 ml.

2.1.1 Síntesis de Nu-6(1) y Nu-6(2)

La síntesis de ambas zeolitas se realizó como se describe en la bibliografía [12, 44, 161]. Los reactivos para la síntesis de Nu-6(1) y Nu-6(2) se compraron a los siguientes proveedores: 4,4'-bipiridina (puro, $\geq 99,0\%$) a Fluka, etanol (99,9 %) y ácido sulfúrico (98%) a Scharlab, silicato de sodio (puro, NaOH $\geq 10\%$, SiO₂ $\geq 27\%$) y sulfato de aluminio (98 %) a Sigma-Aldrich.

Tabla 2.1: Composiciones molares de los geles de síntesis para las diferentes relaciones Si/Al.

Relación Si/Al	Composición molar del gel de síntesis
Infinito	90 SiO ₂ :27,9 Na ₂ O :12,5 4,4'-bipiridina :2980 H ₂ O :236 EtOH :16,2 H ₂ SO ₄
90	90 SiO ₂ : 0,5 Al ₂ O ₃ :27,9 Na ₂ O :12,5 4,4'-bipiridina :2980 H ₂ O :236 EtOH :16,2 H ₂ SO ₄
45	90 SiO ₂ : 1 Al ₂ O ₃ :27,9 Na ₂ O :12,5 4,4'-bipiridina :2980 H ₂ O :236 EtOH :16,2 H ₂ SO ₄
24	90 SiO ₂ : 1,87 Al ₂ O ₃ :27,9 Na ₂ O :12,5 4,4'-bipiridina :2980 H ₂ O :236 EtOH :16,2 H ₂ SO ₄

Las composiciones de los geles de síntesis se puede ver en la tabla 2.1. El procedimiento para la síntesis del material laminar es el siguiente. Se prepararon tres disoluciones: A, B y C. La disolución A se preparó añadiendo 4,4'-bipiridina (0,91 g) a etanol (5,04 g), la disolución B se obtuvo diluyendo una disolución de silicato de sodio (10,03 g) con agua destilada (5,96 g), y la disolución C, disolviendo sulfato de aluminio (0, 0,31 g, 0,62 g y 1,24 g para relaciones Si/Al infinito, 90, 45 y 24 respectivamente) en ácido sulfúrico (0,76 g) y agua destilada (12,11 g). La disolución B se vertió sobre la C, y a continuación se le añadió la disolución A. La mezcla se dejó agitando a temperatura ambiente durante 6 h. Posteriormente se introdujo en un autoclave y se procedió a una síntesis hidrotermal a 120 °C durante 4 días con rotación (30 rpm) del

autoclave. La estufa es de la marca Memmert con un sistema de rotación horizontal del autoclave en torno a su eje longitudinal favoreciendo la mezcla del gel. Pasado ese tiempo, la muestra se filtró y se lavó con agua destilada hasta que el pH fue aproximadamente 7. Para obtener Nu-6(2), se calcinó Nu-6(1) a 580 °C durante 2 h en un horno (marca Hobersal modelo 12 PR/300) con una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

2.1.2 Síntesis de JDF-L1

Los reactivos para la síntesis de JDF-L1 se compraron a los siguientes proveedores: silicato de sodio (27% SiO₂, 8% Na₂O, 65% H₂O) y hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, disolución 40% en peso) a Merck, hidróxido de sodio (99%) a Scharlab, TiCl₃ (disolución 20% de TiCl₃ en 3% HCl) a Alfa Aesar, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTABr en polvo, ≥98%) a Sigma-Aldrich.

Los cristales de JDF-L1 se obtuvieron a partir de una síntesis hidrotermal de un gel con composición molar 4,2 SiO₂ : 1 TiO₂ : 2,9 Na₂O : 101 H₂O[162]. Para preparar 26,25 g del gel se mezcló una disolución de silicato de sodio (10,05 g) con agua desionizada (6,54 g) y NaOH (1,42 g); entonces se añadió la disolución de TiCl₃ (8,24 g). La dispersión resultante se agitó durante 1 h a temperatura ambiente, obteniéndose un gel que se desgasificó durante 3 min en un baño ultrasónico (Selecta) y se transfirió a un autoclave de teflón de 40 mL. La cristalización se realizó a 230°C durante 96 h. Tras filtrar y lavar repetidamente con agua desionizada se secó el polvo resultante a 100°C durante una noche; se obtuvieron aproximadamente 3,9 g de material. JDF-L1 de esta síntesis (79 mg) se añadieron como siembra al mismo gel inicial y se realizó una nueva síntesis hidrotermal a 230°C durante 24 h. El producto (aproximadamente 4 g) se filtró, lavó con agua destilada y secó a 100°C durante 10 h.

Para desagregar el material para la preparación de membranas mixtas, JDF-L1 ya seco obtenido de síntesis con siembra se añadió a una disolución de CTABr (2,90 g), TPAOH (5,90 g de una disolución acuosa 40%) y agua desionizada (6,13 g). La dispersión se pasó a un matraz y se dejó reaccionar durante 16 h a 80 °C con reflujo y agitación. Una vez que la reacción terminó, el sólido se lavó con agua destilada y separado mediante centrifugación (10 min y 10000 rpm). Este proceso de lavado-centrifugación se repitió tres veces. El sólido resultante se secó durante 24 h a 100 °C.

2.1.3 Síntesis de esferas de MCM-41

Los reactivos se compraron a los siguientes proveedores: bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr, $\geq 98\%$), tetraetilortosilicato (TEOS, 98%) e hidróxido de sodio (NaOH, $\geq 98\%$) a Sigma-Aldrich, amoníaco (25% en peso) a Panreac, etanol (99,9%) a Scharlab y ácido clorhídrico (HCl, disolución acuosa al 37%) a Quimipur.

Se sintetizaron esferas de sílice mesoporosa MCM-41 con un tamaño de 490 nm de acuerdo al procedimiento descrito por Liu et al.[163], el cual sigue una variación[164] del método de Stöber[165] . Se realizaron síntesis en cinco condiciones diferentes (mostradas en la tabla 2.2). El procedimiento de síntesis fue el siguiente[166]: 5,25 g de CTABr se disolvieron en una disolución acuosa de amoníaco y etanol (3,6 g amoníaco, 12,8 g etanol y 9,8 g agua destilada). Tras agitar durante 15 min se añadió TEOS (1 ó 2 g dependiendo de las condiciones). La disolución resultante se dejó reaccionar durante 2 h a 25 o 75° (tabla 2.1). El sólido resultante se lavó con agua y se centrifugó a 10000 rpm durante 10 min; este proceso de lavado y centrifugación se repitió tres veces. Para eliminar el surfactante (CTABr) se utilizaron dos métodos diferentes, en uno se calcinó el polvo resultante a 550 °C en flujo de aire durante 6 h, las rampas de calentamiento y enfriamiento fueron iguales siendo de 16 h(0,54 °C/min). El otro método utilizado para eliminar el surfactante fue mediante una reacción de extracción química, para llevar a cabo la extracción se añadieron 0,4 g de esferas de MCM-41 a una disolución etanol-HCl (100 mL de etanol y 3 g disolución acuosa HCl). La mezcla se dejó reaccionar con reflujo durante 8 h a 55 °C, y a continuación el sólido resultante se lavó exhaustivamente con agua y se centrifugó durante 10 min a 10000 rpm; este proceso de lavado-centrifugación se repitió tres veces, finalmente el sólido se secó durante 24 h a 100 °C.

Tabla 2.2: Condiciones utilizadas para la síntesis de esferas de MCM-41.

Nombre	Temperatura [°C]	Tiempo de reacción [h]	Relación molar de gel de síntesis
G1	75	2	1 TEOS:144 H ₂ O:11 NH ₃ :58 EtOH:0,3 CTABr
G2	25	2	1 TEOS:144 H ₂ O:11 NH ₃ :58 EtOH:0,3 CTABr
G3	25	2	1 TEOS:72 H ₂ O:5,5 NH ₃ :39 EtOH:0,15 CTABr
G4	75	2	1 TEOS:1191 H ₂ O:0,31 NaOH:0,14 CTABr
G5	75	2	1 TEOS:2350 H ₂ O:0,31 NaOH:0,14 CTABr

Para la síntesis de esferas con un tamaño de partícula entre 25 y 150 nm se utilizó una variación del método de Stöber[163, 165]. Se realizaron síntesis con dos relaciones Si/H₂O diferentes: 1191 y 2350. El procedimiento fue el siguiente: se preparó una disolución acuosa de NaOH (0,06 g NaOH en 103 y 203 g agua destilada, respectivamente), se añadieron 0,25 g de CTABr y se dejó agitando durante 15 min. Una vez disuelto el CTABr se añadió 1 g de TEOS y se dejó reaccionar durante 2 h a 75 °C con reflujo. El sólido resultante se lavó exhaustivamente con agua y se centrifugó a 10000 rpm durante 10 min, este proceso de lavado y centrifugación se repitió tres veces. Para eliminar el surfactante (CTABr) se calcinó el polvo resultante a 550 °C en flujo de aire durante 6 h con una rampa de subida de 16 h y rampa de bajada de 16 h

2.1.4 Síntesis de copoliimidas

Los reactivos utilizados en la síntesis de copoliimidas se compraron a los siguientes proveedores: anhídrido 4,4'-hexafluoroisopropilideno diftálico (99%) a Alfa Aesar, diamina 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenileno (puro, $\geq 99\%$) a Fluka y ácido 3,5-diaminobenzoico ($\geq 99\%$) junto con dimetilacetamida ($\geq 99\%$) a Merck. Todos los monómeros se purificaron por sublimación antes de ser usados como reactivos. Como disolvente se utilizó dimetilacetamida (DMAc), la cual se destiló antes de su uso.

La copoliimida utilizada como material polimérico se sintetizó partir de dianhídrido 6FDA (4,4'-hexafluoroisopropilideno diftálico) y las diaminas 4MPD (diamina 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenileno) y DABA (ácido 3,5-diaminobenzoico). La reacción se hizo bajo atmósfera inerte de N_2 . Para obtener la copoliimida 6FDA-4MPD/6FDA-DABA con una relación de diaminas de 4:1, se disolvieron en dimetilacetamida cuatro equivalentes de 4MPD y una equivalente de DABA en un matraz de dos bocas. Tras la disolución de las diaminas se añadieron cinco equivalentes del dianhídrido 6FDA. La mezcla se dejó agitar durante una noche en atmósfera de N_2 para formar el ácido poliámico, el cual fue posteriormente imidizado. Esto se hizo añadiendo una mezcla de trietilamina y ácido acético con relación molar 1:1, se añadió una cantidad tal con un exceso 3:1 en relación molar a la cantidad inicial de 6FDA. La mezcla se calentó a 120 °C y se dejó reaccionar durante 30 min. Una vez terminada la reacción, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente, entonces se preparó una mezcla agua-etanol en relación volumétrica 1:1 para precipitar el polímero. El polímero obtenido posteriormente se molió y lavó tres veces con etanol. El polímero se dejó secar una noche a temperatura ambiente y finalmente en estufa de vacío durante 48 h a 150 °C y 80 mbar. Los diferentes pasos en la síntesis de la copoliimida se pueden ver en la figura 2.2.

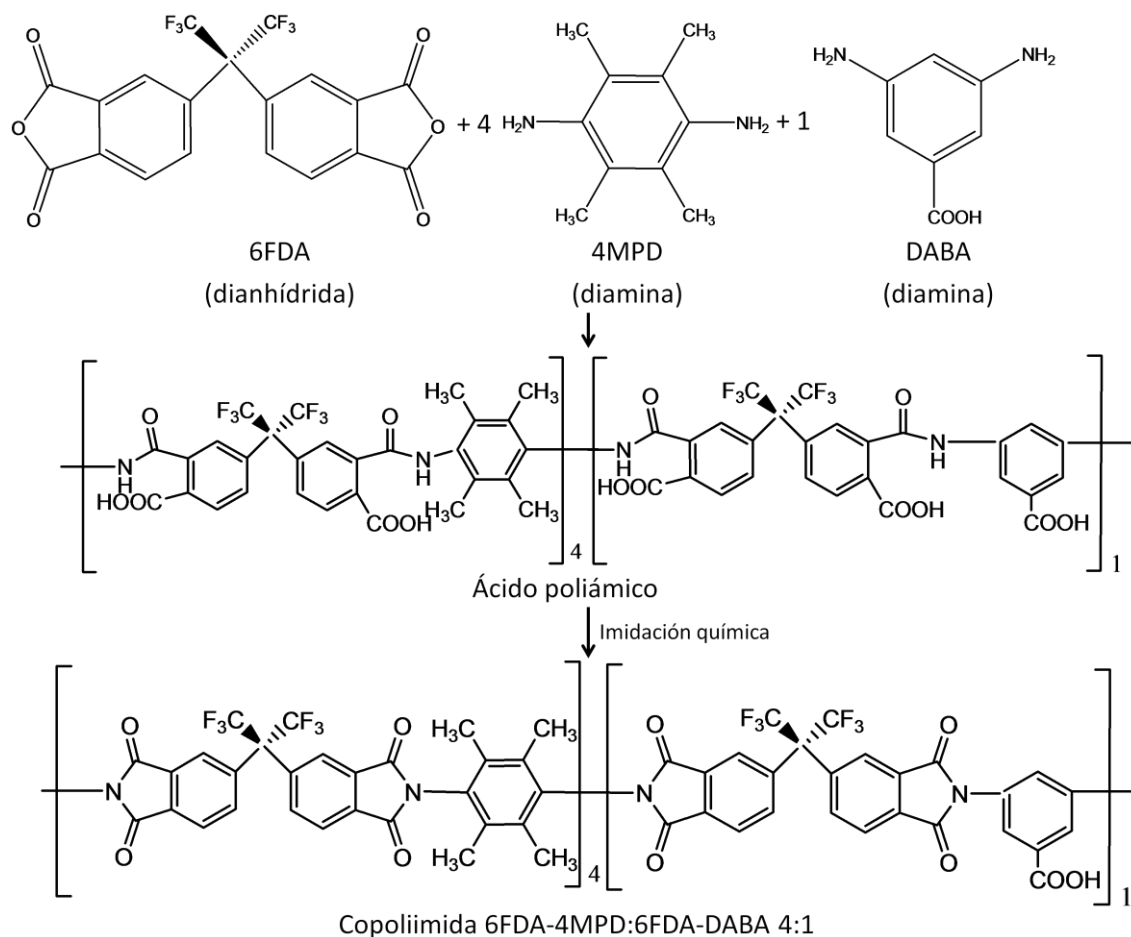


Figura 2.2: Pasos en la síntesis de copoliimida 6FDA-4MPD:6FDA-DABA.

2.1.5 Preparación de las membranas

Las técnicas de preparación de membranas varían dependiendo del material utilizado y de la estructura final deseada para un determinado proceso de separación. En esta tesis se han preparado membranas poliméricas densas con porcentajes pequeños de carga inorgánica mediante el método de inversión de fase en la modalidad de precipitación por evaporación controlada. Éste consiste en la disolución del polímero en un disolvente apropiado, adición de los materiales nanoestructurados y el posterior vertido de la solución obtenida en un soporte totalmente plano. En este trabajo se utilizaron placas petri (capítulo 4) y anillos de metal sobre láminas de PET (polifitalato de etileno) (capítulo 3). Se disolvió el polímero en el disolvente y se filtró antes de añadir el material inorgánico ya que el polímero se sintetizó en el laboratorio y podía contener impurezas. La figura 2.3 muestra un esquema de la preparación de membranas por ambos métodos. Los espesores de las membranas se midieron con un micrómetro digital Mitutoyo, que tiene una precisión de $\pm 0,001$ mm.

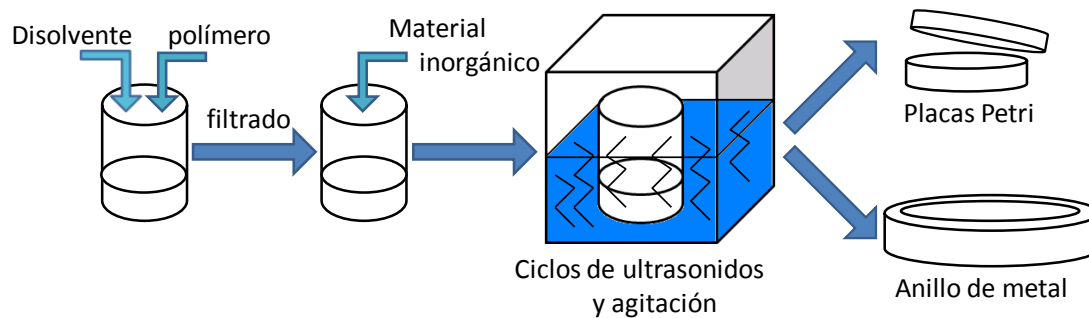


Figura 2.3: Esquema de preparación de membranas.

2.1.5.1 Preparación de membranas de JDF-L1

El polímero se disolvió en tetrahidrofurano (THF, 99% en estabilizador, Sigma-Aldrich) y la solución se filtró a través de un filtro de jeringuilla (PTFE, 0,45 μm de tamaño de poro). Se prepararon disoluciones con un porcentaje de 10 y 13% en peso de polímero en disolvente. El JDF-L1 desagregado se añadió a la disolución de polímero preparada anteriormente y la disolución se agitó durante una noche. Se prepararon disoluciones con un contenido en JDF-L1 de 5, 8 y 10% en peso referido a la cantidad de polímero añadida (tabla 2.3). Para conseguir una dispersión homogénea del material inorgánico, las disoluciones se trataron durante 30 min en un baño de ultrasonidos (ELMA Transonic 310, 35 Hz), tras lo cual se agitaron durante 30 min, este ciclo de ultrasonidos-agitación se repitió tres veces. Antes de verter las membranas se mantuvieron en agitación durante 30 min.

Las membranas se prepararon en anillos de metal de 7 cm de diámetro, los cuales se colocaron sobre unas láminas de tereftalato de polietileno (PET); el montaje se puede observar en la figura 2.4. Todos los materiales para la preparación de membranas se colocaron sobre una mesa ajustable para asegurar un alineamiento horizontal durante la formación de las mismas. Para prevenir la deposición de partículas de polvo los anillos se cubrieron con embudos, tapados a su vez con papel para evitar la entrada de polvo. Este sistema también controla la evaporación del THF utilizado como disolvente. En cuanto el disolvente se hubo evaporado las membranas se retiraron de los anillos y las láminas de PET añadiendo agua destilada. Las membranas se secaron a 150 $^{\circ}\text{C}$ y 80 mbar. Membranas de polímero puro se prepararon de la misma manera.

Tabla 2.3: Membranas de JDF-L1 preparadas y su espesor; carga en peso de JDF-L1 referida al polímero; porcentaje de polímero en peso referido a la disolución.

Membrana	Concentración		Espesor (μm)
	JDF-L1	Polímero	
M1	5%	10%	57-61
M2	8%	10%	60-66
M3	10%	10%	53-56
M4	5%	13%	53-55
M5	8%	13%	63-77
M6	10%	13%	60-67

**Figura 2.4: Preparación de una membrana en anillo de metal sobre una lámina de PET. Izquierda, disolución en el anillo antes de ser tapada; derecha, membranas cubiertas con embudos.**

2.1.5.2 Preparación de membranas de JDF-L1 y esferas de MCM-41

Las esferas de MCM-41 se secaron con anterioridad a la preparación de las membranas mixtas para eliminar el agua que pudiesen haber adsorbido. Se tuvieron en estufa de vacío a 150 °C y 80 mbar una semana antes de la preparación de las membranas. El JDF-L1 no adsorbe prácticamente agua por lo que sólo se secó a 150 °C durante 1 h antes de la preparación de las membranas. El polímero se disolvió en tetrahydrofurano y la disolución se filtró a través de un filtro de jeringuilla. Las disoluciones se prepararon con un 8% en peso de polímero en disolvente. El material inorgánico (esferas de MCM-41 y JDF-L1 desagregado) se añadió a la disolución de polímero preparada anteriormente y la suspensión resultante se agitó durante una noche.

Para conseguir una dispersión homogénea del material inorgánico las disoluciones se trataron durante 30 min en un baño de ultrasonidos (ELMA Transonic 310, 35 Hz), tras lo cual se agitaron durante 30 min, este ciclo de ultrasonidos-agitación se repitió tres veces. Antes de verter las membranas se agitaron durante otros 30 min.

Las membranas se prepararon en placas Petri de 6,8 cm de diámetro. Como en las membranas de JDF-L1 las placas Petri se taparon con embudos para evitar la entrada de polvo y controlar la evaporación del tetrahidrofurano. En cuanto el disolvente se hubo evaporado las membranas se retiraron de las placas Petri añadiendo agua destilada. Las membranas se secaron finalmente en una estufa de vacío a 150 °C y 80 mbar durante 24 h.

Se realizaron membranas con esferas extraídas, con esferas calcinadas y con esferas calcinadas más JDF-L1 desagregado. En este último caso se realizaron dos series de membranas: una con carga constante de esferas calcinadas (12 % en peso) y otra serie en la que se mantenía constante la carga total de material inorgánico (12% en peso) variando la proporción de esferas y JDF-L1. En las membranas con ambos materiales inorgánicos se utilizaron siempre esferas de MCM-41 con condiciones de síntesis G1 y calcinadas, las razones por las que se escogieron estas condiciones y las calcinadas sobre las extraídas se explican en el capítulo 4, en las partes de caracterización de las esferas y resultados de permeación de membranas con esferas. Las composiciones de las membranas preparadas se encuentran en la tabla 2.4.

Tabla 2.4: Composición de las membranas de JDF-L1 y esferas de MCM-41 preparadas; porcentajes referidos a peso de polímero.

Membrana	MCM-41 extraída	MCM-41 calcinada	JDF-L1	Espesor [μm]
M1	4 %			64-70
M2	8 %			70-72
M3	12 %			73-96
M4		4 %		100
M5		8 %		87
M6		12 %		74
M7		12 %	1 %	76
M8		12 %	2,5 %	74
M9		12 %	5 %	74
M10		2 %	10 %	55-61
M11		4 %	8 %	53-56
M12		6 %	6 %	47
M13		8 %	4 %	64
M14		10 %	2 %	65

2.1.5.3 Preparación de las membranas con aluminio y resina epoxi

Las membranas preparadas tuvieron en la mayoría de los casos unos espesores entre 50 y 70 μm por lo que eran frágiles haciendo complicado cortar y medir las membranas. Altas cargas de material inorgánico también hacen más frágiles las membranas. Para poderse medir estas membranas se prepararon con láminas de aluminio y resina epoxi. El procedimiento para prepararlas fue el siguiente. Se cortaron dos partes circulares de cinta de aluminio con un diámetro de 4,4 cm (el diámetro del hueco del módulo de permeación). En las dos partes se cortó una apertura circular de diámetro 2 cm. A continuación la membrana se colocó entre las dos partes y se pegaron las dos partes de forma que las dos aperturas coincidiesen. Después se puso resina epoxi en los bordes de la membrana para sellarlo y que el gas no pudiese pasar por los bordes de la membrana. Finalmente la resina epoxi se dejó secar durante 24 h. antes de poderse medir la membrana. En la figura 2.5 se pueden ver una membrana preparada y un esquema de una membrana preparada con aluminio y resina epoxi.



Figura 2.5: Izquierda, fotografía de una membrana (M9 de la tabla 2.4) preparada con aluminio y resina. Derecha, esquema de una membrana preparada con este método.

2.1.6 Medidas de permeabilidad

Las membranas se utilizaron para separar mezclas equimolares a 35 °C de H_2/CH_4 y O_2/N_2 . El equipo utilizado para medir la permeabilidad de las membranas, montado anteriormente en el CREG, consta de varias partes: módulo de permeación, estufa, cromatógrafo, medidores de flujo y líneas de gases. La figura 2.6 muestra un esquema de la planta y la figura 2.7 muestra la planta de permeación de gases.

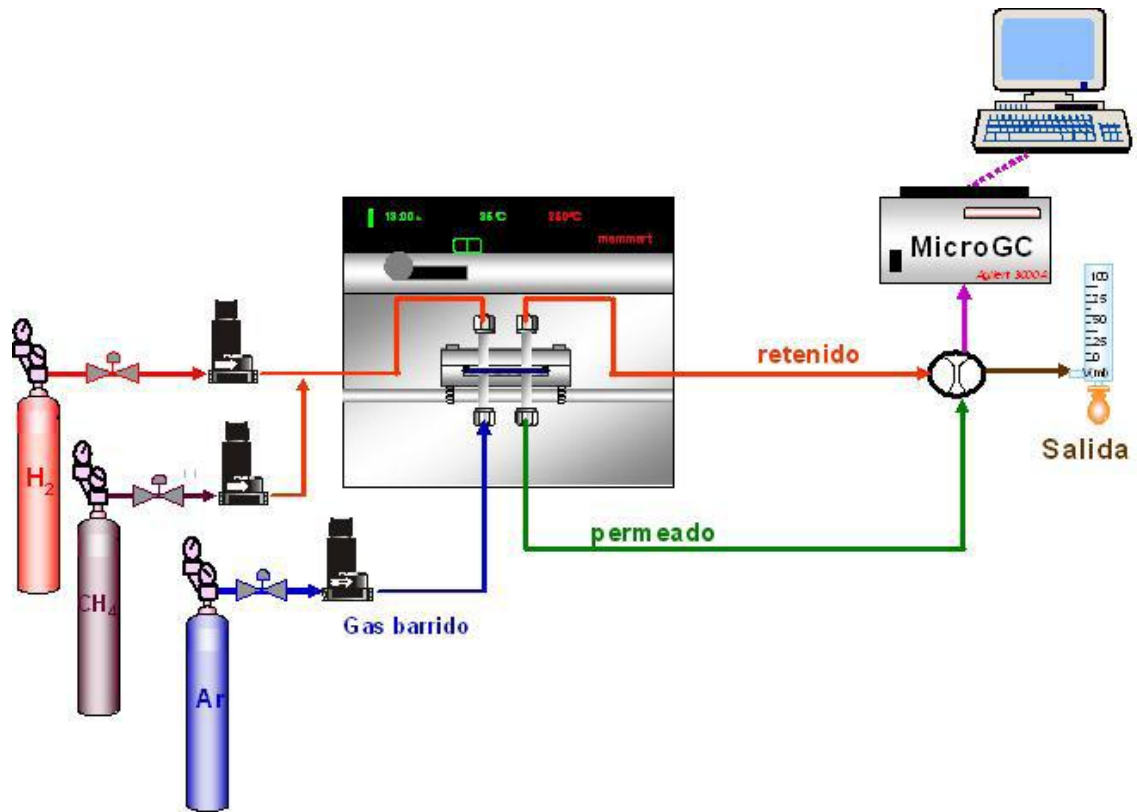


Figura 2.6: Esquema de la planta de permeación de gases[167].

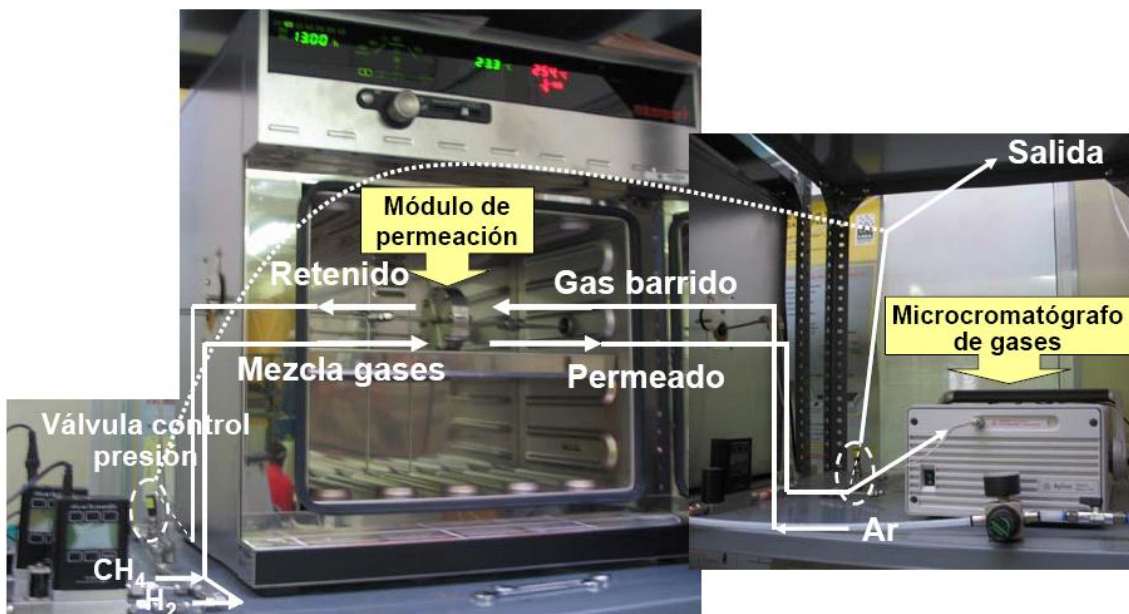


Figura 2.7: Planta de separación de gases[167].

Durante las medidas las membranas se colocan en un módulo de permeación (figura 2.8). Este consta de dos partes de acero inoxidable cilíndricas, cada parte tiene soldadas dos tuberías de 1/8" de acero inoxidable, para realizar la conexión con las

líneas de entrada y salida de gases. Una de estas dos partes tiene un cavidad para la colocación de la membrana, la membrana es soportada en un disco poroso (15 cm^2) modelo 316LSS de la marca Mott Corporation. Para sellar el conjunto se utilizan dos juntas de Viton. Este módulo se coloca durante las medidas en una estufa de la marca Memmert con una temperatura constante de $35 \text{ }^\circ\text{C}$. La mezcla (flujo global de 50 cm^3 (STP)/min) a medir se introduce en el módulo a través de dos controladores máscicos (Alicat Scientific) a presiones mayores que la atmosférica, normalmente 340 kPa . El lado del permeado de la membrana se barre con corriente de Ar 1 cm^3 (STP)/min con un controlador máscico permitiendo el transporte de gases a causa del gradiente de presión parcial creado. Cuando se midió la mezcla O_2/N_2 se utilizó He como gas de barrido. Las concentraciones del gas de salida se analizaron utilizando un microcromatógrafo Agilent 3000A equipado con un detector TCD. Se utilizaron dos cromatógrafos diferentes para las medidas de permeabilidad, un cromatógrafo con Ar como gas portador se utilizó exclusivamente para medir la mezcla H_2/CH_4 mientras que el otro cromatógrafo se utilizó para medir H_2/CH_4 y O_2/N_2 (utilizando Ar y He como gas portador, respectivamente). En todos los casos las columnas utilizadas fueron tamices moleculares. La permeabilidad se determinó analizando la composición de la corriente de permeado cada 10 min siendo el tiempo total de medida 6 h. Tras aproximadamente una hora de medida se alcanzaba el estado estacionario y se usó como valor de permeabilidad la media de todas las medidas posteriores. Las permeabilidades se presentan para todas la membranas en Barrer ($1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ s cm Hg})$). La selectividad H_2/CH_4 y O_2/N_2 se calcula como cociente de las permeabilidades.



Figura 2.8: Módulo para medidas de permeación de gases.

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica muy popular y utilizada para el estudio de zeolitas aunque las difracciones de neutrones y electrones también se pueden utilizar teniendo cada tipo de radiación sus ventajas. En el caso de las zeolitas la información obtenida a partir de difractogramas puede ir desde la identificación de una determinada fase o sustancia a partir de su patrón de difracción de rayos X que actúa como huella dactilar hasta técnicas avanzadas de refinamiento para obtener un buen modelo estructural para una zeolita, o incluso para resolver la estructura de un material desconocido. Normalmente las zeolitas se obtienen como un polvo cristalino compuesto de muchos pequeños cristales, por lo que sólo se explicará aquí la difracción de polvo.

La difracción de cristales es un proceso de interferencias que ocurre cuando la radiación con una longitud de onda λ interacciona con una serie de puntos y la distancia entre los puntos es del mismo orden de magnitud que λ . En el caso de las zeolitas la longitud de celda unidad puede ir desde aproximadamente 5 Å hasta más de 50 Å.

La ley de Bragg relaciona los picos de un difractograma con los espaciados dentro de la celda unidad. Estos espaciados se nombran utilizando los índices de Miller. Los

índices de Miller se utilizan para nombrar los planos de la celda unidad, estos planos surgen de la unión de diferentes puntos (o posiciones) dentro de la celda unidad. La ley de Bragg y los índices de Miller se explican más detenidamente en el anexo A. Cada estructura cristalina tiene su patrón de difracción característico por lo que es posible usar la difracción de rayos X para identificar una fase zeolítica obtenida en una síntesis, y también determinar si más de una fase está presente en una muestra. Los patrones de difracción de rayos X de todas las estructuras conocidas de zeolitas están recopiladas en el *Collection of Simulated XRD Patterns for Zeolites*[168], así como también en la base de datos de la International Zeolite Association (IZA)[169].

Para cristales grandes o morfología cristalina que favorece una orientación preferencial se debe asegurar que todos los cristales individuales están orientados aleatoriamente cuando se hace el análisis, para conseguir esto normalmente se muele cuidadosamente la muestra. En el caso de que en el análisis los cristales muestren una orientación preferencial las intensidades relativas de los picos cambiarán incrementándose las intensidades de aquellas difracciones que estén relacionadas con las caras que están expuestas a los haces incidentes de radiación. En un caso extremo en el que sólo se vea una cara de los cristales sólo estarían presentes las difracciones referidas a esa cara desapareciendo el resto de los picos de difracción.

Las medidas de difracción de rayos X se realizaron a temperatura ambiente usando un difractómetro modelo *D-Max Rigaku* provisto de un ánodo rotante de Cu y un monocromador de grafito para seleccionar la radiación $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ del ánodo de cobre ($\lambda = 1,5414 \text{ \AA}$). Las condiciones de operación del equipo fueron 40 kV y 20 mA con ángulos de barrido 2θ de $2,5^\circ$ a 40° a una velocidad de $0,03^\circ / \text{s}$. El difractómetro empleado pertenece al Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia de la Universidad de Zaragoza.

Para las medidas de ángulo de incidencia bajo, menores de $2,5^\circ$, se utilizó un difractómetro *Philips X'Pert*. Los ángulos de barrido fueron 2θ de $0,6^\circ$ a 8° a una velocidad de $0,02^\circ / \text{s}$. Este difractómetro pertenece al Servicio de Difracción de Rayos X de la Universidad Complutense de Madrid.

2.2.2.1 Medidas de difracción de rayos X en sincrotrón

La radiación de sincrotrón permite hacer unas medidas de difracción de rayos X muy precisas debido a que la radiación es muy intensa, muy concentrada y tiene una alta coherencia espacial. La longitud de onda más pequeña y poder modificar otros parámetros como el tiempo de medida y la apertura de las rejillas permite también mejorar la precisión de las medidas.

Las medidas se realizaron en el sincrotrón ESRF situado en Grenoble. Cuando se mide difracción de rayos X de muestras en polvo la muestra se introduce en un capilar (se pueden ver en la figura 2.9b), el cual se pone en el camino del haz de radiación. El capilar gira a altas revoluciones por minuto para garantizar que no hay orientación preferencial de las partículas de polvo. El montaje para la medida se puede ver en la figura 2.9a

Las zeolitas Nu-6(1) y Nu-6(2) sintetizadas se caracterizaron por difracción de rayos X en la línea BM25A, la radiación utilizada tuvo una longitud de onda $\lambda = 0,82637 \text{ \AA}$ con una apertura $0,9 \times 0,9 \text{ mm}$. Los datos se tomaron de 2° a 30° en pasos de $0,02^\circ$ y tiempo de medida 1 s.

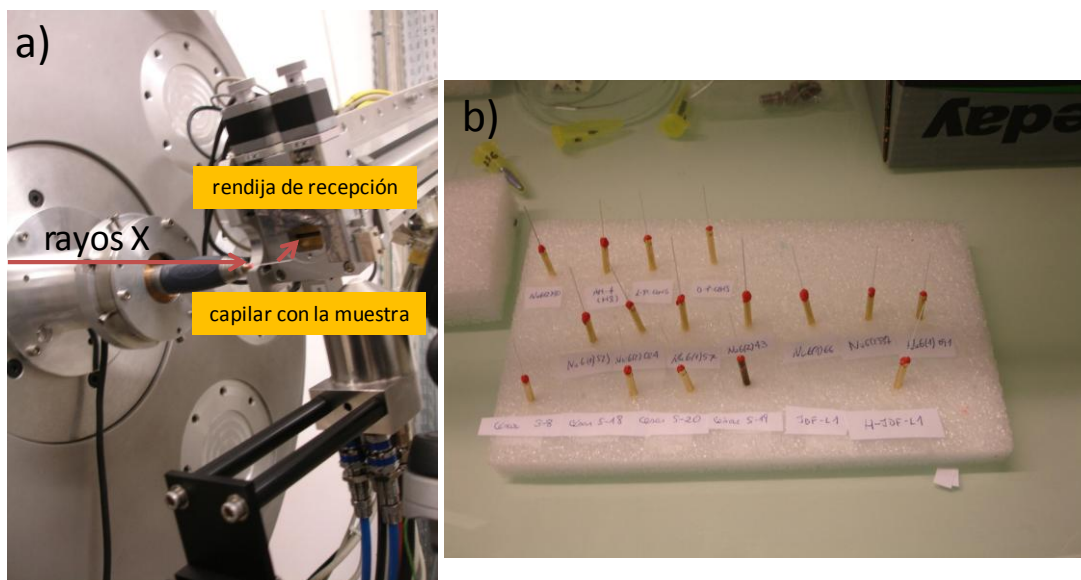


Figura 2.9: a) montaje para la medida de la difracción de rayos X en el sincrotrón de Grenoble; b) muestras en los capilares para su medida.

2.2.3 Medidas de adsorción-desorción de nitrógeno

La técnica de adsorción-desorción de nitrógeno permite determinar diferentes propiedades texturales de materiales porosos como la superficie específica del sólido y el tamaño y distribución de los poros y se emplea para muestras que presentan micro (< 2 nm) y meso poros (2-50 nm). Los análisis de adsorción-desorción de nitrógeno se llevaron a cabo en un equipo *Micromeritics Tristar 3000* a-196 °C. Todas las muestras se sometieron a una etapa previa de desgasificación durante 8 h a 250 °C y vacío para la eliminación de cualquier impureza que pudiesen tener adsorbida. La superficie específica se calculó por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) [170]. La distribución tamaño de poro se calculó con el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda)[171], este método, propuesto en 1951, se diseñó en un principio para materiales con tamaño de poro grande y con una amplia distribución en el de tamaño de los poros.

2.2.4 Análisis termogravimétricos

Mediante el análisis termogravimétrico se registran los cambios de peso de una sustancia producidos como consecuencia del incremento de temperatura. En este trabajo se ha utilizado para determinar la carga de material inorgánico de las membranas y poder aplicar modelos teóricos para predecir la permeabilidad de las membranas mixtas. También se ha utilizado para caracterizar los materiales inorgánicos utilizados en las membranas después de diferentes tratamientos.

Las medidas de termogravimetría se realizaron con un equipo *TGA/SDTA 851e SF/1100 °C* de marca “*Mettler Toledo*” que posee una precisión de $\pm 0,25$ °C, una reproducibilidad de $\pm 0,15$ °C y una sensibilidad de 1 μg . Los crisoles utilizados fueron de alúmina de una capacidad de 70 μL . Todas las medidas se realizaron hasta 800 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y un caudal de aire de 30 mL(STP)/min.

2.2.5 Microscopía

2.2.5.1 Microscopía óptica de luz polarizada

El microscopio de luz polarizada es un microscopio óptico en el que se han colocado dos polarizadores. Un polarizador está entre el condensador y la muestra y el

otro polarizador se coloca entre la muestra y el observador. Estos polarizadores dejan pasar únicamente la luz que vibra en un mismo plano polarizando la luz.

La microscopía óptica de luz polarizada se utilizó en el capítulo de membranas de JDF-L1 (capítulo 3) para observar la superficie de las membranas y obtener información sobre la orientación de los materiales laminares.

2.2.5.2 Microscopía electrónica de barrido

En un microscopio electrónico de barrido se utiliza un haz de electrones para barrer la superficie de la muestra y formar una imagen. En la interacción de los electrones con los átomos de la muestra se forman electrones primarios o secundarios (retrodispersados) obteniéndose información morfológica y topográfica de la muestra.

El equipo empleado fue un microscopio electrónico de barrido *JEOL JSM 6400* con un voltaje de aceleración de 20 KV y una resolución máxima de 3,5 nm (Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Zaragoza). Las muestras se preparan recubriéndolas con oro para hacerlas conductoras.. El equipo utilizado para realizar este recubrimiento fue una unidad de evaporación en alto vacío “*MED 010*” marca *Balzers*.

2.2.5.3 Microscopía electrónica de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión utiliza un haz de electrones con un energía más alta que la utilizada en el microscopio de barrido (100-400 keV). El haz de electrones se hace pasar a través de una lámina muy fina de muestra, los electrones interaccionan con la muestra y son recogidos sobre una pantalla fluorescente o en una película fotográfica. Este tipo de microscopio electrónico también permite hacer difracciones de electrones SAD.

El microscopio empleado fue un *JEOL-2000 FXII* (Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Zaragoza) operando a un voltaje de 200keV. Las muestras a analizar se dispersaron en diclorometano antes de su deposición en una rejilla de Cu con recubrimiento de película de C. También se obtuvieron patrones de difracción SAD de muestras de Nu-6(1) y Nu-6(2) para su indexación y cálculo de parámetros de celda.

2.2.6 Fluorescencia de rayos X

El análisis elemental mediante fluorescencia de Rayos X consiste en hacer incidir sobre una muestra una radiación X. Ésta a su vez genera una emisión secundaria o fluorescente de radiación X que es característica para cada elemento químico. Esta técnica se empleó para la determinación de la relación molar Si/Al en algunas de las muestras de las zeolitas Nu-6(1) y Nu-6(2). Los análisis se realizaron con un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X Thermo Scientific ARL ADVANT'XP (XRF) equipado con un tubo de rayos X con ventana de B y ánodo de Rh (Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia). Las muestras se midieron en atmósfera de He.

2.2.7 Resonancia magnética nuclear

La caracterización por NMR consiste en el desdoblamiento de niveles de energía de los núcleos como consecuencia de la absorción de energía generada por un campo magnético intenso. Esta técnica se utilizó para estudiar las estructuras de las zeolitas Nu-6(1) y Nu-6(2), estudiando los entornos químicos del aluminio y el silicio se puede obtener información sobre la distribución de aluminio en la estructura. Se obtuvieron los espectros de resonancia magnética nuclear del silicio-29 y del aluminio-27 con un espectrómetro *Broker AV400 WB* operando a una frecuencia de 79,49 MHz y provisto de una sonda de 4 mm (Servicio de R.M.N. de la Universidad Complutense de Madrid). El tiempo de contacto fue de 3,5 ms, una duración del impulso de 4 μ s, un desfase de 5 s y un velocidad de rotación de 10 kHz. Los patrones internos empleados fueron el ácido 3-trimetilsilil-1-propanosulfónico y el $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ acuoso.

2.2.8 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se basa la dispersión inelástica de la luz. Normalmente se utiliza se utiliza luz generada por un láser que se hace incidir sobre la muestra. Los fotones interaccionan con los átomos de la muestra excitándolos hasta un estado de energía virtual, la relajación se produce desde un estado vibracional excitado. A consecuencia de esto la luz dispersada muestra un desplazamiento en la longitud de onda. El desplazamiento de la longitud de onda viene determinado por los estados vibracionales y rotacionales típicos de la muestra.

Los diferentes espectros Raman se midieron en un espectrómetro Raman Jasco NSR-3100 equipado con polarizadores de rejilla de ZnSe y usando un láser con $\lambda = 785$ nm. Irradiando la superficie de la membrana con el láser los espectros se grabaron con el polarizador en orientación perpendicular y paralela.

2.3 Indexación y refinamiento con el programa Materials Studio

2.3.1 Simulación de la estructura

Para determinar la estructura de una muestra es necesario conocer la posición de todos los átomos. El número de átomos en una estructura es altísimo (del orden de 10^{24}), pero aprovechando las propiedades de periodicidad y simetría del cristal, las incógnitas disminuyen considerablemente. La celda unidad es la unidad básica de la estructura cristalina, que al repetirse mediante operaciones de traslación reproduce todo el cristal. En toda celda cristalina hay un conjunto de átomos a partir de los cuales se pueden generar el resto de la celda unidad utilizando las operaciones de simetría dadas por el grupo espacial. Este conjunto de átomos se llama dominio fundamental y conforman la parte asimétrica de la celda unidad. En el proceso de simulación de la estructura se busca conocer la posición de los átomos del dominio fundamental, los parámetros de celda, el sistema cristalino y el grupo espacial del material analizado. La técnica analítica adecuada para obtener información sobre estos parámetros y hacer una simulación de la estructura es la difracción de rayos X, puesto que la longitud de onda de esta radiación es del mismo orden de magnitud que la distancia entre átomos.

2.3.2 Programa Material Studio

El programa Materials Studio es comercializado por Accelrys y permite la simulación y modelado de diferentes materiales orgánicos e inorgánicos. Posee diferentes módulos que permiten: predecir las propiedades de una molécula, como la difusión de un gas a través de un material poroso (Discover), obtener estructuras de mínima energía (Forcite Calculation), calcular calores de formación (VAMP), simular un equilibrio líquido-líquido y líquido-vapor utilizando algoritmos de Monte Carlo (Equilibria) y determinar la estructura cristalina (Reflex). En el desarrollo de esta tesis se emplearon los módulos Reflex y Forcite Calculation. El módulo Reflex permite

simular y analizar datos de difracción de rayos X, electrones y neutrones mediante los refinamientos Pawley y Rietveld, con los que se optimiza la estructura cristalina mediante un ajuste entre los difractogramas simulado y experimental. El Módulo Forcite Calculation es una colección de herramientas de mecánica molecular que permite hacer cálculos de energías para obtener información sobre la estructura cristalina. Ambos módulos permiten hacer los refinamientos incluyendo en los cálculos la energía de la estructura cristalina. Más detalles de ambos módulos se pueden encontrar en el anexo A.

2.3.3 Procedimiento de refinamiento

La figura 2.10 muestra un esquema del proceso de refinamiento a continuación se explica de forma breve y de forma más detallada se explicará en el anexo A. El procedimiento comienza con la preparación del difractograma obtenido experimentalmente que consiste básicamente en determinar la línea base y los picos que se utilizarán en la indexación. A continuación, se realiza la indexación con el difractograma tratado (ambos procesos se realizan con el módulo Reflex del programa Materials Studio). En esta etapa se obtienen valores aproximados de los parámetros de celda y el sistema cristalino de la muestra, que junto con el grupo espacial encontrado en la bibliografía se emplean para dibujar la celda unidad de la muestra y así poder llevar a cabo el refinamiento Pawley.

El refinamiento Pawley permite refinar aquellos parámetros que influyen en la intensidad y forma de los picos de un difractograma y se pretende encontrar un XRD simulado lo más parecido posible al experimental. El objetivo del refinamiento Pawley es obtener los valores de los parámetros que den un menor valor de R_{wp} (ver definición en anexo A) sin que se produzcan incongruencias entre los resultados obtenidos. El orden de refinamiento de los parámetros fue el siguiente: primero, línea base; en segundo lugar se refinaron los parámetros relacionados con la forma del pico utilizando la función Pseudo-Voigt para la función de pico y Berar-Baldinozzi como modelo de asimetría. A continuación se refinaron los parámetros de celda y finalmente se refinaron todos los parámetros. Los parámetros relacionados con el cambio de línea ("line shift") no se refinaron.

La diferencia entre los refinamientos Rietveld y Pawley es que el primero permite el ajuste de las posiciones de los átomos partiendo de una estructura inicial (siendo en este caso la estructura propuesta por Zanardi et al.[14]), que cuanto más se aproxime a la estructura real mejor y más fácil será encontrar la posición de los átomos que concuerden con los difractogramas experimentales de la muestra cuya estructura se quiere determinar. Con el refinamiento Pawley se obtienen los parámetros de celda de la muestra que se utilizan en el refinamiento Rietveld para obtener la estructura final. Para esto se necesita otra serie de parámetros cuyos valores aproximados se han obtenido durante el refinamiento Pawley. En el refinamiento Rietveld primero se refinaron todas las ocupancias, seguido de los parámetros de forma de pico y los parámetros de celda. Finalmente se refinaron todos los parámetros. El objetivo del refinamiento Rietveld es también obtener un menor valor de R_{wp} .

En el caso de algunas estructuras (en el capítulo 5 se comenta cuales) se minimizó la energía del sistema antes del refinamiento Rietveld con el módulo Forcite Calculation mediante el método Compass[172]. Una vez minimizada la energía se realizó el refinamiento Rietveld sobre la estructura obtenida.

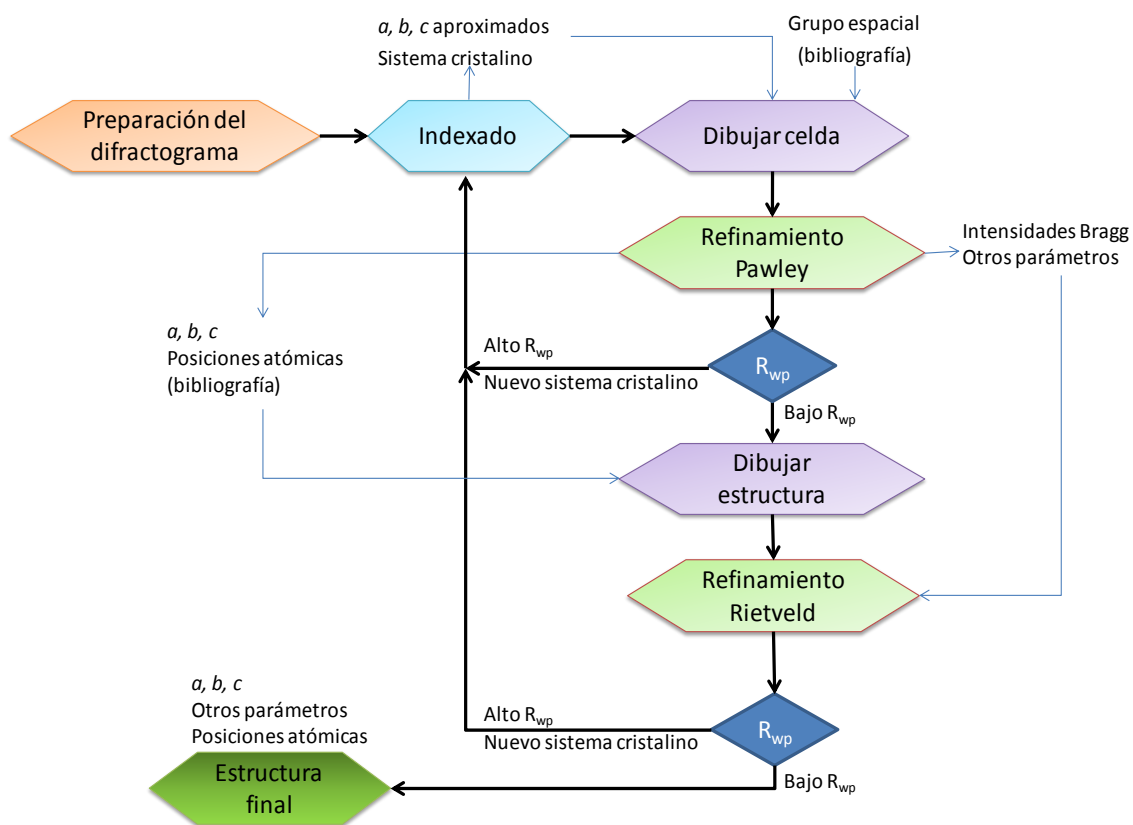


Figura 2.10: Esquema general de un proceso de refinamiento.

3.1 Introducción

3.2 Caracterización de las membranas y JDF-L1

3.2.1 Microscopía electrónica y óptica

3.2.2 Análisis termogravimétrico

3.2.3 Difracción de rayos-X

3.2.4 Espectrometría Raman

3.3 Resultados de permeación de gases

3.3.1 Resultados para la mezcla H₂/CH₄

3.3.2 Resultados para la mezcla O₂/N₂

3.3.3. Comparación con límite de Robeson

3.3.4 Análisis cuantitativo de los resultados de permeación

3.4 Conclusiones

3.1 Introducción

El titanosilicato JDF-L1 también se ha designado como AM-1[17, 39] y NTS[173]. Su estructura fue descubierta en 1996 por Roberts et al.[16] y refinada posteriormente por Ferdov et al.[18] Su fórmula química es $\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y consiste de cationes de Ti(IV) con número de coordinación cinco formando pirámides de TiO_5 donde cada uno de los vértices de la base está enlazado a un tetraedro $\text{SiO}_4[\text{TiO}\cdot\text{O}_4(\text{SiO}_3)_4]$ para formar láminas continuas con cationes interlaminares Na^+ los cuales pueden ser intercambiados. Las láminas contienen anillos de seis miembros a lo largo de la dirección [001] compuestos de dos pirámides cuadradas y dos pares de tetraedros. Se ha demostrado[24] que este tipo de anillos de seis miembros muestran selectividad a moléculas pequeñas debido a exclusión de tamaños (el tamaño de poro es 3 Å). En la figura 3.1 (realizada con el programa Materials Studio a partir de modelo de Roberts[16]) se puede observar la estructura del JDF-L1 en varias direcciones. El titanosilicato JDF-L1 se puede sintetizar mediante una síntesis hidrotermal con siembra de la que se obtienen aglomerados con un tamaño de 10 μm y partículas individuales con unas dimensiones de 0,1x 3x 3 μm [162], estas partículas tienen un hábito de crecimiento laminar. Es posible sintetizar JDF-L1 con un tamaño de partícula más grande realizando la síntesis sin siembra, variando el tiempo de síntesis también es posible controlar el tamaño de partícula. El titanosilicato JDF-L1 puede hincharse tratándolo con nonilamina y posteriormente deslaminarlo para obtener el titanosilicato deslaminado UZAR-S1[40] Este material deslaminado puede utilizarse para preparar membranas mixtas para la separación de la mezcla H_2/CH_4 [40].

Las copoliimidas tienen unas propiedades mecánicas y térmicas excelentes[6, 174, 175], debido a esto se han utilizado e investigado en profundidad en los últimos años para su uso como membranas. Su estructura es bastante rígida haciendo que tengan un volumen libre muy grande, esto incrementa su permeabilidad. Se han investigado diferentes dianhídridas, comprobándose que las poliimidas basadas en el monómero 4,4'-hexafluoroisopropano diftálico (6FDA) tienen muy buenas propiedades que las hacen deseables para la producción de membranas para separación de gases. En primer lugar, estas copoliimidas se disuelven fácilmente en disolventes orgánicos como tetrahidrofurano o dimetilacetamida siendo fácil la preparación de las membranas; en segundo lugar, las copoliimidas basadas en el monómero 6FDA tienen mejores

propiedades de separación que otras basadas en dianhídridas como piromelítico. Los grupos $-\text{CF}_3$ que posee aumentan el volumen libre incrementando por tanto la permeabilidad, que también aumentan la rigidez de la cadena del polímero lo cual a la vez redundaría en mejorar la selectividad[176]. Mediante el uso de monómeros (diaminas) que contengan grupos metilos enlazados al anillo aromático, como por ejemplo diamina 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenileno (4MPD), se consigue un polímero con una cadena muy rígida[177]. Es posible mejorar aún más las propiedades de permeación del polímero utilizando el monómero ácido 3,5-diaminobenzoico (DABA). Los grupos DABA hacen el polímero más resistente a los procesos de plastificación ya que forma puentes de hidrógeno entre los diferentes grupos carboxílicos. Por estas razones la copoliimida 6FDA-4MPD/6FDA-DABA con una relación 4:1 de 4MPD y DABA[178] fue elegida para la preparación de las membranas.

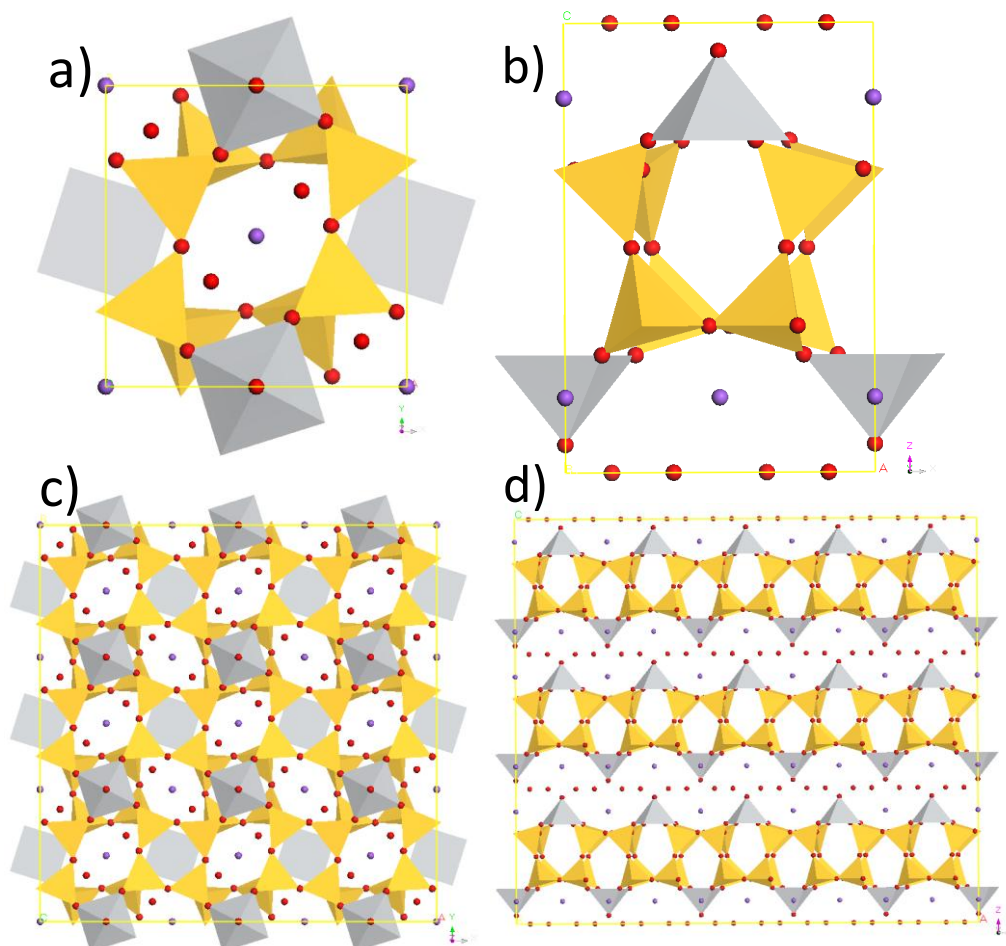


Figura 3.1: Estructura del titanosilicato JDF-L1: a) celda unidad vista en la dirección [001]; b) celda unidad vista en la dirección [010]; c) red cristalina vista en la dirección [001]; d) red cristalina vista en la dirección [010]. Gris, pirámides de TiO_5 , amarillo tetraedros de SiO_4 ; rojo, átomos de oxígeno (siendo los de las esquinas de los poliedros y de las moléculas de agua hidratando los cationes Na^+); morado, cationes de Na^+ .

Los materiales laminares son interesantes para la preparación de membranas mixtas, existen materiales laminares impermeables que no permiten el paso de ningún gas y otros materiales que son permeables a ciertos gases[179]. Es posible orientar las láminas produciendo un efecto barrera que disminuye eficazmente la permeabilidad para todos los gases[26]. Hasta el momento se han hecho varios intentos para orientar láminas inorgánicas dentro de una membrana, Yang et al.[22] orientaron láminas de mica dentro de una matriz de PVA comprobando que en el film resultante la permeabilidad de HCl (en fase líquida) fuera mucho menor lo que lo hacía útil como recubrimiento para reducir la oxidación de materiales. Choi y Tsapatsis[24] prepararon membranas soportadas depositando sucesivas láminas de MCM-22 sobre un soporte de alúmina, consiguiendo membranas con buenas propiedades de separación de gases. Jeong et al.[6] utilizaron AlPO hinchado intercalando cadenas de poliimida entre las láminas durante la preparación de las membranas, de esta manera lograron incrementos de selectividad para las mezclas O_2/N_2 y CO_2/CH_4 . Diversos estudios se han realizado también para predecir el comportamiento de membranas con láminas alineadas. Cussler[26] propuso un modelo teórico para el cálculo de permeabilidades de membranas conteniendo láminas de material inorgánico, pudiendo ser las láminas impermeables a uno o varios gases y teniendo diversos grados de orientación y ordenamiento dentro de la membrana; este modelo será aplicado en este capítulo para el análisis de los resultados de permeación. Sheffel y Tsapatsis[25] propusieron otro modelo para láminas selectivas basado en las ecuaciones de Maxwell-Stefan.

En este capítulo se planteó obtener membranas mixtas con láminas de JDF-L1 orientadas (membranas de la tabla 2.3). Se espera que estas membranas muestren efecto barrera para su posible aplicación para la fabricación de films impermeables. También se espera un aumento de selectividad para la mezcla H_2/CH_4 pudiéndose utilizar el JDF-L1 como carga para la preparación de membranas diseñadas para la industria del hidrógeno. Este comportamiento esperado se basa en el tamaño de poro del JDF-L1 de unos 3 Å, mientras que las moléculas de los diferentes gases medidos tienen un diámetro cinético de 2,89 Å, 3,87 Å, 3,46 Å y 3,64 Å para H_2 , CH_4 , O_2 y N_2 respectivamente, sólo el hidrógeno es capaz de pasar a través de los poros del JDF-L1 por lo que el efecto barrera debería ser menor para este gas que para los demás, que de este modo tendrán que difundir a través del polímero que rodea las láminas de JDF-L1. Para CH_4 , O_2 y N_2 se incrementa el camino que deben recorrer y por tanto la tortuosidad

como se ve en la figura 3.2. Este efecto es mayor cuando las láminas tienen una orientación perpendicular, en esa situación los anillos de seis miembros están perpendiculares a la trayectoria del hidrógeno pudiendo pasar este gas e impidiendo el paso del resto. El efecto también es mayor si se utilizan láminas individuales en vez de aglomerados con una orientación paralela a la de la membrana.

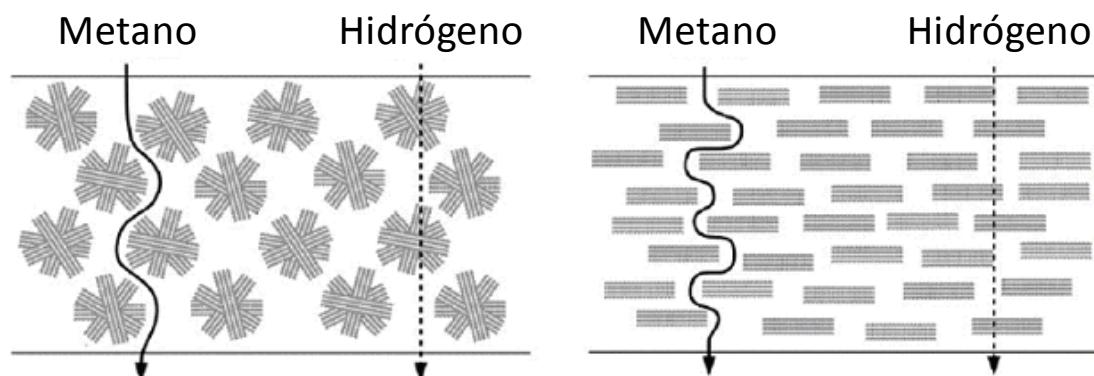


Figura 3.2: Mejoras en la difusión de gases obtenidas utilizando JDF-L1. Izquierda, aglomerados; derecha láminas

3.2 Caracterización de las membranas y JDF-L1

3.2.1 Microscopía electrónica y óptica

Se observaron al SEM muestras de JDF-L1 para comprobar cómo de efectivo es el proceso de desagregación, ya que en el caso de que quedasen muchos aglomerados el material no sería adecuado para la preparación de membranas mixtas, y no se lograría el efecto de orientación preferencial en la membrana. Esto disminuiría enormemente el efecto barrera y la selectividad de la membrana. También unos pocos aglomerados pueden crear un mal contacto con el polímero de modo que los gases podrían atravesar la membrana a través de huecos intersticiales del JDF-L1. A efectos prácticos los gases no tendrían que disolverse en la matriz polimérica y difundir, sino que atravesarían la membrana como si los aglomerados fueran un macroporo en la membrana, haciéndola inservible. La figura 3.3 muestra imágenes de SEM antes y después del proceso de desagregación, se observa claramente que el proceso es altamente eficaz rompiendo los aglomerados. Se ve también que las láminas ya no tienen en muchos casos una forma cuadrada sino que están rotas y con los bordes dañados. La rotura de las láminas se

puede deber a la reacción de desagregación, esta se realiza en medio básico; también se puede deber a que en la reacción se producen choques entre las láminas dañándolas y rompiendo sus bordes. Estos defectos modifican la relación longitud/espesor de las láminas haciéndola un poco más pequeña; esta modificación alteraría un poco al efecto barrera según la teoría de Cussler, aunque al mantenerse en valores altos la reducción en el efecto barrera es pequeña.

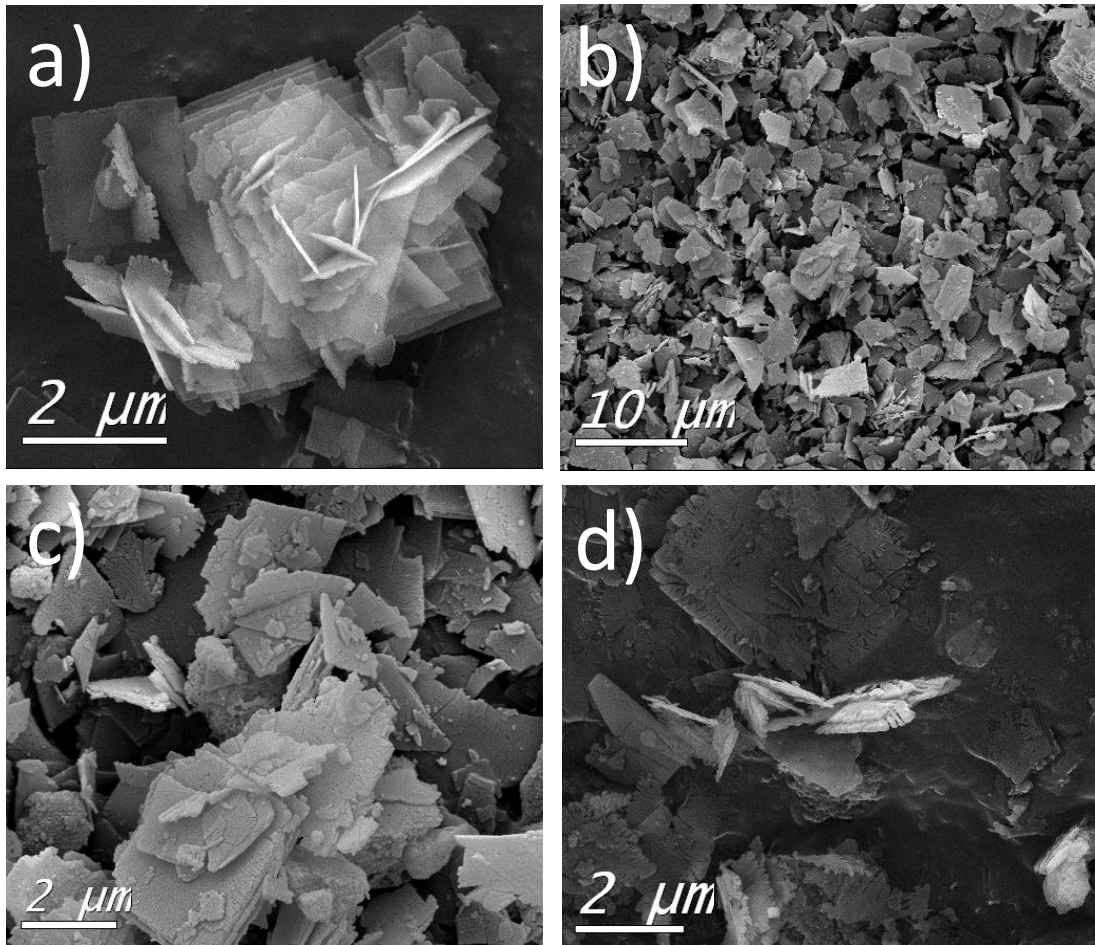


Figura 3.3: Imágenes de SEM de JDF-L1. a) JDF-L1 sin tratar; b) visión general de JDF-L1 desagregado; c) y d) láminas individuales de JDF-L1 desagregado.

Todas las membranas preparadas se observaron mediante SEM. En todos los casos se observó buen contacto entre las láminas de JDF-L1 y el polímero. Esto permitió tener conocimiento de la distribución del material inorgánico, así como saber si el material estaba orientado. Se prepararon muestras de la sección transversal de las membranas mediante congelación en nitrógeno líquido y posterior ruptura. La imagen de la sección transversal de una membrana preparada a partir de una disolución 10% en polímero de la figura 3.4 se hizo a partir de nueve imágenes de SEM cubriendo una longitud total de

360 μm . La imagen muestra una buena dispersión del material inorgánico así como la presencia de muchas láminas de JDF-L1 con orientación horizontal. En las fotografías con más detalle (figura 3.5) es posible observar que esta orientación preferencial de las láminas es bastante uniforme. En la figura 3.5a se han marcado con flechas rojas las láminas de JDF-L1. Casi todas las láminas observadas tienen buena orientación horizontal siendo el ángulo de inclinación pequeño. Tampoco se observaron aglomerados en las membranas, significando que el proceso de desagregación es efectivo. En todas las membranas se comprobó que había una ligera mayor cantidad de láminas de JDF-L1 en la parte inferior de las membranas que en la superior, esto es debido a cierta sedimentación de las láminas de JDF-L1 durante el proceso de evaporación del disolvente.

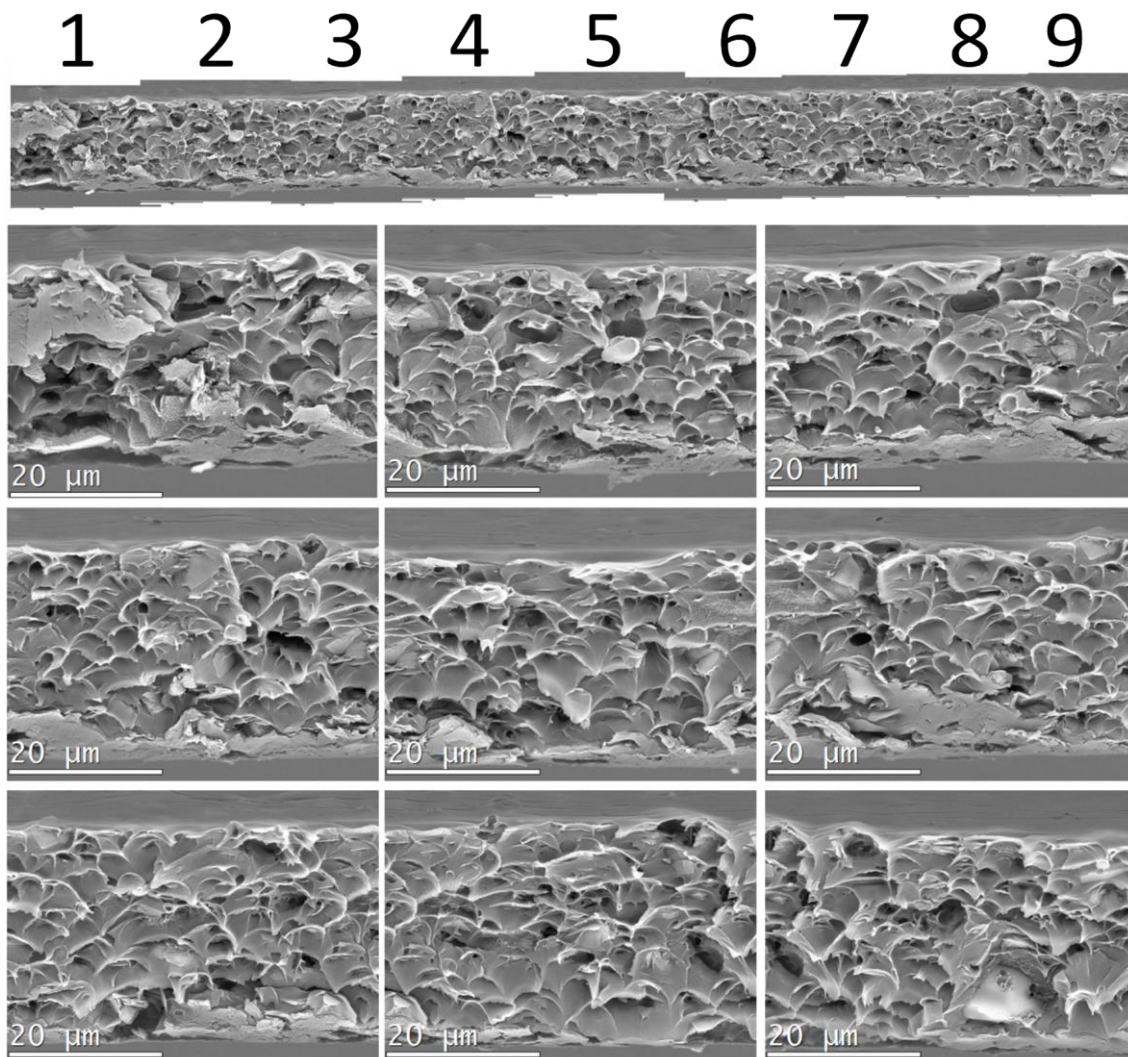


Figura 3.4: Imagen compuesta de varias fotografías de SEM y las imágenes utilizadas para su composición; representa la sección transversal de una membrana M2 (8% de JDF-L1) cubriendo una longitud total de 360 μm .

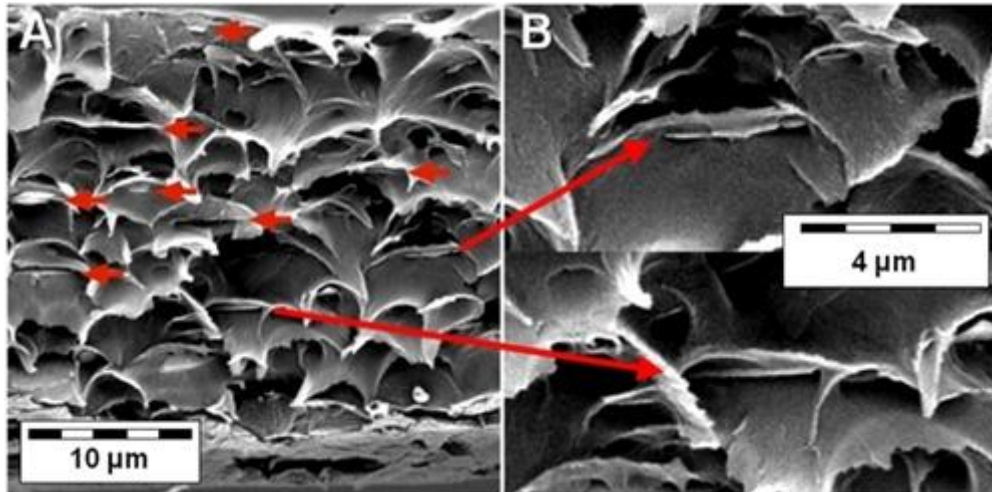


Figura 3.5: A) Imágen de SEM de la sección transversal de una membrana M2 (8% de JDF-L1) indicando las láminas de JDF-L1. B) ampliación de la imagen anterior.

La microscopía óptica se utilizó para obtener una vista magnificada a través de las membranas de las láminas de JDF-L1 dentro del material. Al observar la superficie de las membranas las láminas de JDF-L1 deberían aparecer como manchas oscuras dentro del polímero apareciendo éste más claro. Se esperaba que la orientación horizontal de las láminas haría más oscura la imagen que en el caso de una membrana con orientación aleatoria, donde se observaría las láminas de forma lateral. En las imágenes de microscopio óptico de membranas hechas a partir de una disolución 10% de polímero en disolvente (figura 3.6) se observa una mayor reducción de la claridad conforme aumenta la carga de material inorgánico. Esto sugiere una orientación perpendicular de las láminas de JDF-L1 respecto a la dirección de observación, por lo tanto se asume que hay una mayor orientación horizontal de las láminas de JDF-L1 en estas membranas. En el caso de membranas preparadas a partir de una disolución 13% en peso de polímero se ve una imagen más clara en todas las cargas preparadas, disminuyendo también aquella conforme aumenta la carga. En este caso el material inorgánico está peor orientado que en el de las membranas del 10% en peso de polímero.

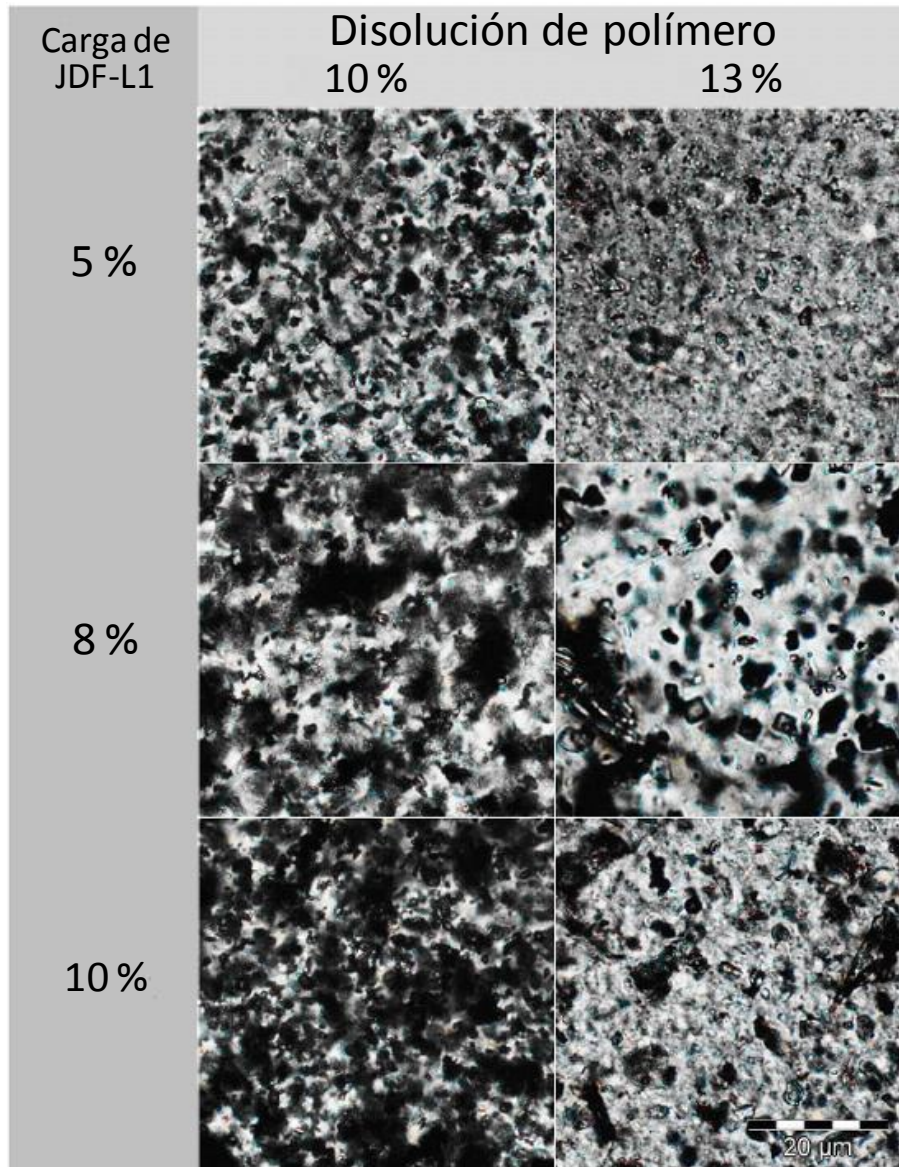


Figura 3.6: Imágenes de microscopio óptico de superficies de membranas con diferentes cargas. Membranas preparadas de disoluciones de polímero al 10% (izquierda) y 13% en peso (derecha)

3.2.2 Análisis termogravimétrico

Los análisis termogravimétricos ayudan a determinar la carga de material inorgánico, la cual debería ser similar al valor teórico. Los valores encontrados fueron 7,0, 8,7 y 13% cuando las cargas nominales eran 5, 8 y 10% en peso (figura 3.7), respectivamente. Estas discrepancias pueden estar relacionadas con una dispersión no homogénea del material inorgánico o por la sedimentación de JDF-L1 durante la preparación. Además no se observó pérdida de peso a temperaturas inferiores a 200°C confirmándose que el tratamiento térmico efectuado a las membranas fue suficiente para

eliminar cualquier traza de disolvente. La degradación de las membranas comienza sobre 400 °C y termina alrededor de 650 °C. Para el polímero puro la derivada tiene mínimo en 580 °C disminuyendo esta temperatura conforme aumenta la carga de JDF-L1 hasta un valor de 550 °C para una carga de 10% . En concordancia, Gorgojo et al.[58] han observado que en este polímero cuando se introduce Nu-6(2) exfoliada el material se degrada más rápido por la acción catalítica de la zeolita. Por el contrario en otros polímeros otros autores[130, 180] han observado un incremento de la estabilidad térmica al introducir el material inorgánico poroso lo que se ha atribuido a una interacción fuerte polímero-material inorgánico.

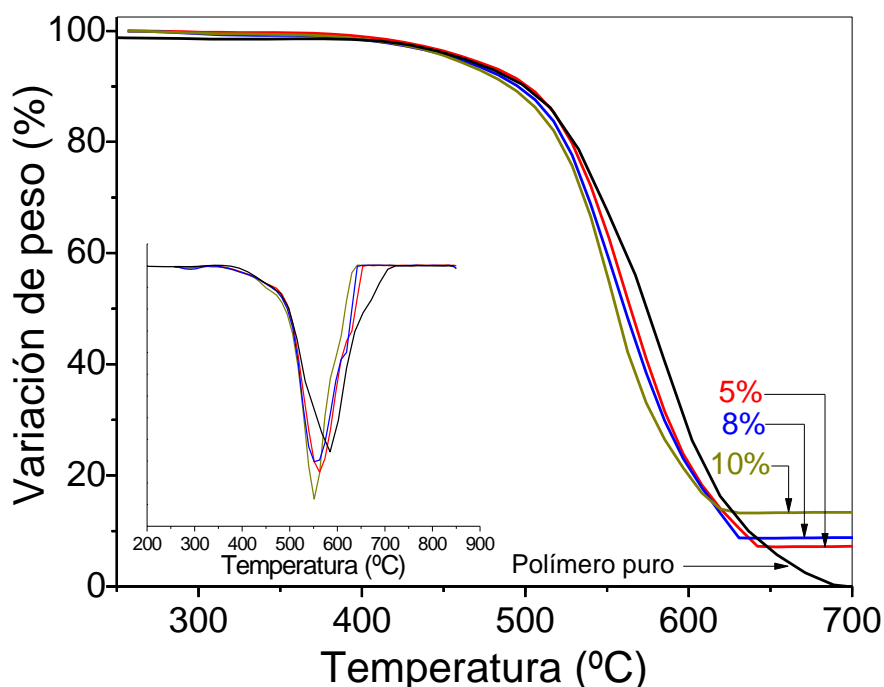


Figura 3.7: TGA de membranas con diferentes cargas de JDF-L1 (M1-M3).

3.2.3 Difracción de rayos-X

Es posible obtener información estructural y orientación del material inorgánico antes y después del proceso de desagregación así como de las membranas mediante difracción de rayos X. El difractograma de JDF-L1 desagregado en el que existen partículas laminares individuales (figura 3.8) es igual que el de JDF-L1 sin tratar ya que no se produce ningún cambio estructural en el correspondiente proceso. Se espera que las membranas preparadas con JDF-L1 desagregado muestren picos correspondientes a

JDF-L1 debido a su dispersión a lo largo de la matriz polimérica. Las intensidades de los picos también dan información acerca de la orientación de las láminas. Si tienen orientación horizontal los picos más intensos serán los que estén relacionados con la dirección [001] mientras que los picos relacionados con otras direcciones tendrán intensidades menores o incluso llegarán a desaparecer.

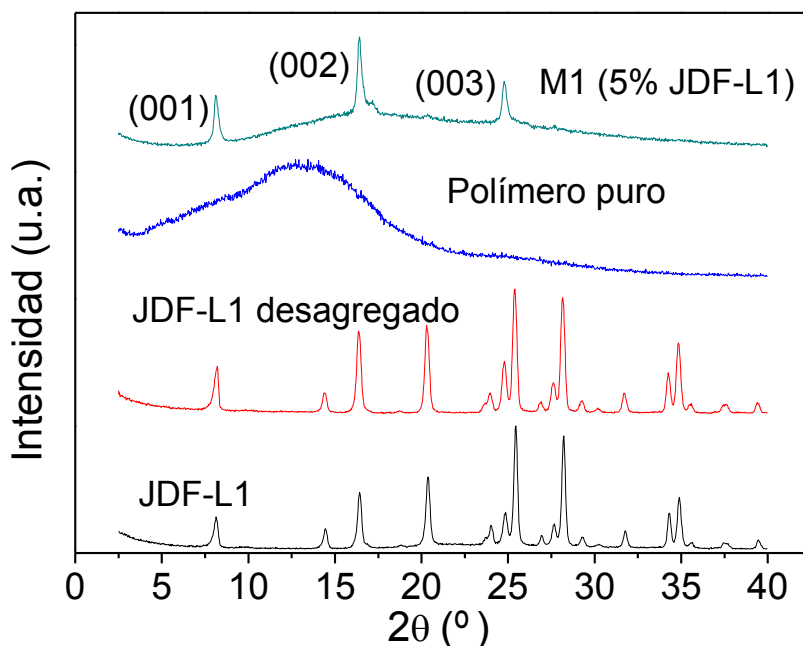


Figura 3.8: Difractogramas de JDF-L1 sin tratar, polímero puro, JDF-L1 desagregado y membrana M1 (5% de JDF-L1).

Siguiendo este razonamiento se encuentran principalmente tres picos en las membranas conteniendo 5% de JDF-L1 desagregado de la figura 3.8. Estos picos son los que aparecen a $2\theta = 8,3^\circ$, $16,4^\circ$ y $24,8^\circ$, los cuales corresponden a las direcciones cristalográficas [001], [002] y [003], respectivamente. La presencia de los tres picos correspondientes a las direcciones cristalográficas recién citadas confirma la presencia de JDF-L1 en la matriz polimérica, que mantiene su estructura laminar y que mayoritariamente se encuentran orientadas. Los difractogramas de todas las membranas mixtas preparadas (figura 3.9) muestran los tres picos mencionados que están relacionados con las caras del JDF-L1, los demás picos de la estructura (por ejemplo los picos a $2\theta = 20,3^\circ$, $25,4^\circ$, $28,2^\circ$ y $34,9^\circ$) o no están presentes o tienen intensidades muy pequeñas. El polímero puro da un pico muy ancho sobre un ángulo a 13° que está relacionado con el espaciado entre cadenas de polímero.

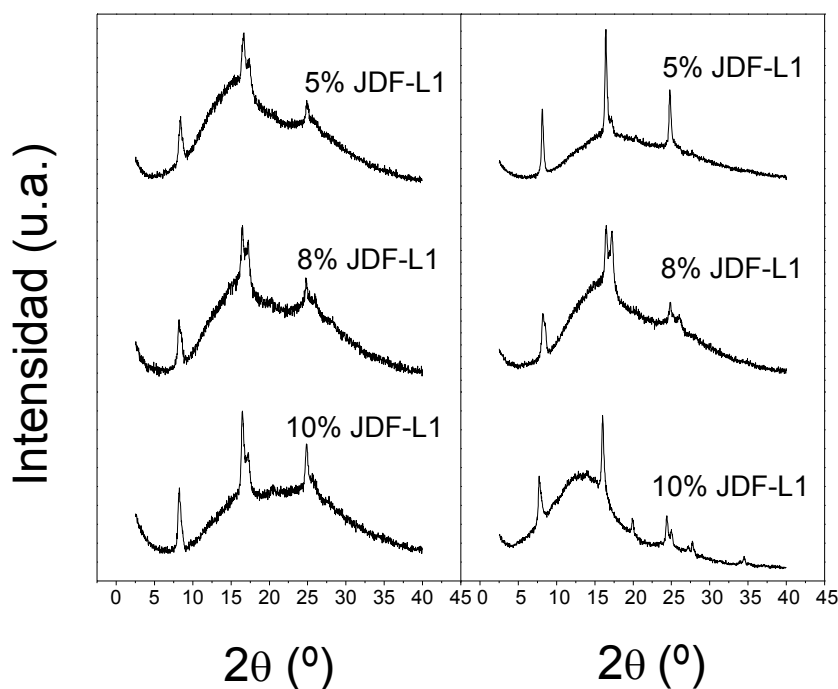


Figura 3.9: Difractogramas de MMM con diferentes cargas de JDF-L1. Disolución 13% en peso de polímero (Izquierda) y 10% en peso de polímero (Derecha).

Como se ha comentado, las reflexiones asociadas a las caras [001], [002] y [003] son más intensas debido a la orientación vertical de las láminas de JDF-L1 desagregado. Si se cambia el ángulo de inclinación de las membranas durante la medición de la difracción de rayos X, la intensidad de los picos mencionados debería disminuir al cambiar también la orientación de las caras de las láminas de JDF-L1 desagregado. El pico a $2\theta = 8,3^\circ$ relacionado con la dirección [001] se eligió para esta medida al ser el pico más intenso de las tres reflexiones relacionadas con la orientación de las láminas. Se analizaron las dos membranas con 8% en peso de carga de material inorgánico pero una membrana fue preparada a partir de una disolución 10 % en peso de polímero y la otra de una disolución 13% en peso de polímero. La figura 3.10 muestra cómo decrecen las intensidades del pico seleccionado conforme aumenta el ángulo de inclinación del soporte en los dos casos. Esta disminución de intensidad es más pronunciada en el caso de la membrana preparada a partir de la disolución 10% en peso de polímero, lo que indica una orientación preferencial horizontal mayor respecto al 13% en peso de polímero.

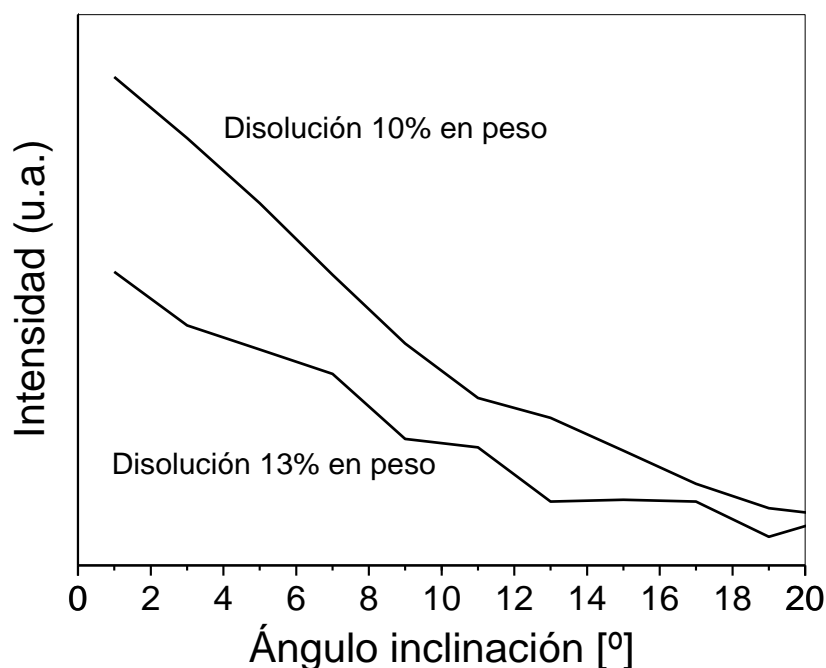


Figura 3.10: Intensidad del pico a $2\theta = 8,3^\circ$ variando el ángulo de inclinación del portamuestras durante la medida de XRD.

3.2.4 Espectroscopia Raman

Se midieron los espectros de Raman con luz polarizada de todas las membranas, con el objetivo de completar la información sobre la orientación de las láminas. En estos experimentos, un haz de láser polarizado se enfocó en la superficie de las membranas y el espectro Raman se recogió a través de un polarizador seguido de un interferómetro. Se esperarían pocas diferencias en la observación si el material estuviera situado de forma aleatoria. Sin embargo si el material está orientado se verían diferencias significativas entre la medida paralela y la perpendicular, siendo las diferencias mayores cuanto mayor fuera el grado de orientación.

La mayoría de los picos del espectro están relacionados con el polímero como se puede ver en la figura 3.11 para el polímero puro, Se observa que la matriz polimérica no está orientada al azar ya que existen ligeras diferencias entre los espectros paralelo y perpendicular. La inclusión del material inorgánico puede inducir cambio en la orientación en las cadenas de polímero y las señales del polímero se verían afectadas en cierto grado aunque los cambios entre los espectros con orientación paralela y perpendicular pueden ser considerados como una muestra del grado de orientación,

donde una variación pronunciada en el espectro perpendicular es el resultado de una mayor orientación horizontal de las láminas. Con un polarizador perpendicular, el efecto más remarcable de la adición del material inorgánico es la desaparición y estrechamiento de algunas señales en el rango espectral entre 500 y 200 cm^{-1} (figura 3.12). Sin embargo, en el espectro perpendicular, una señal intensa del polímero a 430 cm^{-1} también desaparece esto permite observar un pico característico del JDF-L1 a 465 cm^{-1} en las membranas con una carga del 8% en peso de material inorgánico. Los espectros Raman de las diferentes membranas se muestran en la figura 3.12. El efecto es más intenso en membranas preparadas a partir de una disolución 10% en peso de polímero que en las membranas preparadas a partir de una disolución 13% en peso de polímero. Esto está en consonancia con los resultados de XRD y microscopía óptica que también mostraban mejor orientación al utilizar una disolución 10% en peso de polímero.

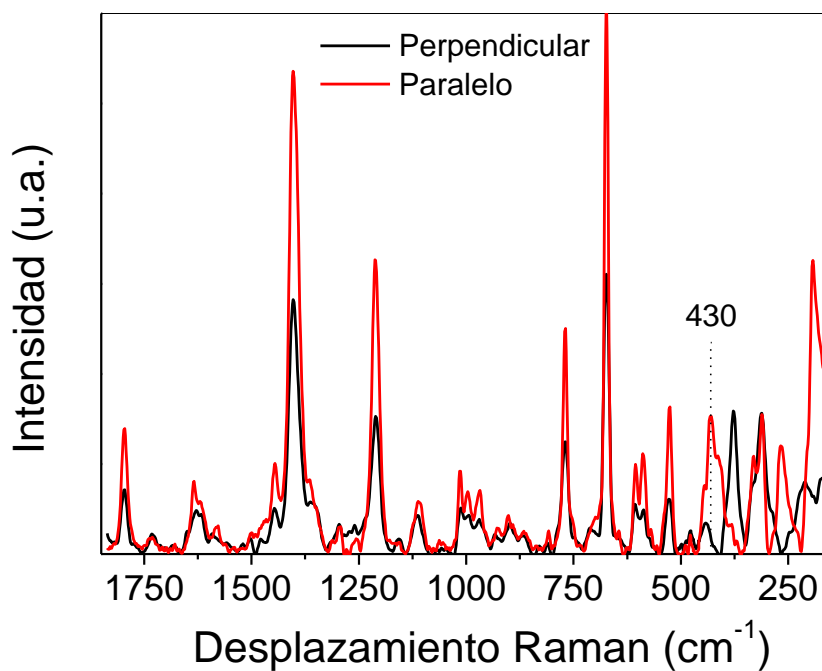


Figura 3.11: Espectro Raman de membranas de polímero puro.

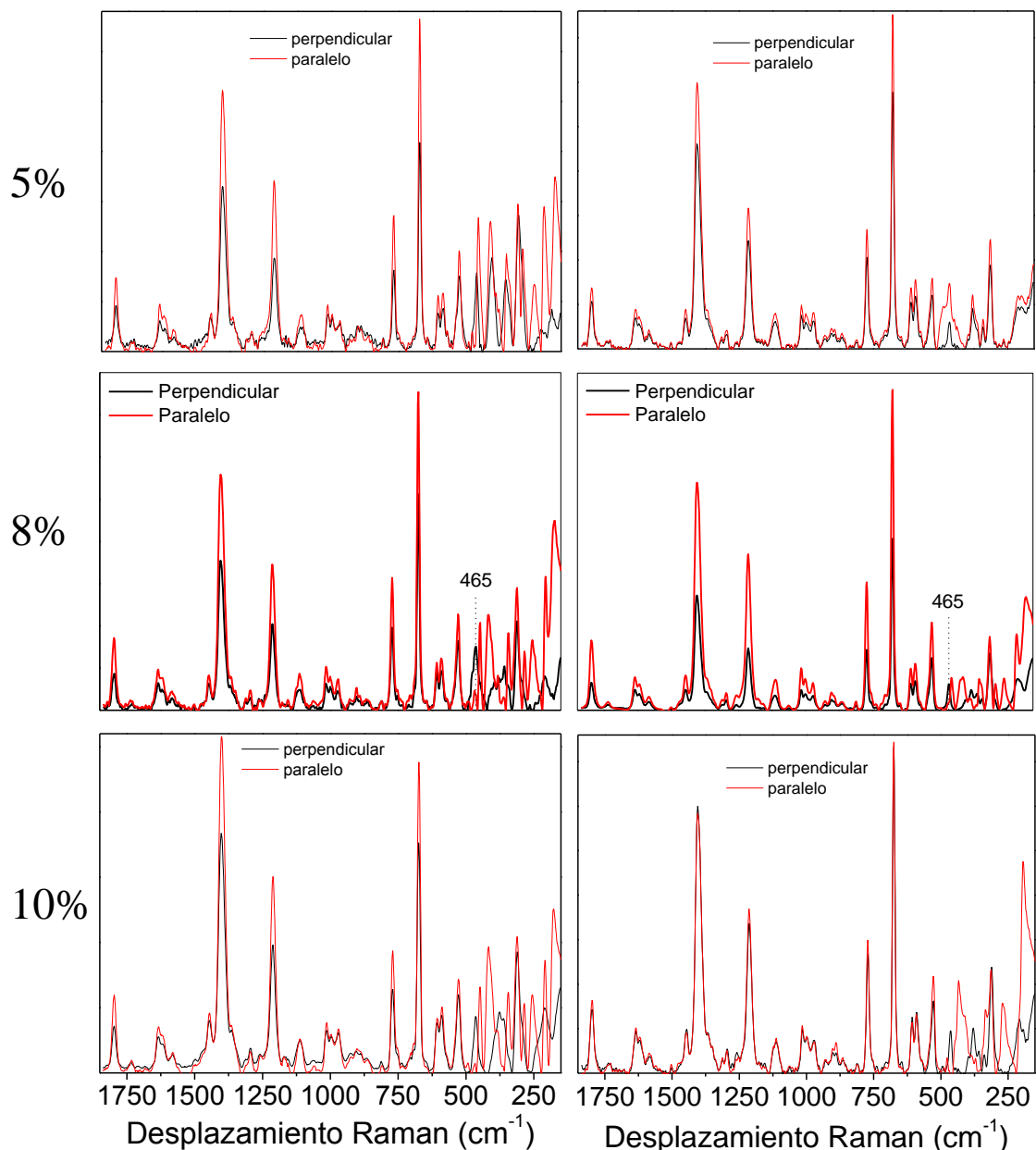


Figura 3.12: Espectros Raman de las diferentes condiciones de membranas preparadas con disoluciones de polímero del 10% (izquierda) y del 13% en peso (derecha). A la izquierda se indica la carga de JDF-L1.

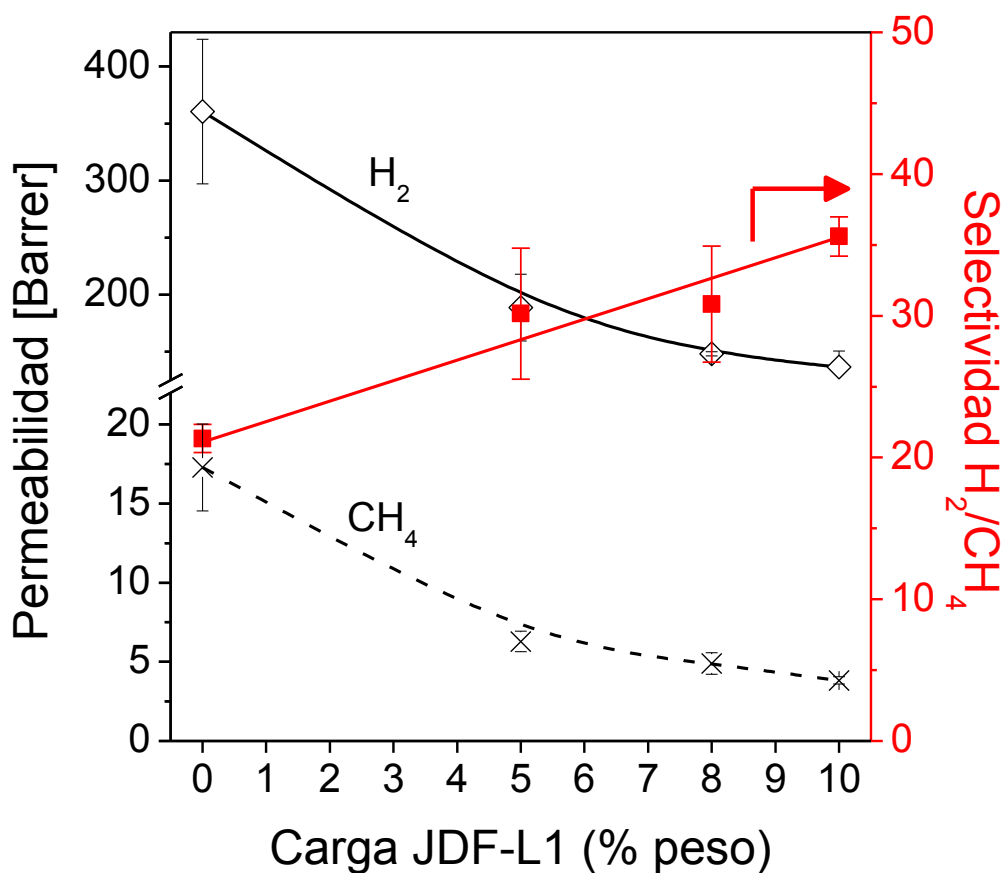
3.3 Resultados de permeación de gases

Membranas mixtas conteniendo cargas de JDF-L1 desagregado de 0, 5, 8 y 10% en peso nominal preparadas a partir de disoluciones de 10 y 13% en peso de polímero se usaron para separar mezclas equimolares de H₂/CH₄ y O₂/N₂. El tamaño de poro del JDF-L1 es alrededor de 3 Å (además el JDF-L1 no muestra adsorción significativa de N₂) y los diámetros cinéticos de H₂, CH₄, O₂ y N₂ son 2,89, 3,87, 3,46 y 3,64 Å respectivamente, como consecuencia de estos valores de diámetros cinéticos se espera

que H_2 permee más fácilmente que CH_4 y que se incremente la selectividad H_2/CH_4 . En el caso de la mezcla O_2/N_2 ninguna de las dos moléculas puede pasar a través de los poros del JDF-L1, y se espera una disminución en la permeabilidad de los dos gases sin aumento de la selectividad. También cabe predecir que una mejor orientación de las láminas de JDF-L1 desagregado potencie los dos efectos: el efecto barrera en la mezcla O_2/N_2 y mejore la selectividad para la mezcla H_2/CH_4 .

3.3.1 Resultados para la mezcla H_2/CH_4

En el caso de la mezcla H_2/CH_4 , en función de la carga de material inorgánico (Figura 3.13), la permeabilidad de CH_4 decrece más drásticamente que la de H_2 resultando en un aumento de la selectividad H_2/CH_4 . Esto sugiere, como se esperaba del análisis de diámetros cinéticos y tamaño de poro, que las moléculas de H_2 permean a través de las láminas de JDF-L1 mientras que las moléculas de CH_4 no son capaces de pasar a través de los poros, siendo el material inorgánico una barrera eficaz para el CH_4 .



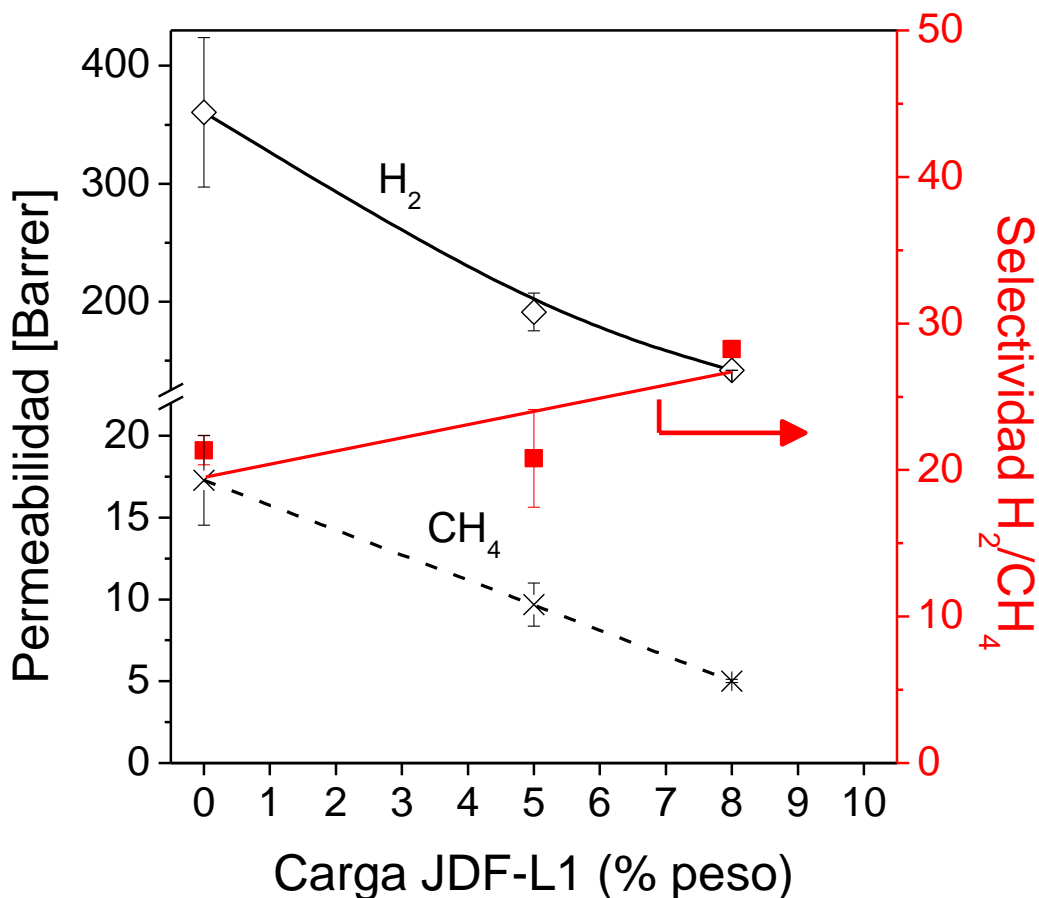


Figura 3.13: Permeabilidad y selectividad para la mezcla equimolar H₂/CH₄ con membranas preparadas con disoluciones de polímero del 10% (página anterior) y del 13% en peso (esta página). T= 35° C. Desviaciones estandar obtenidas de 2-3 membranas.

En la Figura 3.13, al comparar los resultados de permeación de la mezcla H₂/CH₄ para membranas preparadas a partir de una disolución 10% en peso de polímero con las que se prepararon a partir de otra al 13%, se observa que en las últimas el incremento de selectividad es menor. Cuanto mejor orientadas están las láminas de JDF-L1 desagregado en la matriz polimérica mayor es la reducción en la permeabilidad de CH₄, traduciéndose en una mejor selectividad H₂/CH₄. Esto está en buena concordancia con la caracterización previa que mostraba mejor orientación en las membranas preparadas a partir de la disolución al 10% en peso de polímero. En el caso de una carga de 5% en peso de JDF-L1, las membranas preparadas con la disolución al 10% en peso de polímero (membrana M1 de la tabla 3.2) tuvieron unas permeabilidades de H₂ y CH₄ de 189 y 6,3 Barrer respectivamente, y una selectividad H₂/CH₄ de 30,2. En cambio, las membranas preparadas con la misma carga de JDF-L1 de la disolución al 13% tuvieron

unas permeabilidades para H₂ y CH₄ de 191 y 9,7 Barrer respectivamente, siendo la selectividad 20,8 (membrana M4 de la tabla 3.2). Una buena orientación las láminas paralela a la membrana produce una reducción adicional de permeabilidad para CH₄ mejorando la selectividad. Como ya se ha explicado, este efecto se debe a que solo las moléculas de H₂ son capaces de permear a través de las láminas de JDF-L1. Este incremento de selectividad observado en las membranas preparadas a partir de una disolución 10% en peso de polímero corrobora la hipótesis de que el H₂ es capaz de permear a través de los poros del JDF-L1. En cualquier caso, como se comprueba, una peor orientación o incluso una distribución aleatoria de las láminas de JDF-L1 también incrementa la tortuosidad del camino de la difusividad molecular mejorando la selectividad.

Tabla 3.2: Resultados de permeabilidad y selectividad para la mezcla H₂/CH₄.

Membrana	Permeabilidad [Barrer]		Selectividad H ₂ /CH ₄	Descenso de permeabilidad respecto Pol. Puro	
	H ₂	CH ₄		H ₂	CH ₄
Polímero Puro	368 ± 52	17,6 ± 2,2	21,3 ± 1,0	-	-
M1 (5% JDF-L1)	189 ± 29	6,3 ± 0,7	30,2 ± 4,6	49 %	64 %
M2 (8% JDF-L1)	148 ± 2	4,9 ± 0,7	30,8 ± 4,1	60 %	72 %
M3 (10% JDF-L1)	137 ± 14	3,8 ± 0,2	35,6 ± 1,4	63 %	78 %
M4 (5% JDF-L1)	191 ± 16	9,7 ± 1,3	20,8 ± 3,3	48 %	45 %
M5 (8% JDF-L1)	142 ± 0	5,0 ± 0,1	28,3 ± 0,6	62 %	72 %

3.3.2 Resultados para la mezcla O₂/N₂

En la mezcla O₂/N₂ el aumento de carga de material inorgánico disminuye la permeabilidad para ambos gases, mientras que la selectividad se mantiene prácticamente constante dadas las dimensiones del poro del JDF-L1 y de los diámetros cinéticos de O₂ y N₂. Ninguna de las dos moléculas de esta mezcla puede permear a través de las láminas de JDF-L1 desagregado, lo que concuerda con la disminución de la permeabilidad observada para ambos gases (figura 3.14). En el caso de la selectividad una mejor o peor orientación de las láminas en la matriz polimérica no tiene casi influencia.

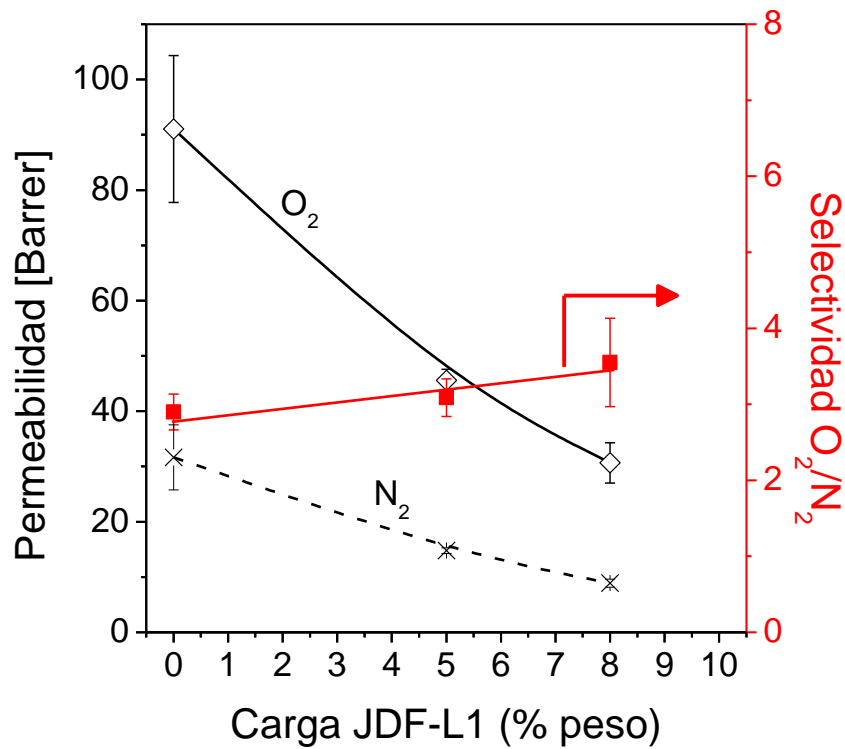
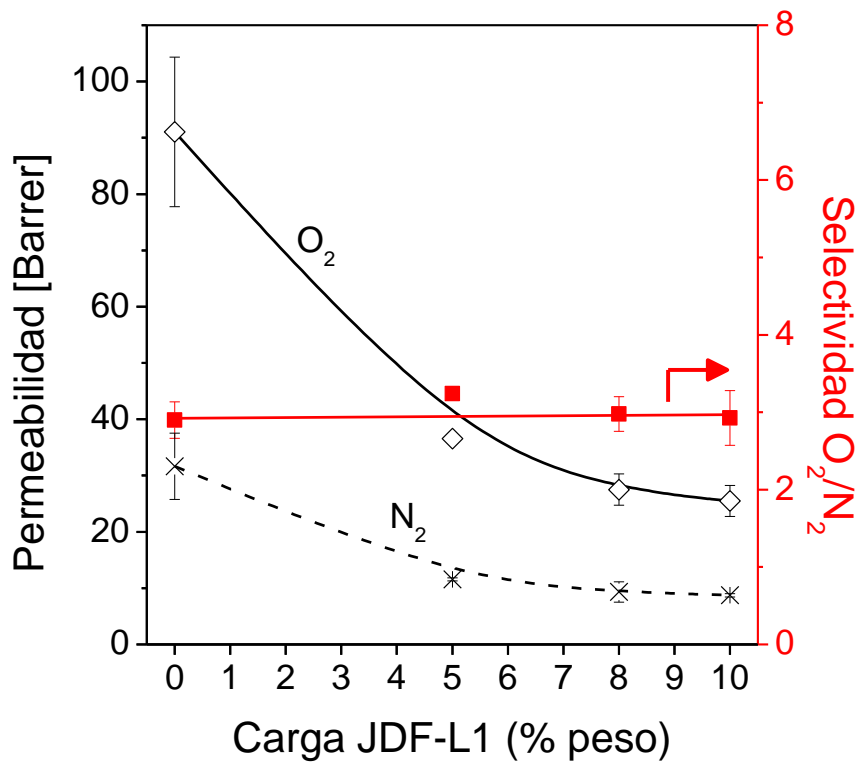


Figura 3.14: Permeabilidad y selectividad para la mezcla equimolar O₂/N₂ para membranas preparadas a partir de disoluciones de polímero del 10% (arriba) y del 13% en peso (abajo). T= 35 °C. Desviaciones estandar obtenidas de 2-3 membranas.

La selectividad O_2/N_2 es 2,9 para el polímero puro y con una carga de material inorgánico de 5% para membranas preparadas de disoluciones 10 y 13% en peso de polímero (Membranas M1 y M4, respectivamente, de la tabla 3.3), 3,2 y 3,1, respectivamente. Aun con todo, la mejor orientación de las láminas de titanosilicato en las membranas preparadas a partir de una disolución 10% en peso de polímero produce un mayor efecto barrera en términos de reducción de permeabilidad de O_2 , lo cual puede ser interesante para la fabricación de recubrimientos antioxidantes[181]. Por ejemplo para cargas de JDF-L1 de 5 y 8% en peso, las membranas mixtas preparadas a partir de una disolución al 10% en peso de polímero tienen menores permeabilidades de O_2 (36,6 y 27,5 Barrer respectivamente) que las membranas preparadas de una disolución 13% en peso de polímero (45,6 y 30,7 Barrer, respectivamente) mientras que para el polímero puro se determinó una permeabilidad de 91,1 Barrer (tabla 3.3).

Tabla 3.3: Resultados de permeabilidad y selectividad para la mezcla O_2/N_2 .

Membrana	Permeabilidad [Barrer]		Selectividad ad O_2/N_2	Descenso de permeabilidad respecto Pol. puro	
	O_2	N_2		O_2	N_2
Polímero puro	$91,1 \pm 13,3$	$31,7 \pm 5,9$	$2,9 \pm 0,2$	-	-
M1 (5% JDF-L1)	$36,6 \pm 0,0$	$11,6 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,0$	60 %	64 %
M2 (8% JDF-L1)	$27,5 \pm 2,8$	$9,3 \pm 1,8$	$3,0 \pm 0,2$	70 %	71 %
M3 (10% JDF-L1)	$25,5 \pm 2,8$	$8,7 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,3$	72 %	72 %
M4 (5% JDF-L1)	$45,6 \pm 2,0$	$14,8 \pm 0,5$	$3,1 \pm 0,3$	50 %	53 %
M5 (8% JDF-L1)	$30,7 \pm 3,7$	$8,9 \pm 0,7$	$3,5 \pm 0,6$	66 %	72 %

En general para las dos mezclas estudiadas, la desviación estándar de las medidas de permeabilidad fue mayor para el polímero puro que para las membranas mixtas. Una primera suposición es que esto está relacionado con el tamaño de las muestras medidas ya que las membranas mixtas se prepararon con aluminio y resina epoxi tal como se muestra en el capítulo experimental. Las muestras de polímero puro tienen un diámetro de 3,9 cm, el cual es 4 veces mayor que el de algunas membranas mixtas (aproximadamente 1 cm).. Esto puede provocar que las muestras de polímero puro no tuvieran un espesor totalmente uniforme a lo largo de toda el área medida provocando un mayor error experimental.

3.3.3. Comparación con límite de Robeson

Representando los resultados de permeación para la mezcla H₂/CH₄ (tabla 3.2) en el diagrama de Robeson (figura 3.15), se aprecia claramente que las membranas se mueven por debajo y de forma paralela al límite de 1991 hacia mayores selectividades y menores permeabilidades conforme aumenta la carga de JDF-L1. Para la mezcla O₂/N₂ (figura 3.16) no se consigue aumentar la selectividad (debido a que JDF-L1 no es selectivo para esta mezcla) pero sí que disminuye la permeabilidad, en términos del diagrama de Robeson ya que se aleja del límite de 1991. En esta mezcla el único efecto observado es el de efecto barrera, membranas con efecto barrera tienen aplicaciones en la industria alimentaria y para la fabricación de recubrimientos antioxidantes.

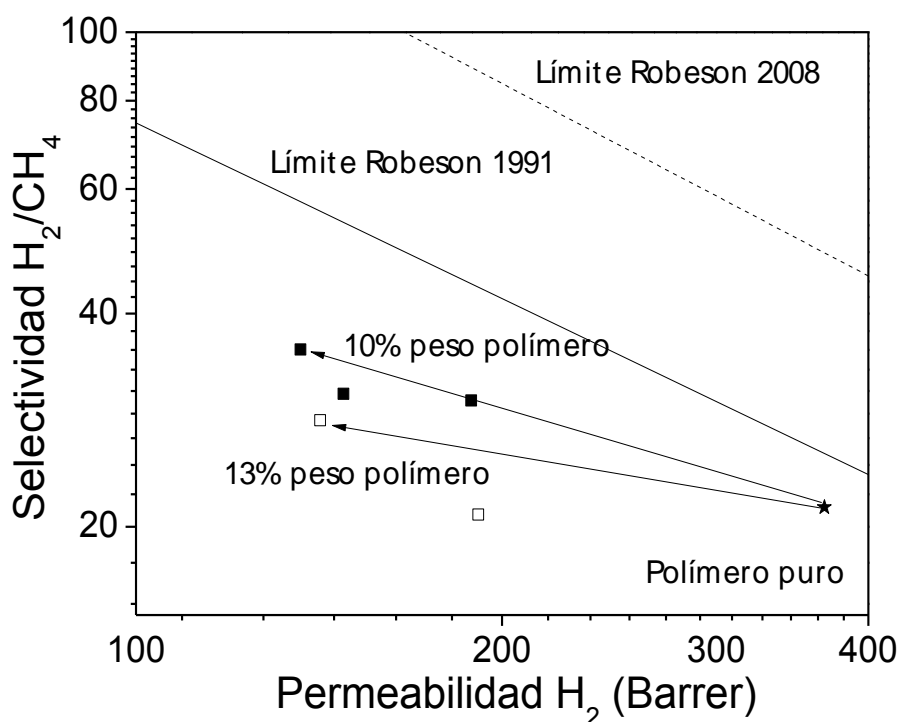


Figura 3.15: Diagramas de Robeson para H₂/CH₄. Símbolos cerrados membranas preparadas de una disolución 10% en peso de polímero; símbolos abiertos membranas preparadas de una disolución 13% en peso de polímero.

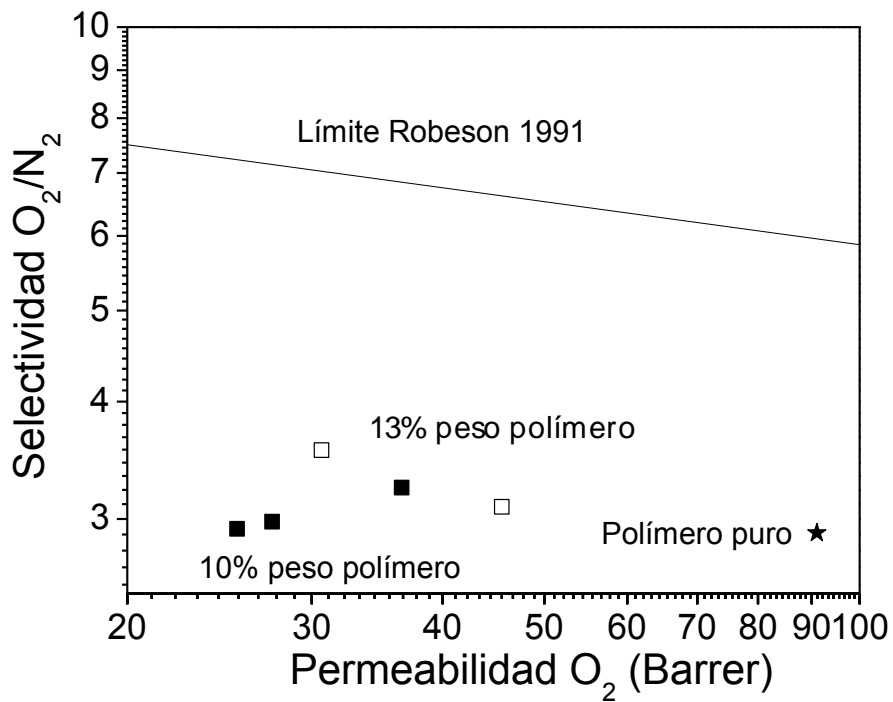


Figura 3.16: Diagrama de Robeson para O₂/N₂. Símbolos cerrados membranas preparadas de una disolución 10% en peso de polímero; símbolos abiertos membranas preparadas de una disolución 13% en peso de polímero.

3.3.4 Análisis cuantitativo de los resultados de permeación

Cussler en sus trabajos[22, 26], ha propuesto varios modelos matemáticos para predecir las permeabilidades de membranas mixtas con materiales inorgánicos orientados, que pueden ser selectivos o no. La teoría más básica asume orientación perfecta del material inorgánico permeable con espacio constante entre las láminas[26]. En otro modelo se calculan las permeabilidades con láminas orientadas no permeables[22]. Utilizando las ecuaciones de ambos modelos, es posible calcular las permeabilidades de los gases a través de las membranas mixtas preparadas en este trabajo. Así, la Ec.3.1 se aplica para membranas con láminas orientadas permeables mientras que la Ec. 3.2 sirve para láminas orientadas no permeables.

$$\frac{P_0}{P} = 1 - \theta + \frac{1}{\frac{1}{\delta\theta} + \frac{1-\theta}{\alpha^2\theta^2}} \quad \text{Ec.3.1}$$

$$\frac{P_0}{P} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2\theta^2}{1 - \theta} \quad \text{Ec. 3.2}$$

Donde P_0 es la permeabilidad del polímero puro; P es la permeabilidad de la membrana mixta; θ es la fracción de volumen del material inorgánico en la membrana mixta; δ es la relación entre los coeficientes de difusividad entre el polímero puro y el material inorgánico; y α es la relación entre la longitud y el espesor (“aspect ratio”) de las láminas de titanosilicato.

A partir de varias imágenes de SEM se calculó un α de 27 (espesor = 100 ± 7 nm y longitud de lámina = $2,7 \pm 0,6$ μm) para las láminas de JDF-L1 desagregado. Las fracciones de volumen se calcularon a partir de los valores experimentales de carga, utilizando como densidades del polímero puro y JDF-L1 1,3 (calculada experimentalmente) y 2,3 g/cm^3 (obtenida con el programa Materials Studio) respectivamente. Los valores obtenidos de θ fueron 0,051, 0,067 y 0,099 para las cargas nominales de 5, 8 y 10% en peso, respectivamente (Tabla 3.4). Aplicando la ecuación 1 para membranas preparadas de disoluciones al 10% en peso de polímero en el caso de la mezcla H_2/CH_4 , se obtuvo el coeficiente de difusividad δ para estos gases. Los cambios en el coeficiente de solubilidad se asumieron despreciables en el intervalo de cargas estudiado. De esta forma, la relación de difusividades δ es igual al cociente de permeabilidades de las fases orgánica e inorgánica y las permeabilidades a través del material inorgánico se calcularon como 13,9 y 0,21 Barrer para H_2 y CH_4 , respectivamente.

La permeabilidad de CH_4 a través de las láminas de JDF-L1 es muy baja pero ciertamente no es cero. Esto se puede explicar por el hecho de que el modelo asume unas condiciones ideales que no se dan en las membranas experimentales. Las principales diferencias son que en las membranas mixtas la orientación no es perfecta y que hay todavía agregados de JDF-L1 presentes en la membrana. Adicionalmente las

láminas tienen una distribución de tamaños y espesores que provoca una desviación estándar para la relación entre la longitud y el espesor calculada.

Si se aplica la ecuación del modelo de láminas orientadas no permeables (Ec.3.2) parece ser más preciso para predecir la permeabilidad de CH_4 de las membranas, ya que las láminas de JDF-L1 no son permeables al CH_4 . Para la mezcla O_2/N_2 también se tiene que utilizar este modelo ya que ninguno de los dos gases puede pernear tampoco a través de las láminas de JDF-L1. La relación P_0/P calculada, que es independiente del gas, se muestra en la tabla 3.4 junto con los valores experimentales para cada gas. Teniendo en cuenta las condiciones no ideales antes mencionadas, las relaciones experimentales para las membranas mixtas generan pocas diferencias con los valores calculados excepto en las membranas con un 10% de JDF-L1 que para oxígeno y nitrógeno se obtuvo una permeabilidad mayor de lo esperado. Las membranas preparadas a partir de una disolución 13 % en peso de polímero mostraron en todos los casos permeabilidades más altas por lo que no se ajustaron al modelo de Cussler, como se ha comprobado en la caracterización de las membranas la orientación de las láminas es peor haciendo que no se pueda aplicar el modelo.

Tabla 3.4: Reducciones de permeabilidad de CH_4 , O_2 y N_2 experimentales y predecidas por el modelo de Cussler de la Ec.3.2 para membranas con 10% en peso de polímero.

Carga (% en peso)	Fracción de volumen	P_0/P experimental			
		calculada	metano	oxígeno	nitrógeno
5	0,051	2,0	2,8	2,5	2,8
8	0,067	2,7	3,5	3,3	3,4
10	0,099	4,9	4,5	3,6	3,6

3.4 Conclusiones

- Los aglomerados de JDF-L1 pueden desagregarse para obtener láminas individuales de JDF-L1 sin perder su estructura cristalina.
- Se pueden preparar membranas mixtas con diferentes cargas de este JDF-L1 se prepararon utilizando como fase orgánica la copoliimida 6FDA-

4MPD/6FDA-DABA 4:1. En general estas membranas muestran un buen contacto entre ambas fases y una dispersión homogénea.

- La concentración de la disolución de polímero en disolvente tiene un papel crucial en como se distribuyen las láminas de JDF-L1 a través del espesor de la membrana; concentraciones altas impiden una buena orientación reduciéndose la movilidad de las láminas. Por su parte, valores bajos de concentración (lógicamente ligados a menores valores de viscosidad) producen sedimentación de las láminas y no se produce orientación de las mismas.
- Dentro de las membranas las láminas de JDF-L1 tienen orientación horizontal. La difracción de rayos X mostró orientación de las láminas de JDF-L1 estando presentes únicamente los picos relacionados con las caras de las láminas; al variar la inclinación del portamuestras se observó que la intensidad del pico (001) disminuía indicando orientación de las láminas. Las microscopías óptica y electrónica así como la espectroscopia Raman confirmaron la orientación de las láminas.
- Los resultados de permeación de la mezcla H_2/CH_4 muestran que la selectividad para hidrógeno aumenta con la carga de JDF-L1. Este efecto es más pronunciado para membranas preparadas a partir de una disolución 10% en peso de polímero. Los resultados de estas membranas mixtas está en concordancia con la orientación preferencial horizontal que se ha encontrado. La diferencia entre los diámetros cinéticos es la causa del incremento de selectividad. Las moléculas de hidrógeno pueden permear a través de las láminas de JDF-L1 mientras que el metano tiene que permear a través de la fase polimérica.
- El mayor incremento de la selectividad H_2/CH_4 se obtuvo de una membrana preparada a partir de una disolución 10% en peso de polímero y con una carga de JDF-L1 del 10%. En este caso la selectividad aumentó desde 21,3 para el polímero puro hasta 35,6 para las membranas mixtas, aunque la permeabilidad disminuye de 368 Barrer para el polímero pura a 137 Barrer en las membranas mixtas.

- En el caso de la mezcla O_2/N_2 , los diámetros cinéticos de ambos gases son demasiado grandes para poder pernearse a través de las láminas de JDF-L1. Por esta razón la carga de JDF-L1 no modifica la selectividad si no que incrementa el efecto barrera.
- El modelo de Cussler se aplicó a los resultados de permeación, para hidrógeno se utilizó el modelo de láminas permeables mientras que para metano, oxígeno y nitrógeno se aplicó el modelo de láminas impermeables. Los resultados experimentales se aproximan a los calculados por los modelos.

4.1 Introducción

4.2 Caracterización de las membranas y esferas de MCM-41

- 4.2.1 Microscopía electrónica de las esferas de MCM-41
- 4.2.2 Difracción de rayos X de esferas de MCM-41
- 4.2.3 Caracterización mediante análisis termogravimétricos
- 4.2.4 Análisis BET
- 4.2.5 Microscopía electrónica de membranas
- 4.2.6 Difracción de rayos X de membranas

4.3 Resultados de permeación

- 4.3.1 Membranas con esferas de MCM-41
- 4.3.2 Membranas con MCM-41 y JDF-L1

4.4 Conclusiones

4.1 Introducción

De acuerdo a la definición de la IUPAC[70] los materiales porosos pueden dividirse en tres clases: microporosos (< 2nm), mesoporosos (2-50 nm) y macroporosos (>50 nm). Los sólidos porosos se usan industrialmente como adsorbentes y en catálisis, ya sea como soportes o por su propia actividad catalítica. Los materiales microporosos incluyen, entre otros, desde sílice amorfa y geles inorgánicos hasta materiales cristalinos como las zeolitas que son unos de los materiales más utilizados comercialmente. Sin embargo sus aplicaciones están limitadas por su pequeño tamaño de poro que causa problemas de difusión y limita el acceso de moléculas de gran tamaño por lo que se ha investigado ampliamente en obtener zeolitas con un mayor tamaño de poro. La zeolita UTD-1[182, 183] es una de las zeolitas conocidas con mayor tamaño de poro siendo este de $7,5 \times 10 \text{ \AA}$.

Los primeros materiales mesoporos ordenados fueron la familia de materiales M41S, los cuales fueron descubiertos por Mobil[71]. Las características de estos materiales son su enorme superficie específica y su estrecha distribución de tamaño de poro, con diámetros de poro controlables desde 1,5 nm a 10 nm. Como se ha indicado en el capítulo 1 la familia de M41S consiste principalmente de MCM-41, que tiene una estructura unidimensional ordenada porosa hexagonal, MCM-48, que tiene una estructura ordenada porosa cúbica y MCM-50, que tiene una estructura tridimensional laminar. Sus propiedades hacen que tengan aplicaciones industriales como soportes para catalizadores[184-186], adsorbentes, materiales para la administración de fármacos[187], inmovilización de enzimas[188] y para la preparación de membranas mixtas[189]. La síntesis, caracterización y aplicación de los materiales de la familia M41S se ha revisado ampliamente en la literatura[190, 191]. Existen otros materiales mesoporosos como el SBA-15[72, 73], TUD-1[192] y HMM-33[193] que tienen aplicaciones para la administración de fármacos[194], catálisis y adsorción.

La síntesis de MCM-41 fue descrita por primera vez por Beck et al.[81] siendo el primer material descubierto del grupo M41S[195-198]. El proceso de síntesis es una variación del método de Stöber[165] para la síntesis de partículas de sílice, añadiendo un surfactante que forma los canales de poros una vez eliminado. El tamaño de poro entre 2 y 3 nm se puede controlar con las condiciones de síntesis como temperatura pero

especialmente con el surfactante utilizado. El área superficial se sitúa en valores de aproximadamente $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Con este proceso de síntesis se obtienen partículas desde 25 nm hasta $10 \mu\text{m}$ [163].

Las propiedades de permeación de gases de un polímero están acotadas por el límite de Robeson[97, 98] (ver figura 1.11), que muestra la existencia de una relación inversa entre la permeabilidad y la selectividad (polímeros con alta permeabilidad son poco selectivos y viceversa). Tanto la permeabilidad como la selectividad son importantes en aplicaciones industriales por razones económicas, por lo que la zona con altas selectividades y permeabilidades es atractiva y todos los esfuerzos por mejorar las membranas existentes deben ir en la dirección de acercarse a esta zona.

Una de las posibilidades para mejorar las membranas poliméricas son las membranas mixtas[91], en las cuales se buscan las propiedades de los polímeros (buena procesabilidad, bajo coste de producción...) añadiendo como carga un material que mejore las propiedades de permeación del polímero, este material puede ser una zeolita[114], sílice porosa[112], nanotubos de carbono[199, 200], metasilicatos[201], MOF's[138], carbones activos, etc...

El material mesoporoso ordenado MCM-41 se ha utilizado para mejorar la permeabilidad y selectividad de membranas tanto de polisulfona[112, 202, 203] como de poliimida[130, 204, 205]. En principio los poros de 2-3 nm que posee el MCM-41 permitirían la difusión de moléculas de gas mejorando la permeabilidad de las membranas mixtas. Los incrementos de selectividad que se observan utilizando este tipo de cargas[129, 202] se atribuyen a la rigidificación del polímero alrededor de las partículas. En estas regiones se produce una fuerte interacción polímero-carga debida a las dimensiones semejantes del tamaño de poro de la carga y el diámetro de las cadenas de polímero. Adicionalmente, rellenos esféricos reducirían la aglomeración minimizando el área de contacto entre ambas fases[112, 130, 206]. Los poros de estos materiales mesoporosos solo tienen selectividad por difusión Knudsen donde la permeabilidad es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del peso molecular de las moléculas. Membranas de MCM-41 y sílice mesoporosa se han utilizado también para desalinización[207, 208], captura de plata de disoluciones acuosas[209] y en celdas de combustible[210, 211].

Para intentar traspasar el límite de Robeson y llegar a zonas atractivas en este capítulo se han seguido varias estrategias. Primero se ha escogido la copoliimida 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 4:1[100, 101, 212, 213] como matriz orgánica para la preparación de las membranas; este polímero es unas veinte veces más permeable que otros polímeros termorrígidos como polisulfona o poliimida. En segundo lugar se han usado esferas de MCM-41 con un diámetro menor ($0,5 \mu\text{m}$) que las utilizadas en otros trabajos ($3\text{-}4 \mu\text{m}$)[112, 130], esto hace posible la preparación de membranas mixtas más finas mejorando el flujo de permeado. En tercer lugar se ha combinado el titanosilicato laminar JDF-L1 con esferas de MCM-41. El JDF-L1 mejora la selectividad (como se ha visto en el capítulo 3) debido a su pequeño tamaño de poro[201] y además mejora también la dispersión de las esferas de MCM-41 intercalándose entre ellas. La idea de combinar diferentes materiales porosos en membranas mixtas es novedosa existiendo muy poca bibliografía. Zornoza et al[214] prepararon membranas mixtas utilizando zeolitas y MOFs. Cai et al.[215] utilizaron silicatos y nanotubos de carbón para mejorar las propiedades térmicas de membranas de poliamida. En este trabajo mezclando un material que incrementa la permeabilidad con otro que incrementa la selectividad se obtienen membranas que se mueven hacia la zona atractiva para aplicaciones comerciales. Las membranas descritas en este capítulo corresponden a las membranas de la tabla 2.4

4.2 Caracterización de las membranas y esferas de MCM-41

4.2.1 Microscopía electrónica de las esferas de MCM-41.

Se ha estudiado la influencia de las condiciones de síntesis de MCM-41. Con una mayor dilución del gel de síntesis (G4 y G5) se caracterizaron (síntesis G4 y G5 de la tabla 2.2) mediante TEM (Figura 4.1). Se encontró que las síntesis con una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} = 1191$ tenían forma cilíndrica con un tamaño ligeramente inferior a 200 nm de largo y 100 nm de ancho. Se especuló que durante la síntesis se habría producido una aglomeración de las esferas produciéndose los cilindros. En el caso de la síntesis con una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} = 2350$ se encontraron partículas del orden de 25 nm , que al ser tan pequeñas no tenían forma uniforme (esférica) sino amorfa. En este tipo de síntesis que no utiliza etanol el tamaño de partícula está relacionado con la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$

del gel de síntesis, disminuyendo el tamaño de partícula con una mayor dilución de los reactivos.

Estas esferas no se utilizaron en la preparación de membranas ya que tenían un tamaño demasiado pequeño. Un tamaño de partícula muy pequeño no es deseable ya que dificultaría la dispersión de las esferas en las membranas al ser más fácil que se aglomeren las partículas.

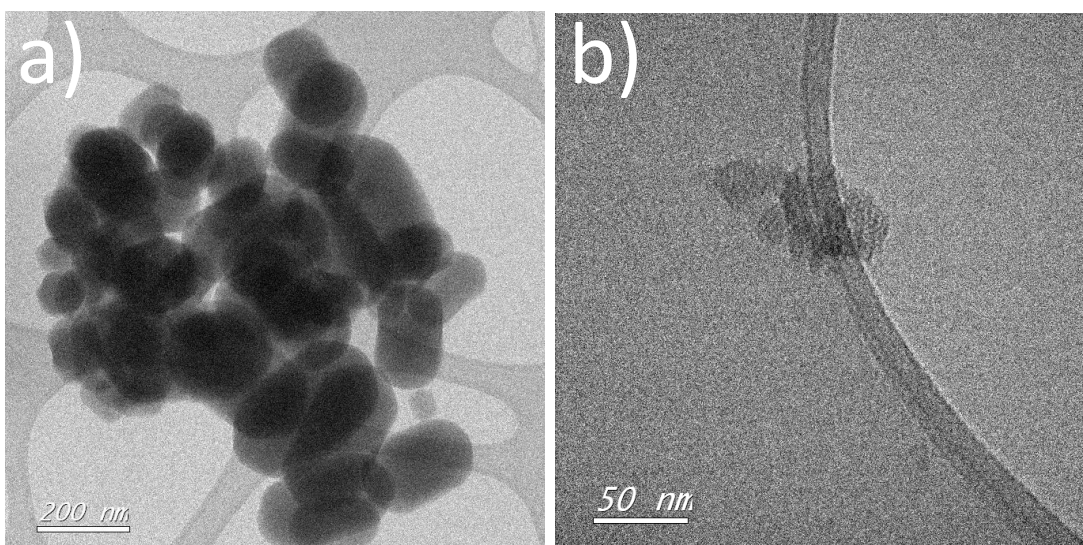


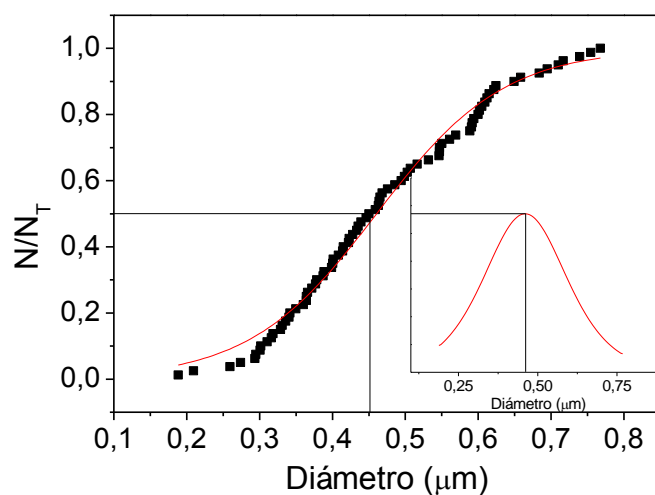
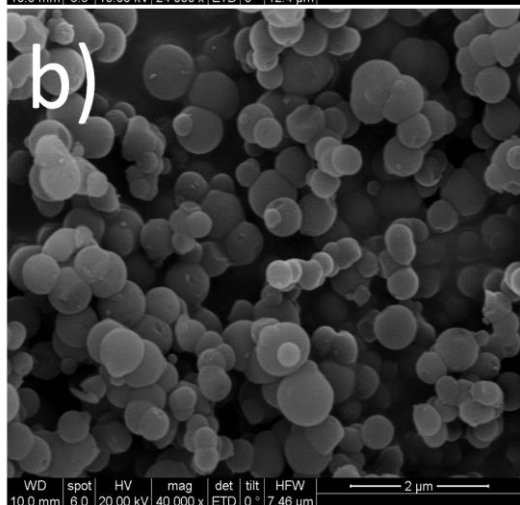
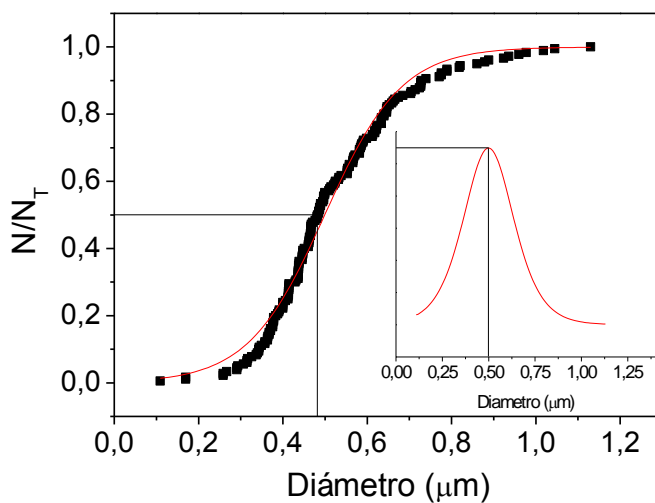
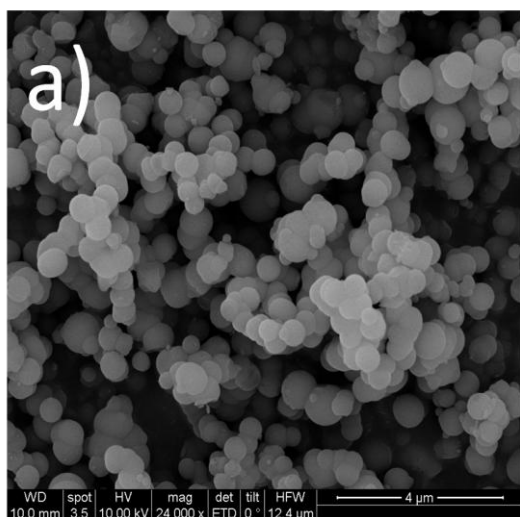
Figura 4.1: Imágenes de TEM de esferas de MCM-41: a) G4 ($H_2O/TEOS = 1191$) y b) G5 ($H_2O/TEOS = 2350$).

Se realizó microscopía electrónica de barrido (SEM) para conocer el tamaño y forma de las esferas de MCM-41 obtenidas a partir de las síntesis G1-G3 que están más concentradas que la G4 y G5 y contienen etanol en el gel de síntesis. Con las fotografías de SEM se midieron los diámetros de 200 partículas de cada muestra y se realizaron distribuciones de tamaños de partícula para las tres condiciones de síntesis (tabla 4.1). La figura 4.2 muestra imágenes de SEM y sus correspondientes distribuciones de diámetro de partícula. En las imágenes se observa que no hay aglomeración siendo las esferas bastante uniformes en tamaño. Para G1 (figura 4.2a) en el punto $N/N_T = 0,5$ (siendo N y N_T el número acumulado de partículas con un determinado diámetro y el número total de partículas, respectivamente) se obtuvo un diámetro de partícula medio de 440 nm. También se calculó la distribución diferencial obteniéndose un valor de 490 nm; el valor máximo de la distribución diferencial representa la moda de la muestra. Para G2 (figura 4.2b) el diámetro de partícula medio fue de 450 nm y el máximo de la

distribución diferencial 460 nm mientras que para G3 (figura 4.2c) el diámetro de partícula medio fue 420 nm y el máximo de la distribución diferencial fue 430 nm. Como se puede observar en la figura 4.2 la esferas de la síntesis G1 tienen una distribución de tamaños más estrecha y están en concordancia con la bibliografía[166]. Se escogieron las condiciones de síntesis de G1 (75 °C y H₂O/TEOS = 144) para realizar los estudios de extracción con etanol y ácido clorhídrico así como para la preparación de las membranas mixtas.

Tabla 4.1: Tamaños de partícula de las síntesis G1-G3.

Esferas de MCM-41	Tamaño medio (nm)	Moda (nm)
G1	440 ± 123	494
G2	450 ± 135	546
G3	420 ± 113	576



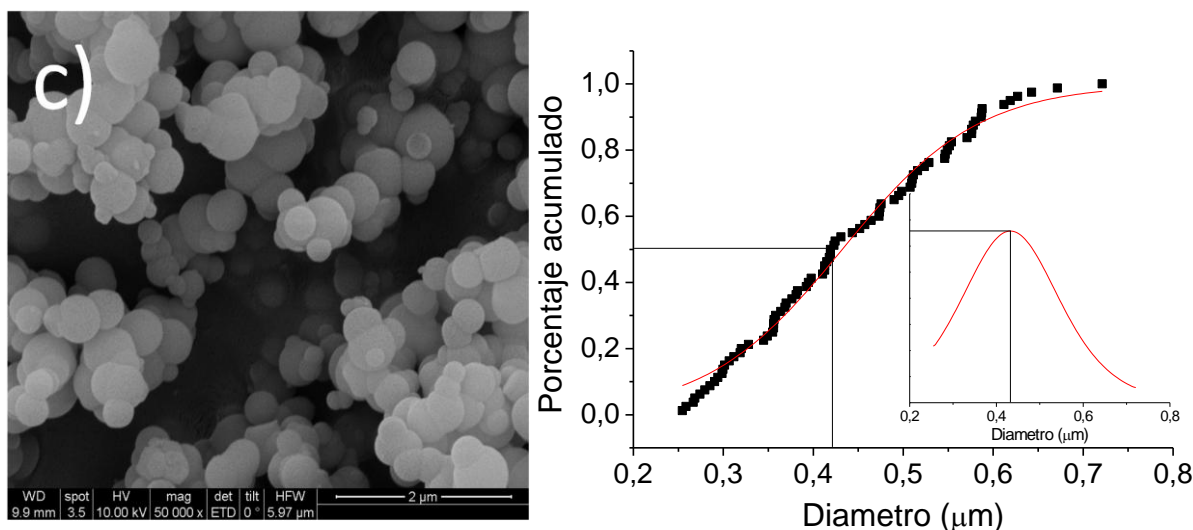


Figura 4.2: Imágenes de SEM y distribución de tamaño de partícula de esferas de MCM-41. a) G1 ($H_2O/TEOS = 144$, síntesis a $75^\circ C$). b) G2 ($H_2O/TEOS = 144$, síntesis a $25^\circ C$). c) G3 ($H_2O/TEOS = 72$, síntesis a $25^\circ C$).

4.2.2 Difracción de rayos X de ángulo bajo de esferas de MCM-41

La difracción de rayos X de ángulo bajo (figura 4.3) de las tres condiciones de síntesis G1-G3 corroboran la estructura de sílice mesoporosa ordenada MCM-41. Los picos obtenidos a $2,4^\circ$, $2,9^\circ$ y $2,6^\circ$ para G1, G2 y G3 (espaciados de 1,8 nm, 1,5 nm y 1,7 nm, respectivamente) relacionan el material con la estructura ya reportada para MCM-41[81]. Las esferas de MCM-41 presentan cuatro picos a ángulos entre 2° y 6° correspondientes a los planos [100], [110], [200] y [210] aunque las tres últimas reflexiones son débiles por lo que no se aprecian en los difractogramas de todas las muestras, solo en aquellas muy ordenadas. En todas las esferas sintetizadas se observa únicamente la reflexión del plano [100] a un ángulo entre 2° y 3° .

En el difractograma de ángulo bajo de la esferas de las condiciones de síntesis G1 con diferentes tratamientos para eliminar el surfactante (figura 4.4) se puede ver que el pico de la reflexión [100] de las esferas calcinadas se mueve ligeramente a mayores ángulos ($2,7^\circ$ correspondiente a un espaciado de 1,6 nm). Con la calcinación se consigue una estructura mejor definida y una contracción en el tamaño de poro debida a la condensación de grupos Si-OH[195]. Las esferas extraídas y sin tratar no muestran esta contracción de los poros teniendo la reflexión [100] a $2,4^\circ$ (espaciado de 1,8 nm).

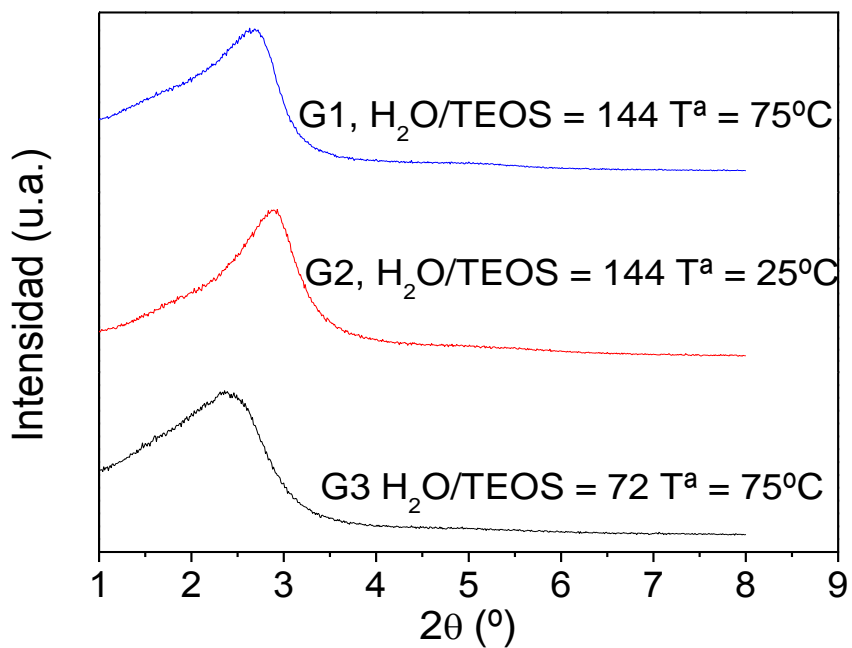


Figura 4.3: Difracción de rayos X de ángulo bajo de esferas de MCM-41 de las tres condiciones de síntesis: G1-G3.

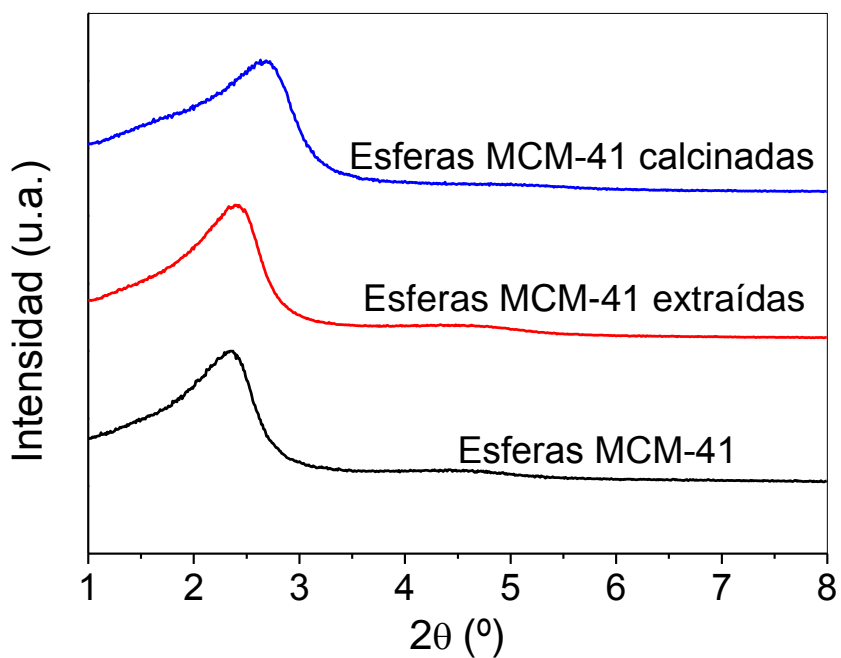


Figura 4.4: Difracción de rayos X de ángulo bajo de esferas de MCM-41 calcinadas, extraídas y sin tratar. Condiciones de síntesis G1.

4.2.3 Caracterización mediante análisis termogravimétricos

Para comprobar que se había eliminado el surfactante del interior de los poros de las esferas de MCM-41 se hicieron análisis termogravimétricos (figura 4.5) a esferas sin tratar, esferas calcinadas y esferas extraídas con la mezcla etanol + ácido clorhídrico.

La mayor pérdida de peso se produce en las esferas recién sintetizadas, las cuales no se han tratado para eliminar el surfactante. En las otras dos muestras hay una menor pérdida de masa a partir de 150 °C, indicando que con el tratamiento se ha eliminado la mayor parte del surfactante. Considerando la pérdida de peso hasta 150 °C como agua y la pérdida posterior como la descomposición del cetiltrimetilamonio, las esferas sintetizadas contienen un 31% en peso de surfactante, las esferas extraídas tienen un 8,5% en peso de surfactante y las esferas calcinadas tienen hasta un 1,6% en peso de surfactante. Se concluye que la calcinación es un método mucho más eficaz para la eliminación del surfactante (CTABr) de dentro de los poros que la extracción con la mezcla etanol + ácido clorhídrico. No obstante, en ocasiones la extracción se ha seguido de calcinación procurando un método a la vez eficaz y respetuoso con el medio ambiente.

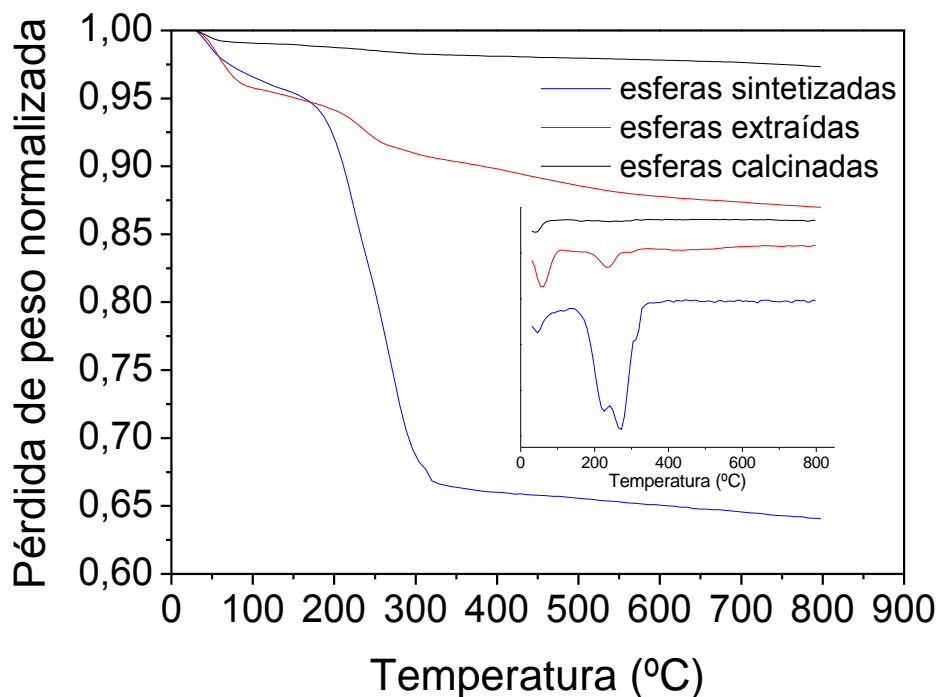


Figura 4.5: Curvas de TGA de esferas de MCM-41. Condiciones de síntesis G1.

4.2.4 Análisis BET

Las isotermas de adsorción de N_2 de las esferas calcinadas y extraídas son del tipo IV (figura 4.6), ambas muestran una distribución de poro parecida (distribución BJH en el inset de la figura 4.6), siendo los poros ligeramente mayores en las esferas extraídas (2,8 nm) que en las calcinadas (2,6 nm). Las áreas BET de las esferas extraídas y calcinadas son 1014 y 721 m^2/g , respectivamente, en concordancia con lo visto anteriormente con tratamientos análogos[216]

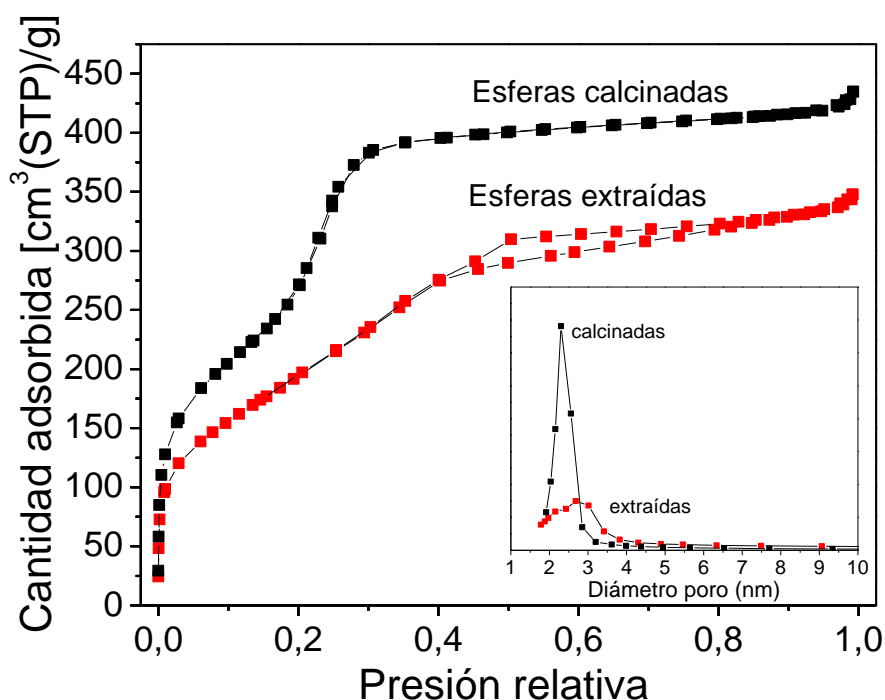


Figura 4.6: Isotermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ de esferas calcinadas y extraídas. Condiciones de síntesis G1.

4.2.5 Microscopía electrónica de membranas

Se han observado membranas con esferas de MCM-41 al SEM para comprobar la dispersión (figura 4.7). Se realizó también microscopía (figura 4.8) a las membranas con ambos materiales (MCM-41 y JDF-L1) para comprobar la estructura interna de la membrana y como se distribuían los dos materiales inorgánicos en su interior, si se producía segregación de los dos materiales o si la inclusión de las esferas de MCM-41 afectaba a la orientación del JDF-L1 o el JDF-L1 afectaba a la dispersión de las esferas de MCM-41.

Las imágenes de SEM de membranas con esferas de MCM-41 (figura 4.7) muestran buena dispersión con una ligera sedimentación. Estas sedimentaciones se deben a la mayor densidad del material inorgánico respecto a la del polímero. Cuando se vierte la suspensión precursora de la membrana y se evapora lentamente el disolvente puede producirse una sedimentación de los materiales inorgánicos, siendo mayor cuanto mayor sea el tiempo de evaporación del disolvente. En estas imágenes también se observa (figura 4.7d) que el contacto entre el polímero y las esferas es bueno sin haber huecos ni espacios entre ambos. Por último, los espesores evidentes de 50-60 μm coinciden con lo medido con el micrómetro.

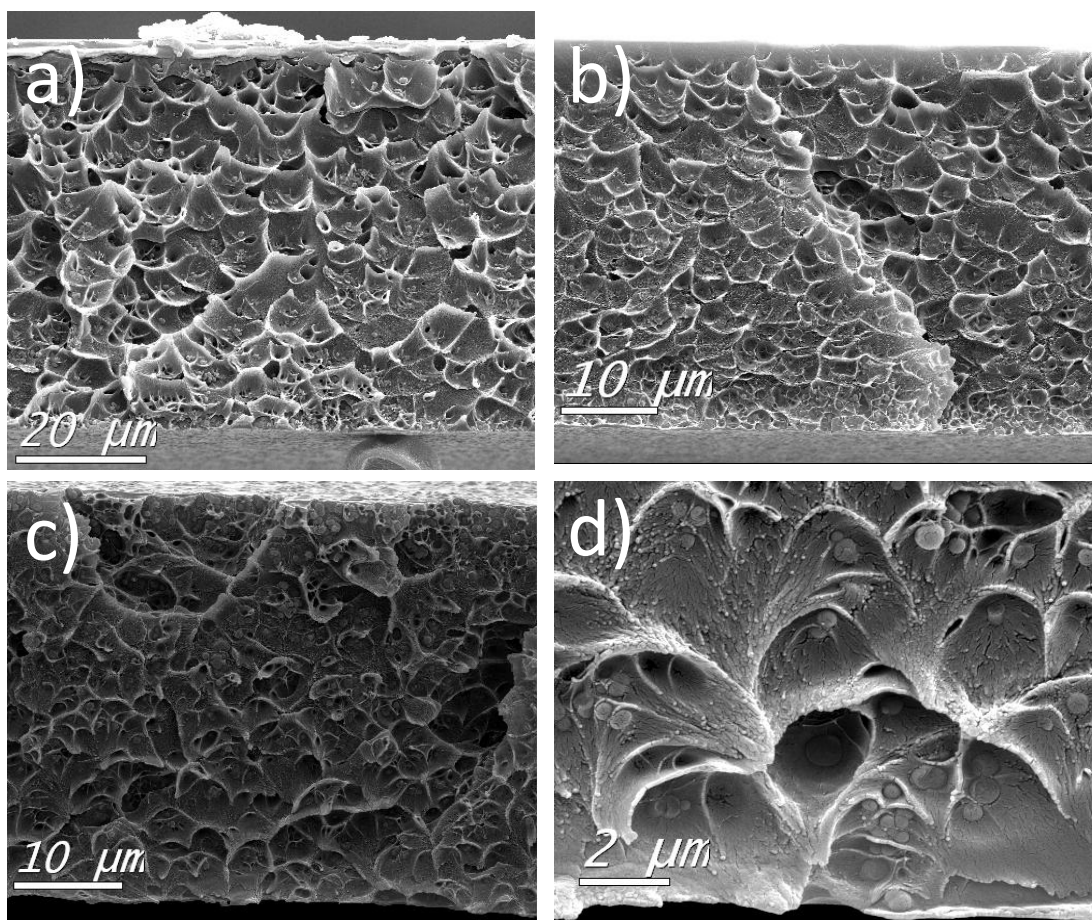


Figura 4.7: imágenes de SEM de secciones transversales de membranas con esferas de MCM-41. a) M1 (5% JDF-L1). b) M2 (8% JDF-L1). c) M3, d) detalle de M1 (10% JDF-L1).

En las membranas mixtas conteniendo esferas de MCM-41 y JDF-L1 (figura 4.8) se observó también una buena distribución con una ligera sedimentación de los dos materiales inorgánicos. Las láminas de JDF-L1 no se aglomeran y conservan una orientación preferencial paralela a la propia membrana, lo que está de acuerdo con los

resultados de difracción de rayos X que se muestran a continuación. Las esferas de MCM-41 también mostraron una buena dispersión con una sedimentación parecida a la que muestra el JDF-L1 o a la encontrada en membranas con solo esferas. En las imágenes se observan más esferas de MCM-41 que láminas de JDF-L1, esto se debe a la diferencia de densidades ya que la densidad de JDF-L1 ($2,3 \text{ g/cm}^3$) es mucho mayor que la de MCM-41 ($0,69[217]-0,83[218] \text{ g/cm}^3$). Los espesores de las membranas fueron uniformes, estando todos entre 50 y 60 μm .

Para poder obtener una mejor impresión de la dispersión de ambas cargas y de si existen interferencias entre ambas se tomaron 30 fotografías de SEM de la sección de cuatro membranas diferentes: 3 membranas M14 (2% JDF-L1 10% MCM-41) y una membrana M6 (12% MCM-41). En cada membrana se tomaron 10 imágenes en la parte inferior, 10 imágenes en la parte central y 10 imágenes en la parte superior. Las imágenes utilizadas se muestran en las figuras 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12. Cada imagen se dividió en cuadrantes de $5 \mu\text{m}^2$ y se calculó la densidad de esferas de MCM-41 de cada cuadrante. Los resultados de frecuencias acumulativas se muestran en las figuras 4.12, 4.13, 4.14 y 4.15. Se observa que la membrana conteniendo un 12% de esferas de MCM-41 tiene una mayor densidad de esferas en la parte inferior debido a una mayor sedimentación durante la preparación de la membrana. Por el contrario las membranas con 10% de esferas y 2% de JDF-L1 muestran poca diferencia de densidad de esferas entre la parte superior, inferior y media. Estas tres membranas con la misma composición muestran resultados parecidos, esto indica una buena reproducibilidad de la preparación de membranas. La presencia de JDF-L1 en la suspensión precursora de la membrana mejora la dispersión de las esferas de MCM-41 reduciendo su sedimentación.

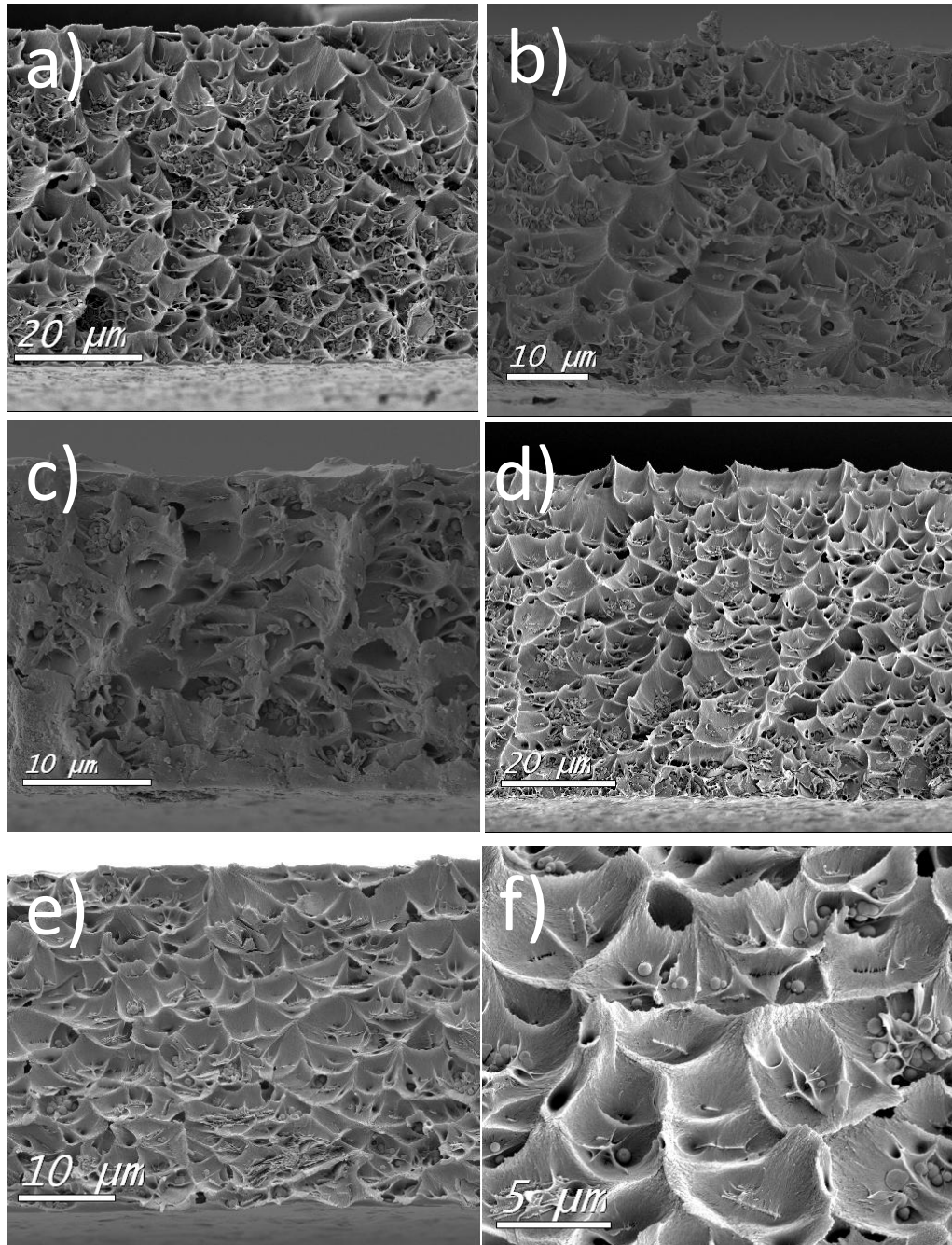


Figura 4.8: Imágenes de SEM de cortes de las siguientes membranas: a) M14 (2% JDF-L1 10% MCM-41); b) M13 (4% JDF-L1 8% MCM-41); c) M12 (6% JDF-L1 6% MCM-41); d) M11 (8% JDF-L1 4% MCM-41); e) M10 (10% JDF-L1 2% MCM-41) y f) detalle de M11 (8% JDF-L1 4% MCM-41).

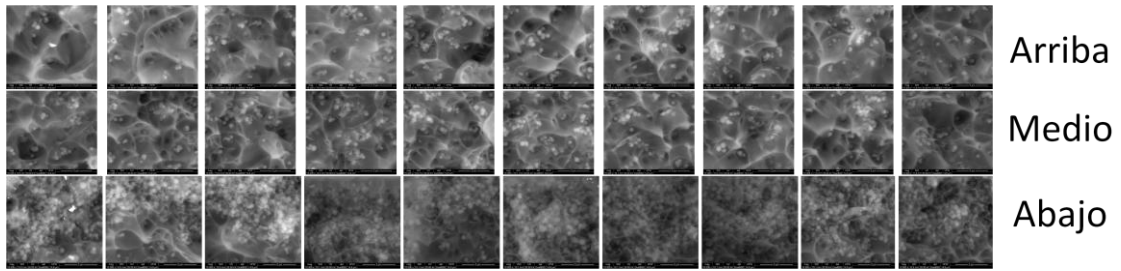


Figura 4.9: Imágenes de SEM de una membrana M6 (12% MCM-41)

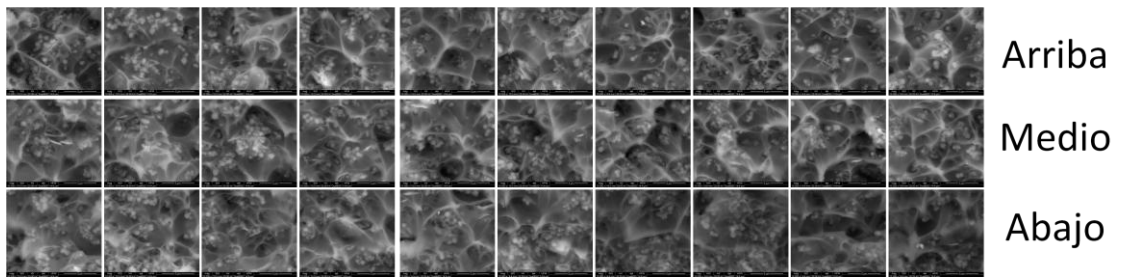


Figura 4.10: Imágenes de SEM de una membrana M14 (10% MCM-41 2% JDF-L1)

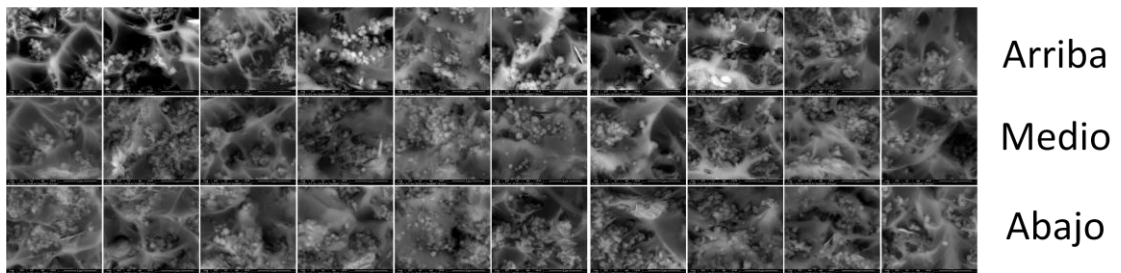


Figura 4.11: Imágenes de SEM de una membrana M14 (10% MCM-41 2% JDF-L1)

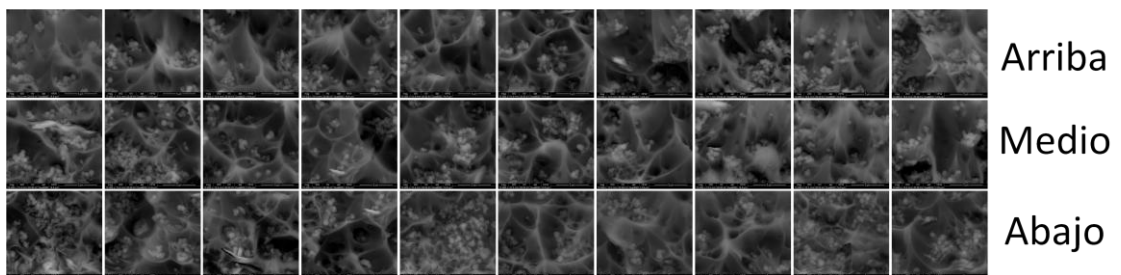


Figura 4.12: Imágenes de SEM de una membrana M14 (10% MCM-41 2% JDF-L1)

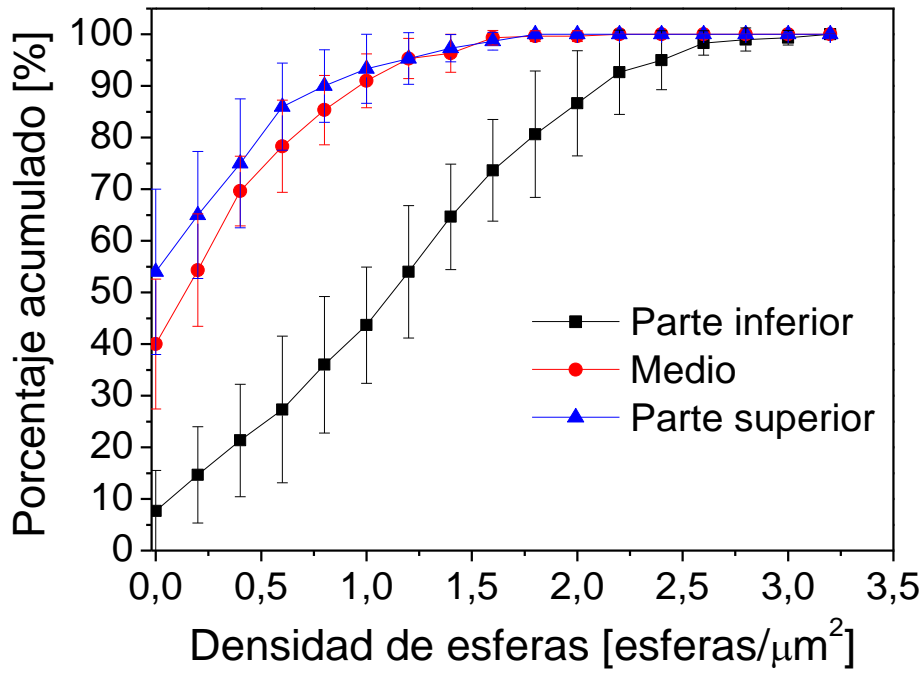


Figura 4.13: Frecuencia acumulada de esferas de MCM-41 en la membrana M6 (12% MCM-41).

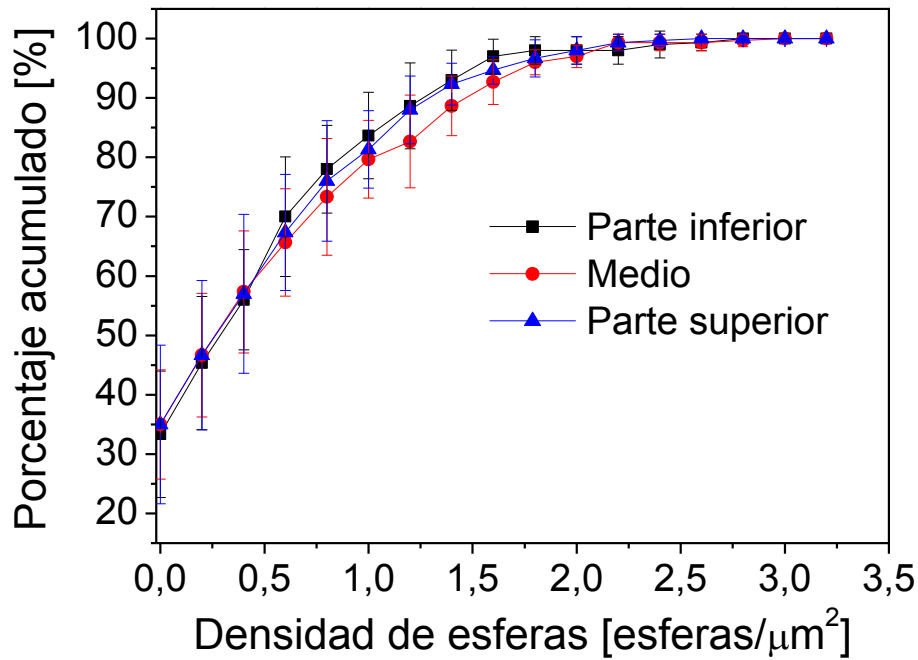


Figura 4.14: Frecuencia acumulada de esferas de MCM-41 en una membrana M14 (10% MCM-41 y 2% JDF-L1).

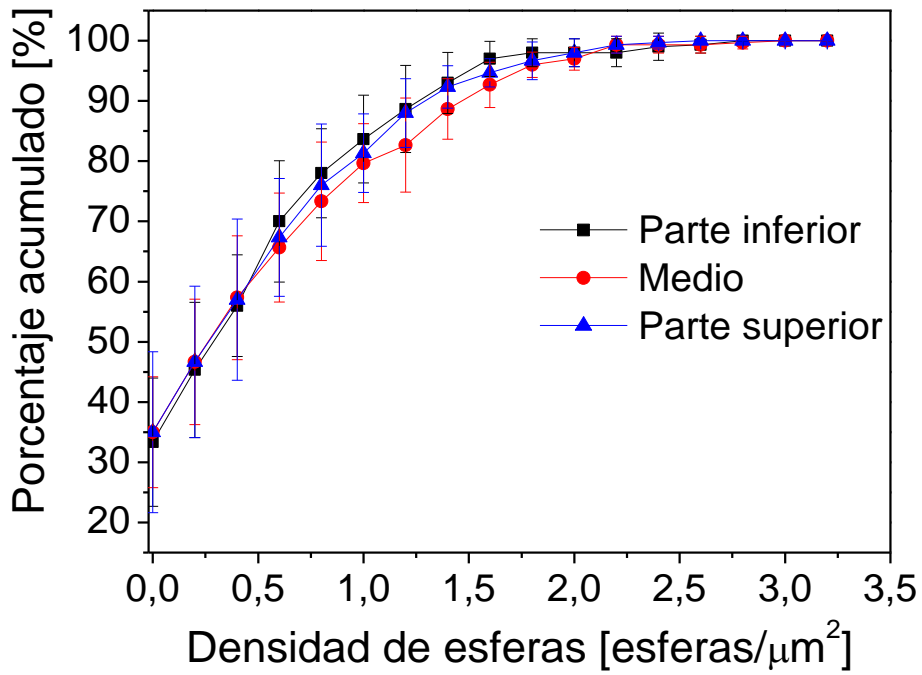


Figura 4.15: Frecuencia acumulada de esferas de MCM-41 en una membrana M14 (10% MCM-41 2% JDF-L1).

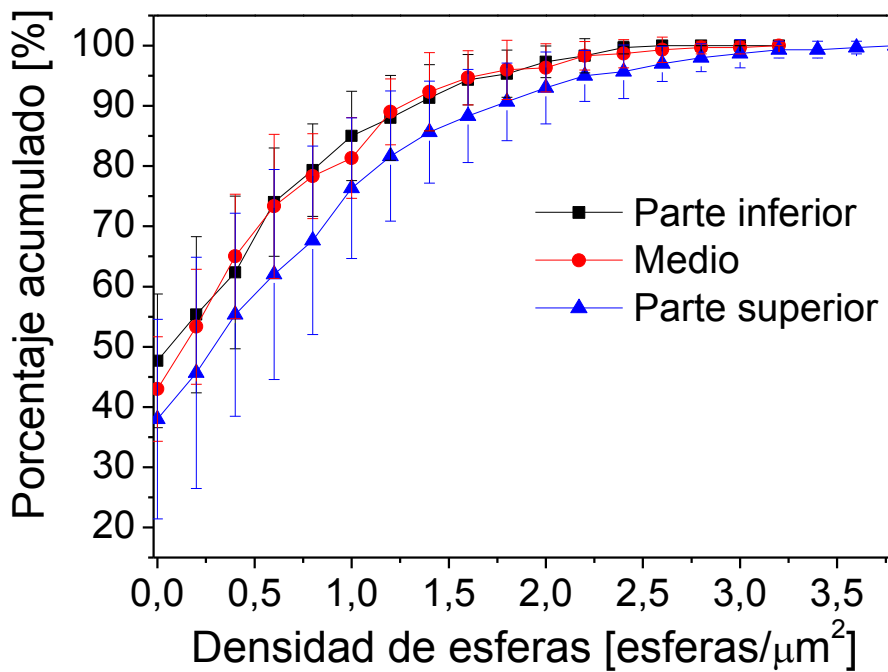


Figura 4.16: Frecuencia acumulada de esferas de MCM-41 en una membrana M14 (10% MCM-41 2% JDF-L1).

4.2.6 Difracción de rayos X de membranas

Se realizó difracción de rayos X a muestras de JDF-L1 desagregada y JDF-L1 sin tratar. Como se vio en el capítulo 3, entre los difractogramas de ambos materiales no se observaron diferencias, lo que demuestra que no se producen cambios estructurales en la reacción de desagregación de JDF-L1. También en el capítulo 3 se observó que en membranas con JDF-L1 preferencialmente orientado desaparecían la mayoría de los picos de JDF-L1 quedando únicamente las reflexiones [001], [002] y [003]. En el difractograma (figura 4.17) se puede observar que las membranas con mezcla de cargas muestran esos tres picos disminuyendo la intensidad conforme disminuye la carga de JDF-L1. Esto demuestra que la inclusión de esferas de MCM-41 no afecta a la orientación del JDF-L1. En los difractogramas también se puede ver que el polímero produce un pico muy ancho alrededor de $2\theta = 13^\circ$ que está relacionado con el espaciado entre sus cadenas. En los difractogramas no se observan picos debidos a las esferas de MCM-41 ya que aparecen a ángulos bajos; de hecho en los difractogramas de ángulo bajo de las membranas (figura 4.18) se observa un pequeño pico a un ángulo de $2,4^\circ$, este pico es de intensidad ligeramente más apreciable a mayores cargas de esferas de MCM-41. Esto sugiere que las esferas mantienen su estructura dentro de la membrana.

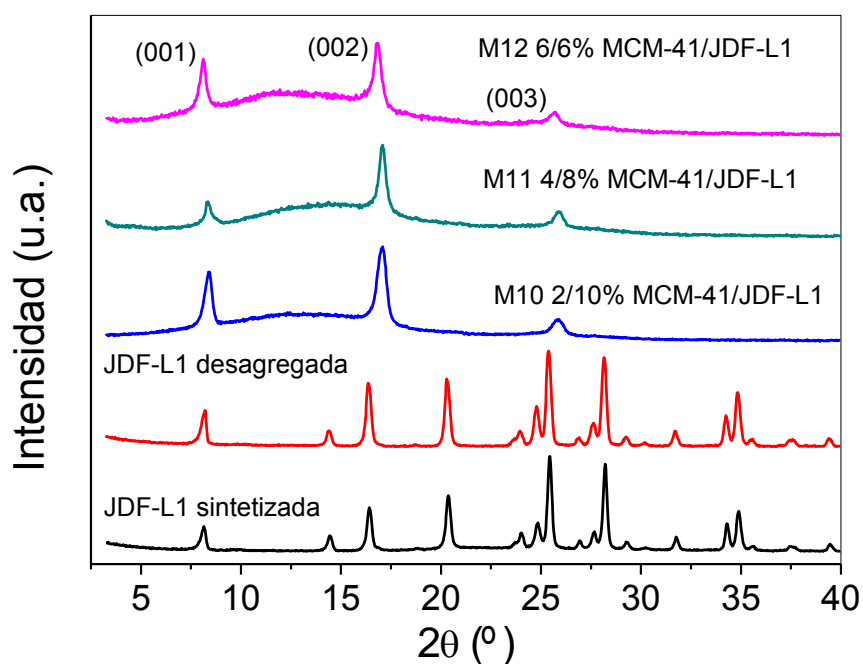


Figura 4.17: Difracción de rayos X de membranas con esferas de MCM-41 y JDF-L1.

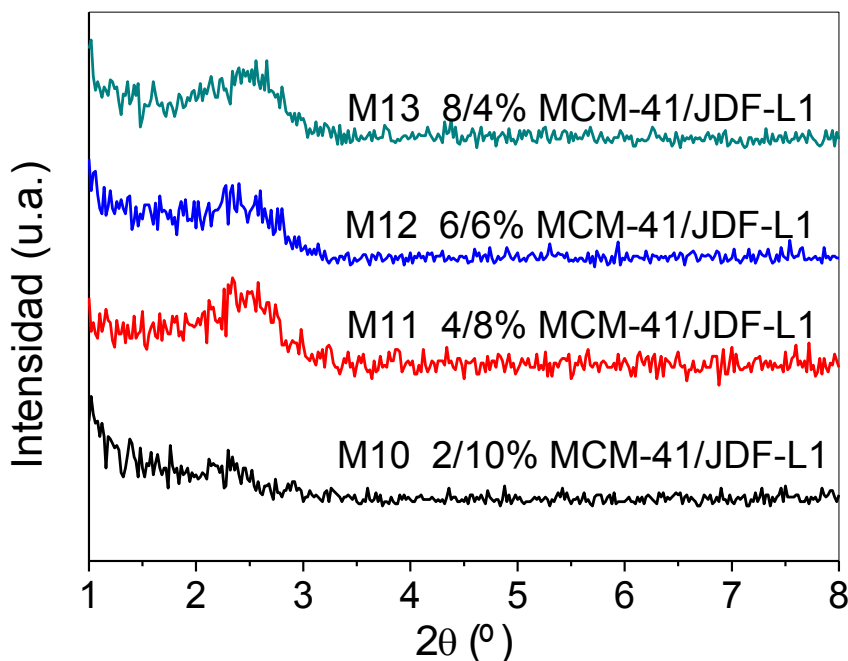


Figura 4.18: Difracción de rayos X de ángulo bajo de membranas con esferas de MCM-41 y JDF-L1.

4.3 Resultados de permeación

4.3.1 Membranas con esferas de MCM-41

Las membranas preparadas con esferas de MCM-41 extraídas (tabla 4.2) y calcinadas (tabla 4.3) se usaron para separar mezclas de O_2/N_2 (figura 4.19) y H_2/CH_4 (figura 4.20). Los resultados muestran que la permeabilidad crece para todos los gases, siendo el aumento mayor conforme aumenta la carga de esferas. Para la mezcla O_2/N_2 la selectividad se mantiene casi constante independientemente de cuál sea la composición de la carga mientras que la selectividad para H_2/CH_4 disminuye con el contenido de esferas. Las esferas son mesoporosas (2,6 nm), siendo los poros un orden de magnitud mayores que el diámetro cinético de los gases, por lo que no poseen efecto tamiz a diferencia del JDF-L1. Como se vio en el capítulo 3 el JDF-L1 aumentaba la selectividad pero disminuía la permeabilidad de las membranas para H_2/CH_4 mientras que para la mezcla O_2/N_2 disminuía la permeabilidad sin modificar la selectividad. Además las membranas con esferas calcinadas muestran siempre una permeabilidad mayor que las correspondientes con esferas extraídas, el surfactante dentro de los poros

(mostrado por TGA en la figura 4.5) dificulta la permeación de los gases. Es por lo que se usaron esferas de MCM-41 calcinadas para las membranas con combinación de materiales. Las esferas activadas mediante calcinación tendrían interacciones más fuertes con el polímero que las esferas extraídas debido a la penetración más efectiva de las cadenas de polímero en los poros totalmente activados del material. Por otra parte, en las figuras 4.19 y 4.20 se observan diferentes valores para el polímero puro, esto se debe a haber usado diferentes lotes de polímero. Por ejemplo, para hidrógeno se presentó en el capítulo 3 una permeabilidad de 360 Barrer, mientras que en este capítulo se presenta una de 311 Barrer. Cada lote de polímero tiene un peso molecular diferente y una distribución aleatoria de las diaminas 4MDP y DABA en las cadenas de polímero, lo que afecta a la permeabilidad. En cada tabla y gráfico se presentan los valores de permeabilidad de las membranas mixtas junto con los del lote de polímero puro correspondiente.

Tabla 4.1: Resultados de permeación para membranas preparadas con esferas de MCM-41 extraídas con etanol y ácido clorhídrico. Dos membranas medidas para cada carga.

Membrana	Permeabilidad (Barrer)		Selectividad	Permeabilidad (Barrer)		Selectividad
	H ₂	CH ₄	H ₂ /CH ₄	O ₂	N ₂	O ₂ /N ₂
Polímero puro	311 ± 31	16,5 ± 1,7	18,9 ± 0,1	81,7 ± 10,8	20,1 ± 5,8	4,1 ± 0,6
M1 (4%)	322 ± 28	20,5 ± 1,4	15,8 ± 2,4	87,7 ± 0,3	21,0 ± 1,8	4,2 ± 0,3
M2 (8%)	407 ± 39	29 ± 1,6	14,5 ± 0,5	114 ± 0,1	25 ± 1,2	4,6 ± 0,2
M3 (12%)	489 ± 30	44,6 ± 9,5	11,3 ± 3,1	134 ± 0,2	35 ± 4,0	3,9 ± 0,5

Tabla 4.2: Resultados de permeación para membranas preparadas con esferas de MCM-41 calcinadas.

Membrana	Permeabilidad		Selectividad	Permeabilidad		Selectividad
	H ₂	CH ₄	H ₂ /CH ₄	O ₂	N ₂	O ₂ /N ₂
Polímero puro	311 ± 31	16,5 ± 1,7	18,9 ± 0,1	81,7 ± 10,8	20,1 ± 5,8	4,1 ± 0,6
M4 (4%)	431,4	31,1	13,9	134	31,8	4,22
M5 (8%)	526	37,2	14,1	144	35	4,06
M6 (12%)	575	46,6	12,3	181	43,6	4,16

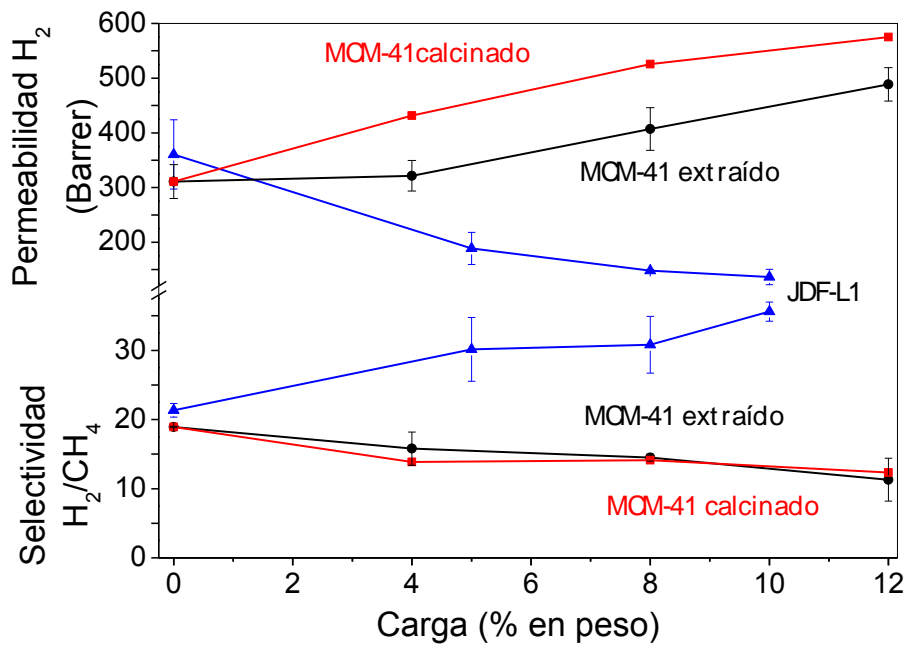


Figura 4.19: Influencia de la carga en la permeabilidad y selectividad de mezclas de H₂/CH₄ de membranas con solo esferas de MCM-41 (calcinaadas y extraídas) y solo JDF-L1.

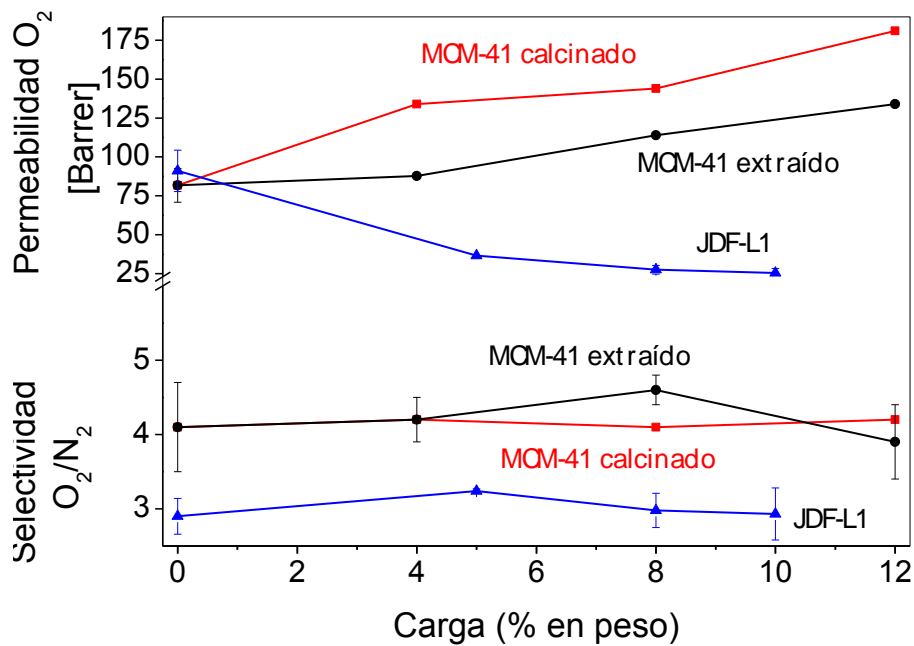


Figura 4.20: Influencia de la carga en la permeabilidad y selectividad de mezclas de O₂/N₂ de membranas con esferas de solo MCM-41 (calcinaadas y extraídas) y solo JDF-L1.

4.3.2 Membranas con MCM-41 y JDF-L1

Para demostrar que la combinación de dos materiales diferentes puede mejorar la permeación de gases se prepararon membranas con JDF-L1 y esferas de MCM-41. La primera serie con una carga fija de esferas de MCM-41 (12% en peso) y una carga variable de JDF-L1 y la segunda serie con una carga total de 12% en peso variando las cargas de los dos materiales.

La primera serie tiene el objetivo de comprobar si la inclusión de JDF-L1 tiene un comportamiento parecido a las membranas con solo JDF-L1 que mostraron efecto barrera. Se esperaría que en la mezcla O_2/N_2 la permeabilidad disminuyese y la selectividad no cambiase respecto a membranas con 12% en peso de esferas de MCM-41. En cambio en la mezcla H_2/CH_4 se esperaría que la permeabilidad disminuyese y la selectividad aumentase.

En los resultados de esta serie de membranas (tabla 4.4) se observa que para la mezcla O_2/N_2 la permeabilidad disminuye (de 151 a 131 Barrer) mientras que la selectividad no varía. Para la mezcla H_2/CH_4 la permeabilidad disminuye (de 543 a 494 Barrer), mientras que la selectividad aumenta respecto a las membranas con 12% en peso de esferas (de 12,3 a 16,1). Estos resultados son debidos a que el H_2 (diámetro cinético 2,89 Å) puede permear a través de los poros del JDF-L1 (≈ 3 Å) y el resto de los gases no (diámetro cinético de CH_4 , O_2 y N_2 : 3,87, 3,46 y 3,64 Å, respectivamente). Por esa razón la reducción de permeabilidad es mayor para los otros tres gases que para el H_2 . Se comprueba que añadiendo dos materiales inorgánicos con influencia distinta sobre la permeación de gases es posible lograr mejorar los resultados de permeación de polímero puro aumentando la permeabilidad un 60% (de 311 a 494 Barrer) con un decrecimiento en la selectividad solo del 15% (de 18,9 a 16,1) en el caso de carga de 12% en peso esferas y 5% en peso JDF-L1.

Tabla 4.3: Resultados de permeación para membranas preparadas con esferas de MCM-41 calcinadas (12%) y JDF-L1 desagregado (carga variable).

Membrana	Permeabilidad (Barrer)		Selectividad	Permeabilidad (Barrer)		Selectividad
	H_2	CH_4	H_2/CH_4	O_2	N_2	O_2/N_2
Polímero puro	311±31	16,5±1,7	18,9±0,1	81,7±10,8	20,1±5,8	4,1±0,6
M7 (1% JDF-L1)	543	45,6	11,9	151,9	43,1	3,5
M8 (2,5% JDF-L1)	525	39,8	13,2	149,0	33,6	5,0
M9 (5% JDF-L1)	494	30,7	16,1	131,7	32,0	4,1

Las membranas con una carga total de 12% con esferas de MCM-41 y JDF-L1 (M10-M14, tabla 4.5) se prepararon con el propósito de encontrar una relación óptima de carga que optimice el efecto barrera del JDF-L1 y el aumento de permeabilidad obtenido por las esferas de MCM-41. De acuerdo a los resultados anteriores, en la mezcla O₂/N₂ la permeabilidad crece con la carga de esferas y disminuye con la de JDF-L1 manteniéndose en la práctica constante la selectividad. Para la mezcla H₂/CH₄ se observa que la permeabilidad de hidrógeno aumenta incluso para altas cargas de JDF-L1 y bajas de esferas mientras que para metano la permeabilidad disminuye ligeramente para cargas altas de JDF-L1 creciendo conforme aumenta la carga de esferas y disminuye la de JDF-L1. Se esperaría que la selectividad fuese mayor para cargas altas de JDF-L1 y menor para cargas altas de esferas de MCM-41, sin embargo es prácticamente constante para todas las cargas. En las membranas con cargas bajas de JDF-L1 hay una mejor dispersión y orientación de las láminas de JDF-L1 que en membranas con cargas altas. En el capítulo 3 se comprobó que pequeñas cargas de JDF-L1 producían la mayor parte del efecto barrera y aumento de selectividad y posteriores incrementos de carga tenían un efecto menor en la permeabilidad y en la selectividad.

Tabla 4.4: Resultados de permeación de gases individuales para membranas con esferas de MCM-41 y JDF-L1 desagregado (carga total = 12%). Datos con desviación estándar: dos membranas medidas, polímero puro dos membranas.

Membrana	Permeabilidad (Barrer)		Selectividad	Permeabilidad (Barrer)		Selectividad
	H ₂	CH ₄	H ₂ /CH ₄	O ₂	N ₂	O ₂ /N ₂
Polímero puro	311±31	16,5±1,7	18,9±0,1	81,7±10,8	20,1±5,8	4,1±0,6
M10 (10% JDF-L1)	290±7	10,0±0.5	27,7±0.0	80,0±7.8	21,7±1.0	3,7±0.2
M11 (8% JDF-L1)	342±1	13,9±2.4	24,8±4.6	83,4±22	23,3±6.0	3,6±0.0
M12 (6% JDF-L1)	376	13.4	28.0	105	29.0	3.6
M13 (4% JDF-L1)	440	13.8	32.0	126	35.0	3.6
M14 (2% JDF-L1)	488	21.0	23.3	156	45.0	3.4

La figura 4.21 muestra las dos series de membranas representadas juntas para la separación de la mezcla H₂/CH₄, se ha representado permeabilidad y selectividad frente a la carga de JDF-L1 dividida por la carga total. Se puede observar que conforme aumenta la carga de JDF-L1 disminuyen las permeabilidades de ambos gases. La selectividad aumenta al principio marcando un máximo para volver a aumentar cuando el contenido en esferas de MCM-41 es muy bajo. La serie con 12% de esferas más

cantidad variable de JDF-L1 (símbolos huecos en la figura 4.21) muestra selectividades menores, debido a que la reducción de selectividad obtenida con una mayor carga de esferas de MCM-41 es mayor que la mejora atribuida a la carga de JDF-L1. Esta serie también muestra una apreciable mayor permeabilidad por una mayor carga de esferas de MCM-41.

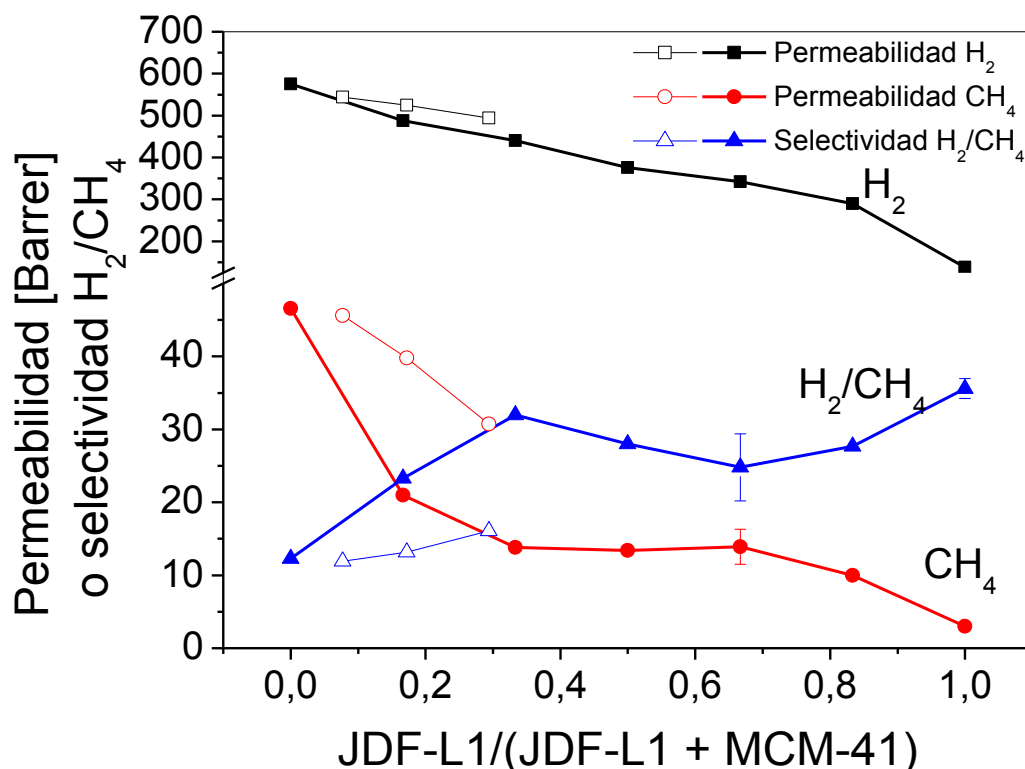


Figura 4.21: Resultados de permeación para H₂/CH₄ de las membranas conteniendo esferas de MCM-41 y JDF-L1. Símbolos rellenos, membranas M10-M14 (carga total = 12%); símbolos huecos, membranas M7-M9 (12% esferas + carga variable de JDF-L1). Membrana solo JDF-L1: M3 capítulo 3 (10% JDF-L1). Membrana solo esferas de MCM-41: M6 (12% MCM-41)

Cuando se representan las diferentes series de membranas en un diagrama de Robeson (figura 4.22), en general se observa un aumento de permeabilidad con la carga de esferas de MCM-41 y, salvo en la serie de 12% de esferas de MCM-41 y carga variable de JDF-L1, aumento de selectividad con la carga de JDF-L1 respecto al polímero puro obteniéndose un punto óptimo (permeabilidad = 440 Barrer, selectividad H₂/CH₄ = 32,0) con una composición de 8% esferas y 4% JDF-L1. Se puede observar que el polímero puro queda por debajo del límite de Robeson de 1991 y que las membranas se mueven hacia mayores permeabilidades y mejores selectividades.

Tres cargas utilizadas superan el límite antiguo de Robeson moviéndose hacia la zona atractiva para aplicaciones industriales.

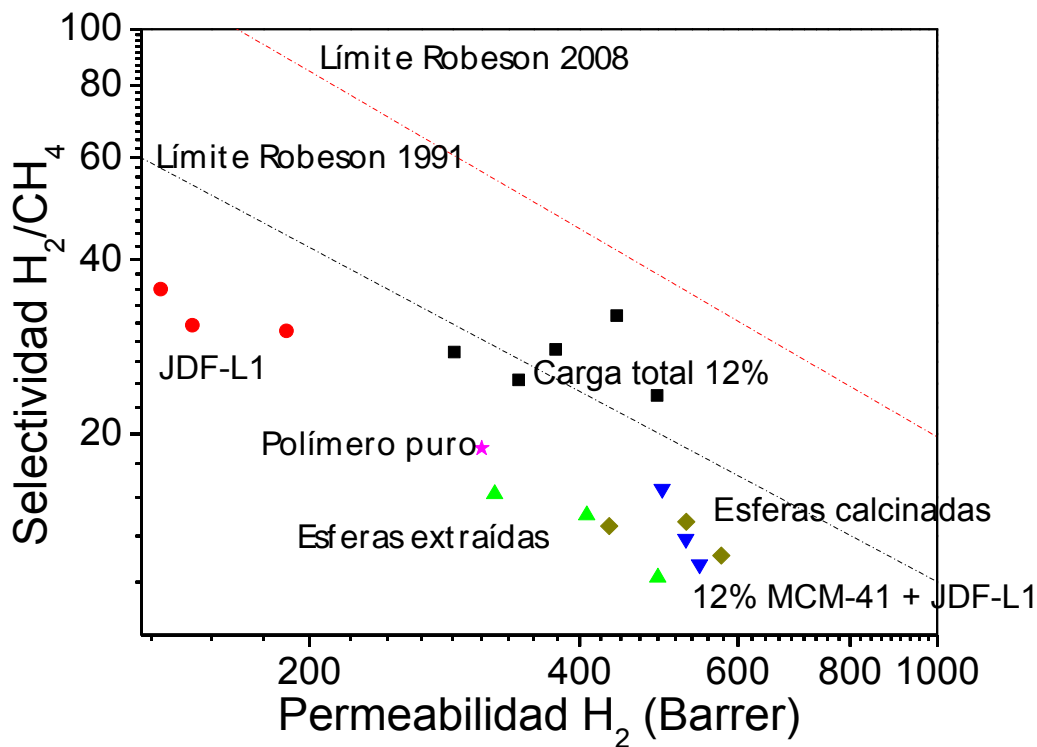


Figura 4.22: Diagrama de Robeson para H₂/CH₄ con las series de membranas preparadas.

En el diagrama de Robeson de O₂/N₂ (figura 4.23) se observa que las membranas con esferas de MCM-41 se mueven hacia mayores permeaciones, siendo el desplazamiento mayor en las esferas calcinadas que en las extraídas. La adición de JDF-L1 hace que la permeabilidad disminuya sin aumento de selectividad ya que no tiene efecto tamiz para esta mezcla; para moverse hacia la zona atractiva mencionada es suficiente añadir únicamente esferas de MCM-41.

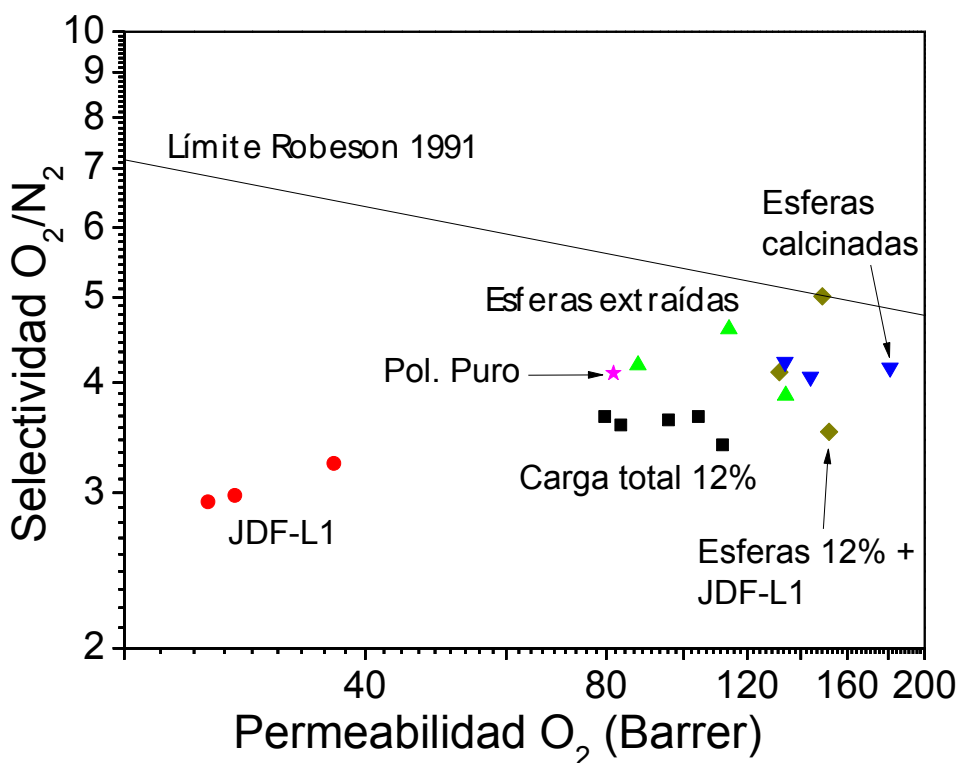


Figura 4.23: Diagrama de Robeson para O₂/N₂ con las series de membranas preparadas.

4.4 Conclusiones

- Es posible controlar el tamaño de partícula de las esferas de MCM-41 variando las condiciones de síntesis, principalmente la relación H₂O/SiO₂. Las esferas utilizadas en este trabajo para la preparación de membranas mixtas se obtuvieron a partir de un gel con composición: 1 SiO₂ : 144 H₂O : 11 NH₃ : 58 EtOH : 0,3 CTABr a 75°C.
- Hay buen contacto entre los materiales inorgánicos (JDF-L1 y esferas de MCM-41) y el polímero. La inclusión de JDF-L1 mejora la dispersión de las esferas de MCM-41.
- Las membranas mixtas con esferas de MCM-41 muestran una mayor permeabilidad respecto al polímero puro para todos los gases debido a que las esferas son mesoporosas. Las membranas con esferas de MCM-41 no incrementan la selectividad ya que las esferas de MCM-41 solo muestran selectividad por difusión Knudsen. En contraposición, las láminas de JDF-

L1 (con poro de aproximadamente 0,3 nm) son selectivas por efecto tamiz molecular.

- Las membranas mixtas preparadas con esferas calcinadas muestran siempre mayor permeabilidad a todos los gases que las preparadas con esferas extraídas químicamente. Estos resultados junto con los análisis termogravimétricos muestran que la calcinación es más eficaz que la extracción química para eliminar el surfactante de los poros.
- En las membranas que combinan MCM-41 y JDF-L1 como carga los patrones de difracción de rayos X muestran que las láminas de JDF-L1 tienen orientación horizontal. Las imágenes de SEM confirman la orientación paralela a la propia membrana de las láminas así como muestran una buena dispersión de los dos materiales sin que se formen aglomerados.
- Las membranas con mezclas de MCM-41 y JDF-L1 muestran un aumento de permeabilidad y selectividad para la mezcla H_2/CH_4 superando el límite de Robeson de 1991. Esto es debido a que en las membranas se consigue una cierta sinergia entre ambos materiales inorgánicos viniendo el aumento de permeabilidad por la presencia de esferas de MCM-41 y el aumento de selectividad por las láminas de JDF-L1.
- Las membranas con MCM-41 y JDF-L1 no mejoran respecto a las membranas con solo MCM-41 para la mezcla O_2/N_2 . Las láminas de JDF-L1 no son selectivas para esta mezcla y solo disminuyen la permeabilidad.

Capítulo 5

Estudios estructurales

5.1 Introducción

5.2 Resultados y discusión

5.2.1 Análisis elemental

5.2.1 Difracción de rayos X

5.2.2 Caracterización por SEM y TEM

5.2.3 Indexación de los difractogramas

5.2.4 Refinamiento Pawley y Rietveld

5.2.5 Espectroscopia NMR de ^{29}Si y ^{27}Al

5.3 Conclusiones

5.1 Introducción

Las zeolitas laminares son materiales porosos muy versátiles que pueden modificarse mediante pilareado[219] o exfoliación[9], incrementando de este modo la accesibilidad a las caras de las láminas mientras se mantiene su estabilidad térmica y la distribución homogénea de poros y sitios ácidos. Además, algunas estructuras zeolíticas se obtienen a partir de zeolitas laminares a través de un mecanismo de condensación topotáctica. Esta transición ocurre normalmente cuando se calcina el material, aunque se ha observado que ciertas zeolitas tienden a cristalizar mediante la condensación de láminas de silicato[219]. En una transformación topotáctica, la celda unidad de la zeolita resultante muestra una o más equivalencias cristalográficas respecto a la zeolita de partida[62]. De hecho, durante la calcinación, la condensación de los grupos hidroxilos de las láminas ayuda a formar la estructura cristalina. Algunos ejemplos de zeolitas laminares que muestran condensación topotáctica son RUB-39[220], RUB-18[221], MCM-22[219], PREFER[46], Nu-6(1)[14] y EU-19[63], las cuales se transforman en las zeolitas RUB-41, RUB-24, MCM-22, ferrierita, Nu-6(2) y EU-20 y EU-20b, respectivamente. Se ha descubierto que otras estructuras zeolíticas conocidas tienen también un precursor laminar y se ha planteado que todas las zeolitas podrían tener un precursor laminar[222].

Las zeolitas Nu-6(1) y Nu-6(2) fueron sintetizadas por Whittam por primera vez a principio de la década de 1980 utilizando 4,4'-bipiridina como agente director de la estructura[223]. La zeolita laminar Nu-6(1) (figura 5.2) se puede describir mediante un modelo de láminas formadas por tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ y $[\text{SiO}_3\text{OH}]$, y entre las láminas se encuentran dos moléculas de 4,4'-bipiridina que son cristalográficamente independientes[14]; al contrario que en la zeolita laminar MCM-22, donde el agente director de la estructura se encuentra tanto entre las láminas como en las láminas[224]. Mediante la eliminación de las moléculas de 4,4'-bipiridina, la zeolita Nu-6(1) se convierte en la zeolita Nu-6(2) gracias a una transformación topotáctica. Esta zeolita tiene una estructura tipo NSI con poros de 8 miembros (mostrados en la Figura 5.1) cuyas dimensiones se muestran en la tabla 5.1. La estructura de ambas zeolitas fue descubierta por Zanardi et al.[14], que refinó las dos estructuras en un sistema cristalino monoclinico $P2_1/a$. La zeolita Nu-6(1) posee en su celda cristalina seis posiciones diferentes para el silicio (las diferentes posiciones se pueden observar en la figura 5.2):

cuatro posiciones cuaternarias (enlazadas a cuatro O-Si) y dos posiciones terciarias (enlazadas a tres O-Si y un OH). El grupo OH forma puentes de hidrógeno (distancia de enlace de 2,56 y 2,85 Å) con las moléculas de 4,4'-bipiridina. Las posiciones terciarias son los principales sitios catalíticos, ya que están en las paredes de las galerías y al producirse la deslaminación quedan expuestas en las caras de las láminas. La zeolita Nu-6(2) posee poros de ocho miembros (cuyas dimensiones pueden verse en la tabla 5.1) habiendo dos tipos de poros con dimensiones ligeramente diferentes (provenientes de las dos 4,4'-bipiridinas independientes cristalográficamente). La zeolita Nu-6(2) se ha utilizado como catalizador para reacciones de desparafinado, desproporciónación e isomerización[14]. Debido a su pequeño tamaño de poro y a su hábito de crecimiento laminar se ha empleado en la preparación de membranas mixtas polímero zeolita para mejorar el polímero puro en la separación de mezclas de gases conteniendo H₂[179].

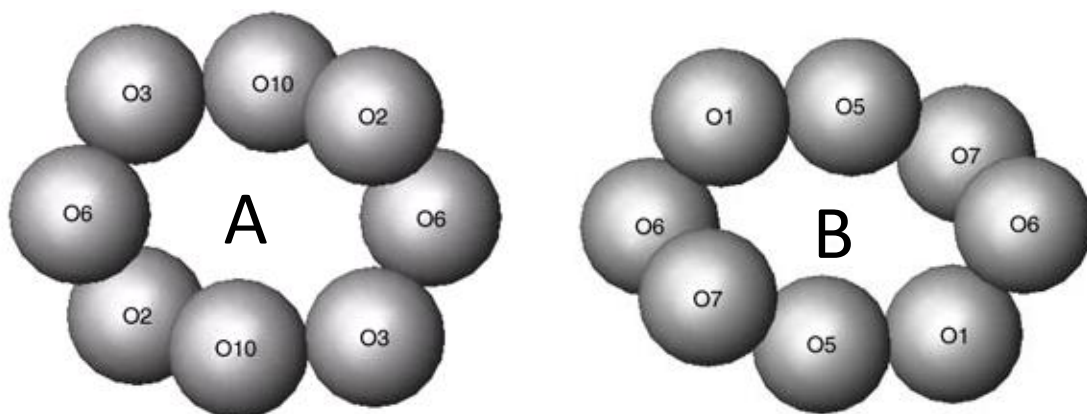


Figura 5.1: Sistema de poros de la zeolita Nu-6(2) mostrando los átomos de oxígeno.

Tabla 5.1: Distancias (Å) a través de los poros de la zeolita Nu-6(2).

Poro A			
O10-O10	O6-O6	O3-O3	O2-O2
3,6	4,3	4,0	3,2
Poro B			
O5-O5	O6-O6	O1-O1	O7-O7
2,4	4,8	3,5	3,0

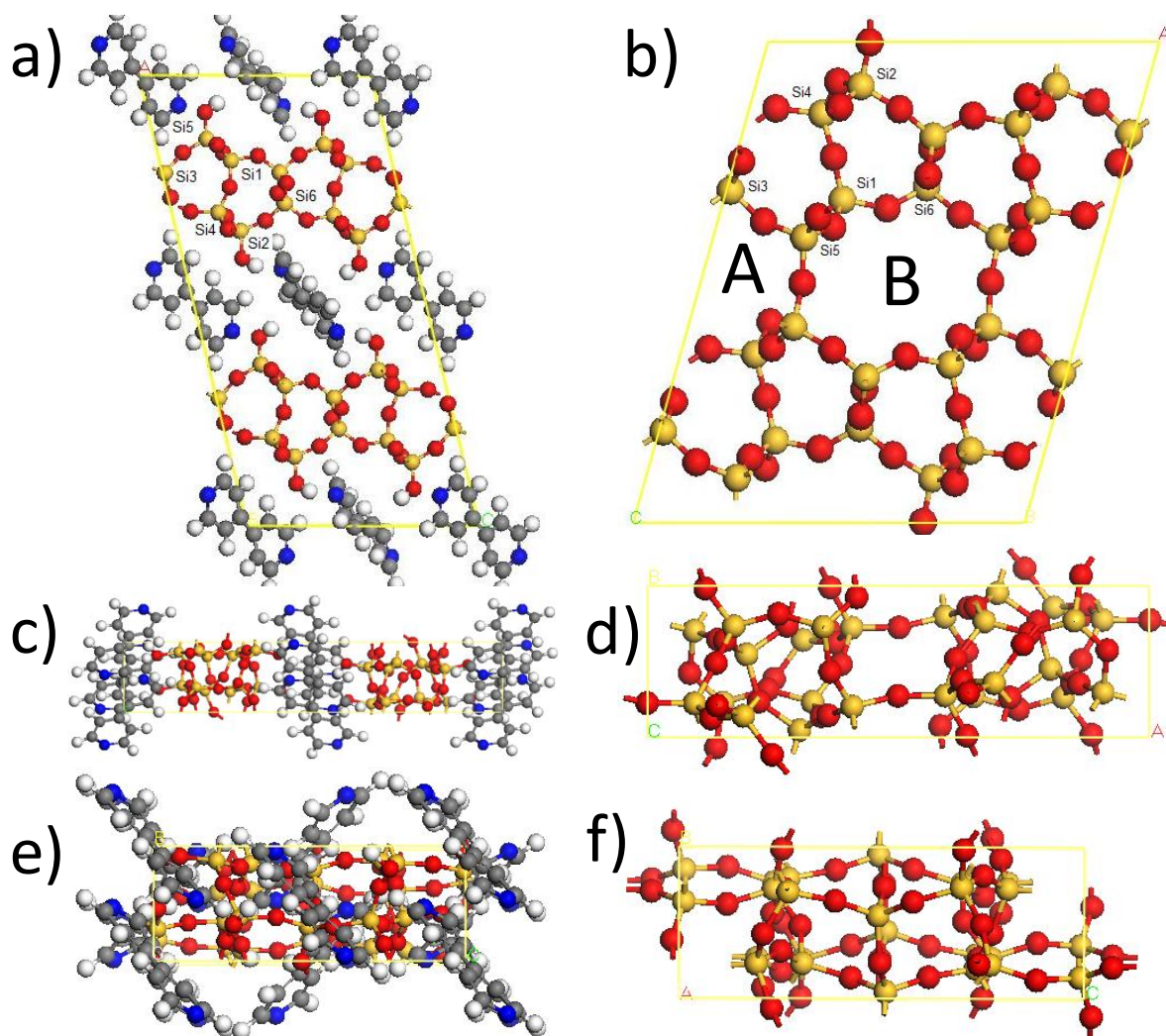


Figura 5.2: Vistas de la estructura de las zeolitas Nu-6(1) y Nu-6(2) ; a), c) y e), Nu-6(1) a lo largo de las direcciones [010][100] y [001] respectivamente; b), d) y f), Nu-6(2) a lo largo de las direcciones [010][100] y [001] respectivamente. Rojo, oxígeno; amarillo, silicio; gris, carbono; blanco, hidrógeno; y azul, nitrógeno.

Corma et al.[12] publicaron el hinchamiento y posterior deslaminación de la zeolita Nu-6(1) para obtener la zeolita ITQ-18 mediante intercambio iónico con cationes orgánicos voluminosos como CTA^+ (cetiltrimetil amonio) y DTA^+ (deciltrimetil amonio). Estos autores encontraron nuevos picos de difracción a ángulos 2θ de 2,3 (correspondiente a un espaciado de 4,0 nm) y 3 (espaciado de 2,9 nm) tras tratamiento a pH 12 y 80 °C con CTA^+ y DTA^+ , respectivamente. Tras la calcinación, el polvo resultante tenía un área BET de 611 m²/g. En concordancia con esto, Zubowa et al.[225] describieron un pico de difracción intenso a un ángulo 2θ de 2-3 (espaciado de 3,2 nm), y el polvo resultante de la calcinación tenía un área BET de 434 m²/g. Estos dos resultados están en contraste con lo publicado por Lima et al.[57], quienes, a pH 12 y a

temperatura ambiente y un tiempo de reacción de 15 días no observaron hinchamiento de Nu-6(1) en la difracción de rayos X, y el área BET del producto calcinado fue solo de 151 m²/g. La zeolita ITQ-18 tiene aplicaciones como catalizador como el reformado de bioetanol [59] o en la síntesis de diamino difenil metano (DADPM)[226].

En contraposición a la zeolita ITQ-18, la zeolita Nu-6(2) tiene un área BET de 80 m²/g. También se ha utilizado Nu-6(1) deslaminada con baja área superficial (151 m²/g) para la deshidratación de D-xilosa en furfural[57]. La zeolita Nu-6(1) se ha exfoliado directamente sin etapa de hinchado mediante tratamiento con CTA⁺ y calcinación posterior. Este material, que preserva el patrón de difracción típico de la estructura NSI, tiene un área superficial de aproximadamente 300 m²/g[161]. Este material se ha empleado en la preparación de membranas mixtas para la separación de mezclas conteniendo H₂[58]

El contenido de aluminio en la estructura tiene influencia en varios aspectos: afecta a la hidrofiliidad, las propiedades de adsorción y también al número de sitios ácidos y por ende a la actividad catalítica. Recientemente se ha publicado que es posible incrementar la densidad de sitios ácidos en la zeolita ferrierita mediante síntesis con dos agentes directores de estructuras diferentes. Esta forma de síntesis permitiría modificar la distribución de aluminio en las diferentes posiciones posibles[227, 228]. Otro aspecto es que la inclusión de aluminio puede modificar la red cristalina incrementando o disminuyendo el espacio interlaminar y modificando el tamaño de los poros. La variación del espacio interlaminar tendría influencia en las reacciones de hinchamiento y exfoliación, mientras que la variación de tamaño de poro podría cambiar los valores de permeación y difusión de diferentes gases. Se ha observado que la relación Si/Al afecta a la exfoliación de diferentes zeolitas como Nu-6(1)[161] y MCM-22(P)[229]. En el caso de la zeolita Nu-6(1) se ha comprobado que mayores contenido de aluminio mejoran la exfoliación del material obteniéndose áreas BET de 272, 128 y 35 m²/g para relaciones Si/Al de 45, 77 y 352, respectivamente.

El refinamiento de una estructura cristalina es una herramienta muy útil, el conocimiento exacto de la celda cristalina de un material permite predecir muchas de sus propiedades químicas y sus posibles usos como catalizador o material para procesos de separación. Como los materiales estudiados en este capítulo[14] numerosas zeolitas se han refinado mediante el método Rietveld. Otros ejemplos de zeolitas refinadas son

la SSZ-16[230], zeolita Y[231], LTA[232], ECR-1[233], EU-19[63], gobinsita[234], etc.

Para las zeolitas Nu-6(1) y Nu-6(2) la posición que ocupe el aluminio es importante desde el punto de vista de la catálisis; una mayor presencia de aluminio en posiciones terciarias implicaría mayor actividad catalítica. Así, las zeolitas sintetizadas con aluminio tendrían mayor actividad catalítica que si no tuviesen aluminio en su estructura.

En este capítulo se ha llevado a cabo la síntesis de Nu-6(1) y Nu-6(2) con relación Si/Al = 24, 45, 90 e infinito, y se ha estudiado mediante refinamiento Pawley y Rietveld la posibilidad de que el Al ocupe posiciones preferentes en cada una de las zeolitas.

5.2 Resultados y discusión

5.2.1 Difracción de rayos X

Las muestras se midieron en el sincrotrón de Grenoble con una radiación de $\lambda = 0,82637 \text{ \AA}$. Las medidas de rayos X en el sincrotrón tienen un paso menor siendo más adecuadas para la aplicación de los refinamientos Pawley y Rietveld. Se midieron muestras de Nu-6(1) (Figura 5.3) correspondientes a 4 relaciones Si/Al diferentes así como las muestras de Nu-6(2) (Figura 5.4) obtenidas a partir de las correspondientes de Nu-6(1).

Los patrones de difracción de rayos X de todas las muestras coinciden con los reportados en la bibliografía[14] de Nu-6(1) y Nu-6(2). En los difractogramas de Nu-6(2) se observa un aumento de línea base debido a cierta amorfización de las muestras durante la calcinación. Para ambas zeolitas se observa que la reproducibilidad del proceso de síntesis es buena, ya que para relaciones Si/Al = 90 e ∞ se midieron dos muestras para cada relación siendo los difractogramas idénticos.

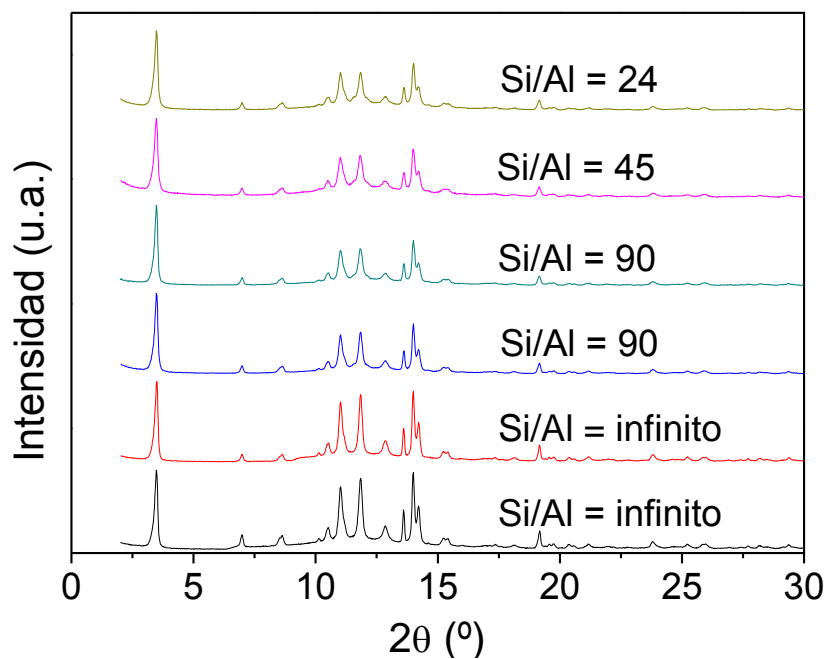


Figura 5.3: Difractogramas de síntesis de Nu-6(1) para diferentes relaciones Si/Al nominales ($\lambda = 0,82637 \text{ \AA}$).

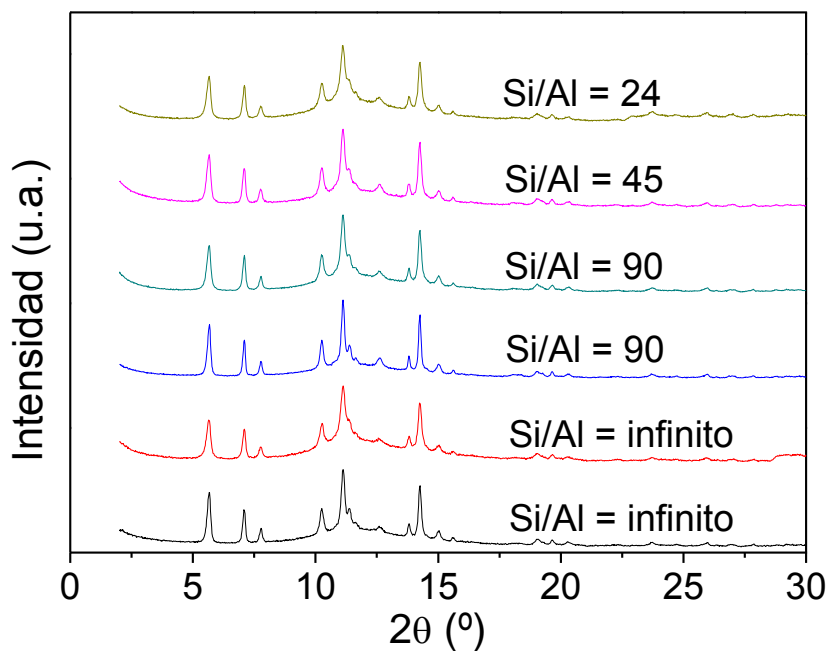


Figura 5.4: Difractogramas de síntesis de Nu-6(2) para diferentes relaciones Si/Al nominales ($\lambda = 0,82637 \text{ \AA}$).

5.2.1 Análisis elemental

Las relaciones Si/Al obtenidas del análisis elemental mediante XRF se muestran en la tabla 5.2 donde los errores que aparecen se deben a varias muestras con la misma composición del gel. Los valores de Si/Al medidos por XRF están relativamente próximos a los esperados por la composición de los geles de la síntesis utilizada. La relación Si/Al de 354 obtenida para relación nominal infinita puede ser debida a contaminación del gel de síntesis producida o por los reactivos o por los autoclaves; los autoclaves se utilizaron para la síntesis de varias muestras (tras lavado con solución acuosa de NaOH) con diferentes relaciones Si/Al.

Tabla 5.2: Relaciones Si/Al para las diferentes muestras de Nu-6(1). Los valores nominales corresponden a la relación en el gel de síntesis mientras que Si/Al XRF se determinaron por fluorescencia de rayos X.

Muestra	Si/Al nominal	Si/Al XRF
Nu-6(1)-24	24	24
Nu-6(1)-45	45	45
Nu-6(1)-90	90	74 (± 1)
Nu-6(1)- ∞	∞	354 (± 1)

5.2.2 Caracterización por SEM y TEM

Se observaron muestras de Nu-6(1) y Nu-6(2) mediante SEM y TEM realizando difracción de electrones en algunas. No se apreciaron diferencias morfológicas o de tamaño en función del contenido de aluminio de la muestra. Nu-6(1) forma aglomerados de partículas laminares con un espesor de unos 100 nm y unas dimensiones de 2,5 x 4,0 μm . La figura 5.5 muestra imágenes de SEM de polvos de Nu-6(1) con diferentes relaciones Si/Al. En la Figura 5.6 se puede ver una imagen ampliada de los aglomerados de Nu-6(1) así como imágenes de TEM de láminas individuales de Nu-6(1) y un patrón de difracción de electrones mientras que la figura 5.7 muestra una imagen de TEM de Nu-6(2) exfoliada con su patrón de difracción de electrones. Se indexaron los patrones de difracción obtenidos y se obtuvieron los parámetros de celda. La indexación, realizada a partir de diversas imágenes de TEM, está en buena concordancia con el grupo espacial $P2_1/a$ para ambas zeolitas. Para la zeolita Nu-6(1) los valores de a , b , c y

β son 27,1, 5, 13,6 Å y 103,5°, respectivamente, mientras que para la zeolita Nu-6(2) a , b , c y β son 16,8, 5, 13,9 Å y 107,2°, respectivamente. Estos valores corroboran los obtenidos por Zanardi et al.[14] (tabla 5.3) y también los obtenidos en los diferentes refinamientos que se mostrarán a continuación.

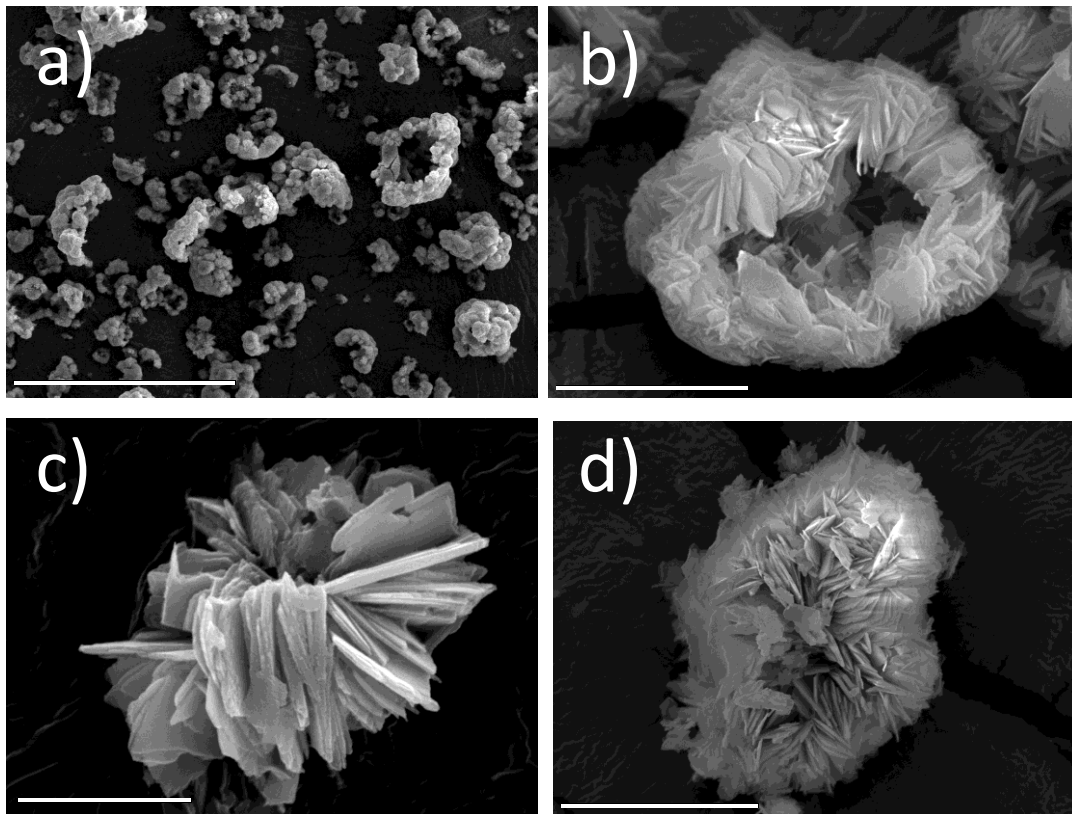


Figura 5.5: Imágenes de SEM de Nu-6(1). a) imagen general de Nu-6(1) con relación Si/Al = 74; b) Si/Al = 74; c) Si/Al = 45; d) Si/Al = infinito.

Tabla 5.3: Parámetros de celda publicados por Zanardi et al.[14]

Zeolita	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Nu-6(1)	27,73	4,97	13,93	103,73
Nu-6(2)	17,26	4,99	13,85	106,09

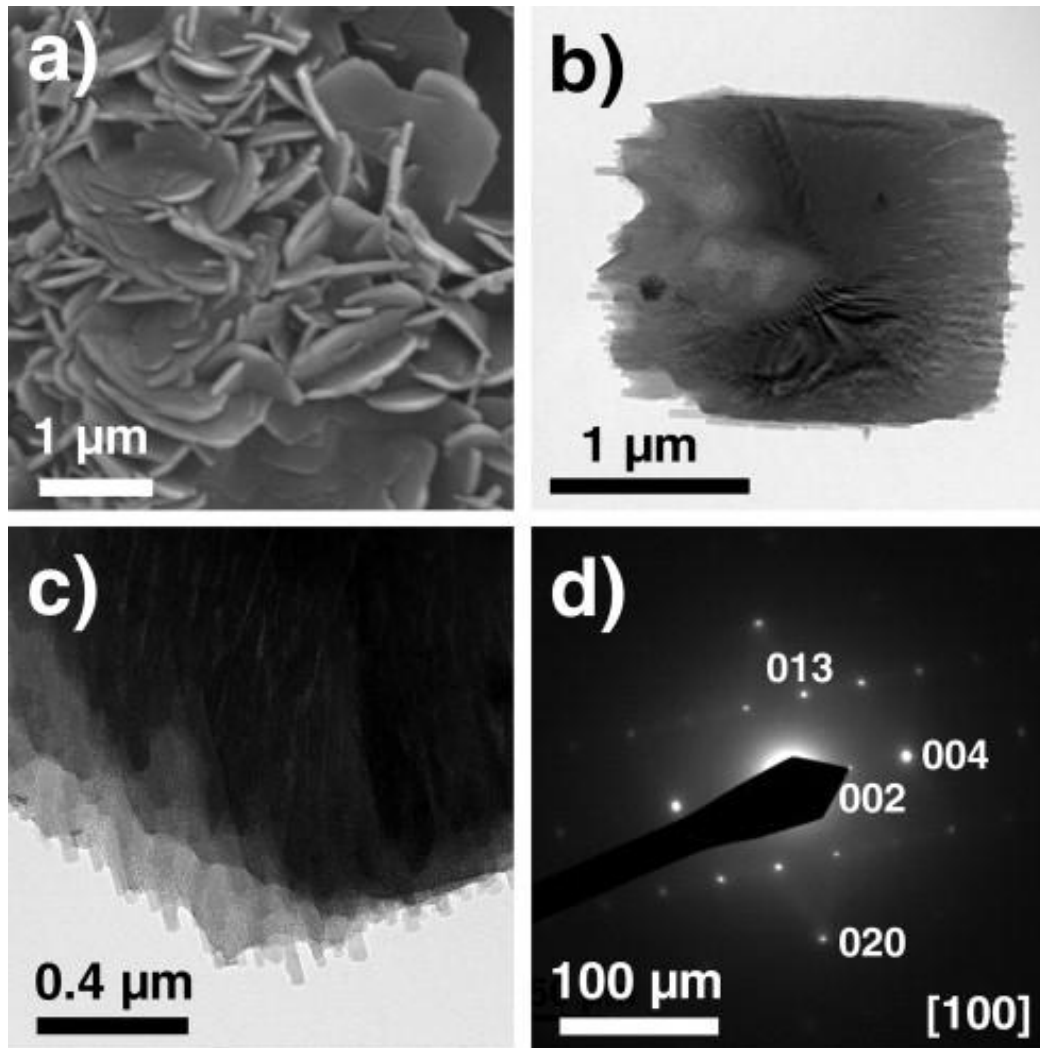


Figura 5.6: a) imagen de SEM de Nu-6(1) (Si/Al = 45); b) y c) imágenes de TEM de Nu-6(1); d) difracción de electrones a lo largo de la dirección [100].

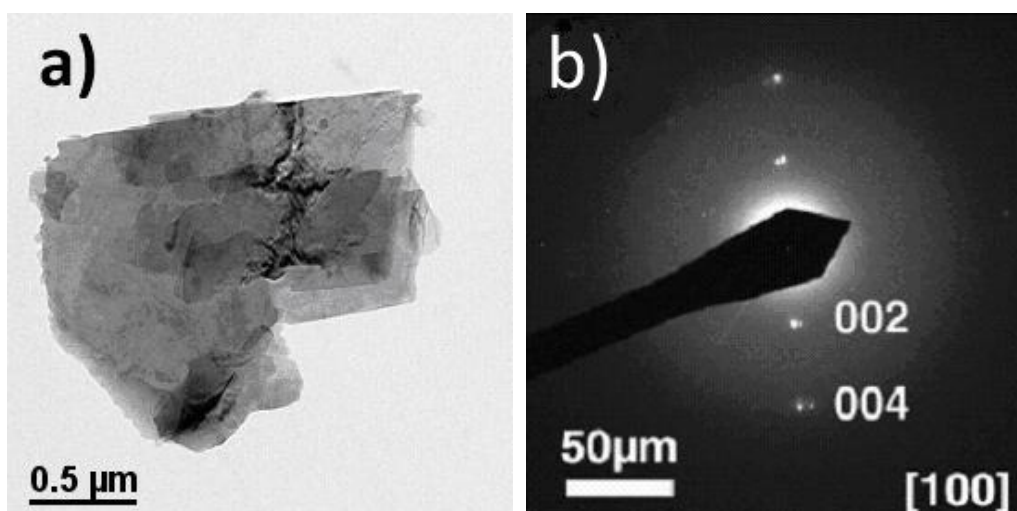
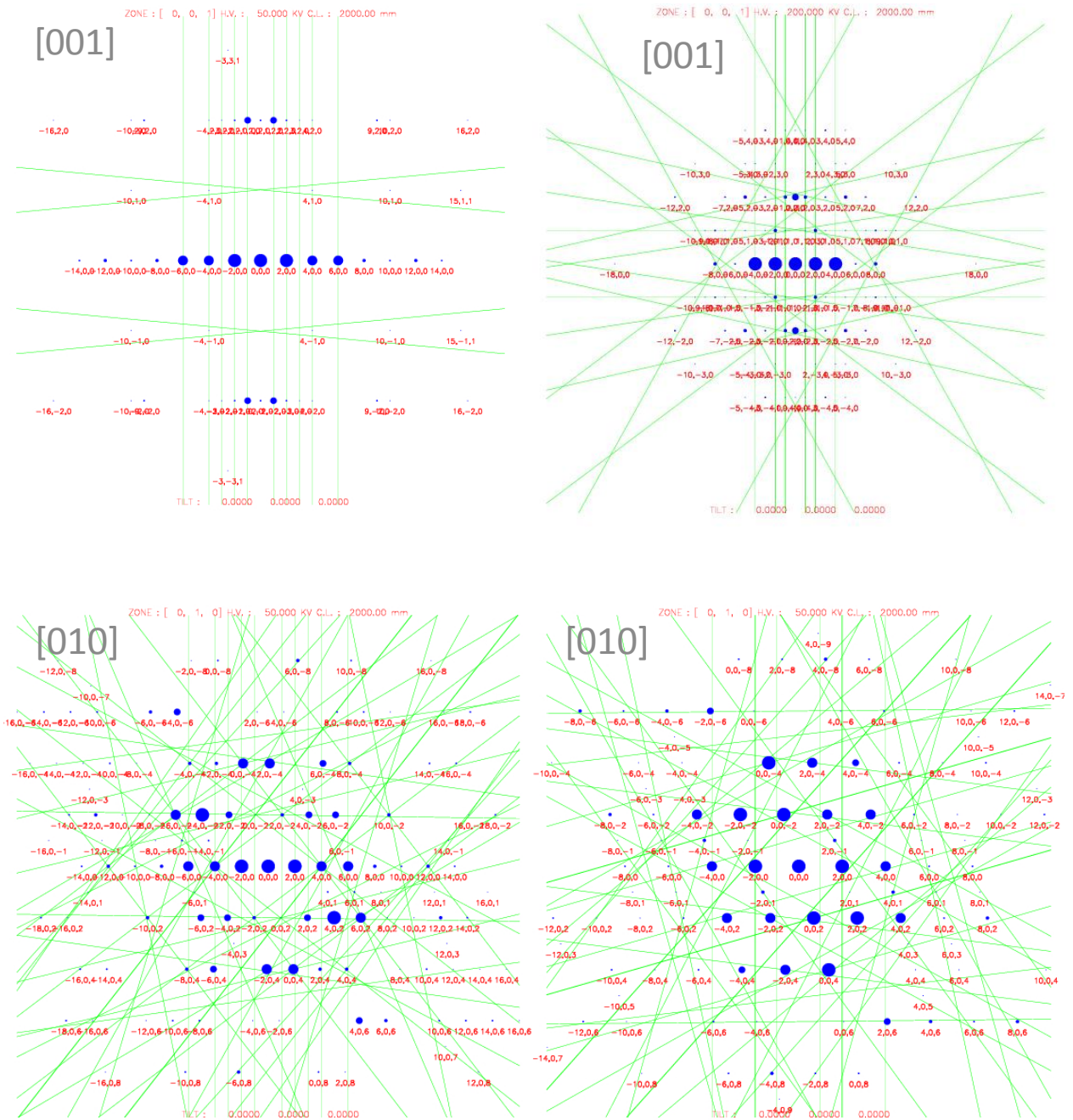


Figura 5.7: a) imagen de TEM de Nu-6(2) exfoliada (Si/Al = 45); b) difracción de electrones.

Los patrones de difracción de electrones de ambos materiales se obtuvieron por simulación como ayuda a la indexación de imágenes obtenidas por difracción de electrones. La figura 5.8 muestra los patrones de difracción de electrones de ambas zeolitas en las direcciones más importantes.



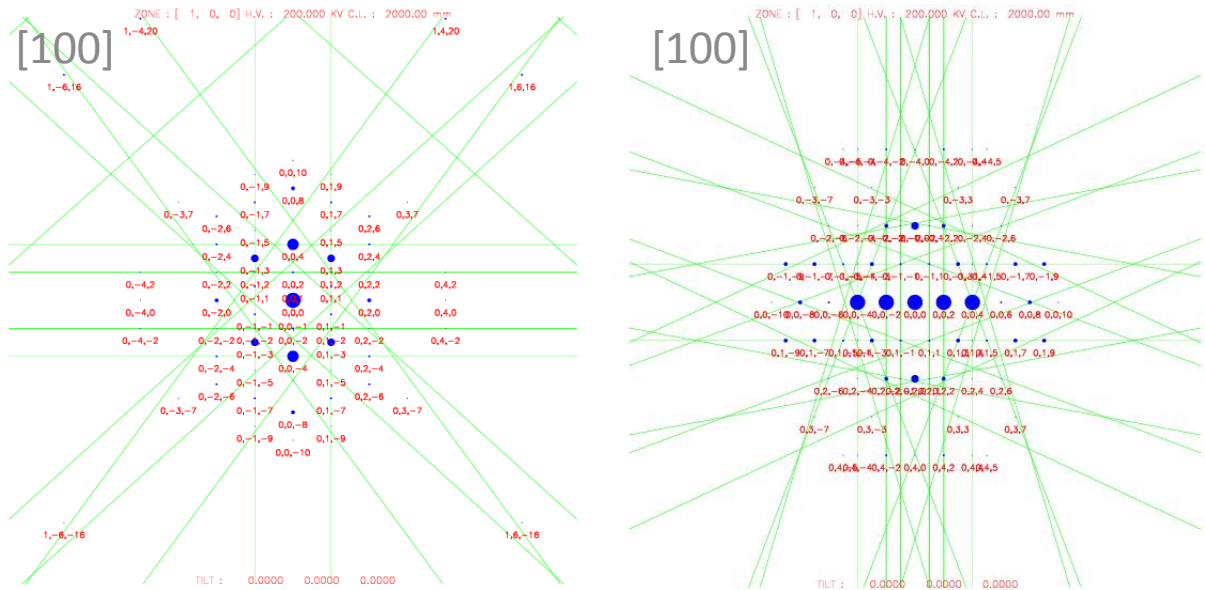


Figura 5.8: Simulaciones de patrones de difracción de las zeolitas Nu-6(1) (izquierda) y Nu-6(2) (derecha). Simulaciones hechas con emaps.mrl.uiuc.edu/default.asp. Datos estructurales obtenidos de Zanardi et al.[14]

5.2.3 Indexación de los difractogramas

Los difractogramas de todas las muestras se indexaron utilizando el programa TREOR90 (Anexo A). En el caso de los patrones de difracción de rayos X de Nu-6(1), se realizó la indexación con 16 picos obteniéndose en todos los casos un sistema monoclinico. Los parámetros de celda fueron prácticamente iguales en todos los casos (tabla 5.4) salvo las muestras con relación Si/Al 45 y 24, en cuyos casos se obtuvieron valores diferentes. En el caso de Nu-6(2), la indexación se hizo con 15 picos obteniéndose como sistema más probable en todos los casos un sistema monoclinico, en este caso los parámetros obtenidos en el indexado son diferentes entre las distintas relaciones Si/Al (tabla 5.5). No obstante, el hecho de que los parámetros de celda obtenidos en el indexado sean diferentes no es importante ya que los parámetros se refinan durante el refinamiento Pawley obteniéndose una primera aproximación de los parámetros y en el refinamiento Rietveld se obtienen los valores definitivos. En el caso de Nu-6(1) la celda unidad se construyó a partir de los valores refinados por Zanardi et al.[14] en los que los valores de los parámetros a y c son el doble de los obtenidos en la indexación. En ambas direcciones [100] y [001] la celda tiene simetría con posiciones

equivalentes como una imagen especular mientras que no la posee en la dirección del parámetro b .

Tabla 5.4: Resultados de indexación de Nu-6(1) para muestras con diferente relación Si/Al.

Si/Al	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Infinito	13,93	4,96	6,98	103,47
Infinito	13,90	4,96	6,97	103,76
90	13,95	4,96	6,96	103,73
90	13,91	4,96	6,97	103,66
45	13,60	4,20	5,88	93,52
24	16,81	3,69	13,97	131,23

Tabla 5.5: Resultados de indexación de Nu-6(2) para muestras con diferente relación Si/Al.

Si/Al	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Infinito	12,49	4,98	9,45	103,01
90	12,49	4,97	9,47	103,11
45	13,86	4,55	9,48	118,61
24	13,86	4,56	9,48	118,51

5.2.4 Refinamiento Pawley y Rietveld

Se refinaron muestras de Nu-6(1) y Nu-6(2) sintetizadas con diferente contenido de aluminio, utilizando un modelo de celda unidad que no contenía aluminio para el refinamiento de todos los datos. Se refinaron datos de difracción de rayos X de muestras de Nu-6(1) y Nu-6(2) con relaciones Si/Al de 24, 45, 90 e infinito. Se quería comprobar la influencia de la presencia de aluminio en las dimensiones de la celda unidad: una mayor presencia de aluminio conllevaría una mayor repulsión entre láminas, un aumento del espacio interlaminar y, por consiguiente, un aumento del parámetro de celda a . También el valor R_{wp} del refinamiento da información sobre lo acertado de utilizar un modelo sin aluminio para datos de muestras que contengan aluminio: valores altos de R_{wp} indicarían que el aluminio modifica sustancialmente la celda unidad y habría que proponer y refinar otro modelo.

Zanardi et al.[14] propusieron un modelo de pura sílice (usando $C_{40}N_8Si_{24}O_{52}$ y $Si_{24}O_{48}$ como las fórmulas químicas de Nu-6(1) y Nu-6(2) respectivamente) a partir de datos de difracción de rayos X de una muestra con relación Si/Al = 45. Se partió del modelo propuesto por Zanardi et al. para las zeolitas Nu-6(1) y Nu-6(2) sintetizadas con

relaciones Si/Al 24, 45, 90 e infinito. Por lo tanto, los refinamientos Pawley y Rietveld se llevaron a cabo en el grupo espacial $P2_1/a$. Estos refinamientos se realizaron satisfactoriamente, obteniéndose en todos los casos R_{wp} bajas que confirman que el modelo es adecuado para esos datos. La figura 5.9 muestra la comparación y error entre el difractograma experimental y el simulado para muestras con una relación Si/Al = infinito. Los valores de R_{wp} para los refinamientos se muestran en la tabla 5.6. En el caso de la zeolita Nu-6(2), los valores de R_{wp} están en el intervalo 6,03-6,34% y no se pudieron hacer consideraciones basadas en diferentes R_{wp} . Para la zeolita Nu-6(1), los valores obtenidos fueron 8,12, 6,88, 9,50, 9,15, 9,06 y 8,93% para relaciones Si/Al de 24, 45, 90 (dos muestras) e infinito (dos muestras). Esto valores están en concordancia con el refinamiento de Zanardi et al.[14] quienes obtuvieron un valor de R_{wp} de 8,5% para la zeolita Nu-6(1).

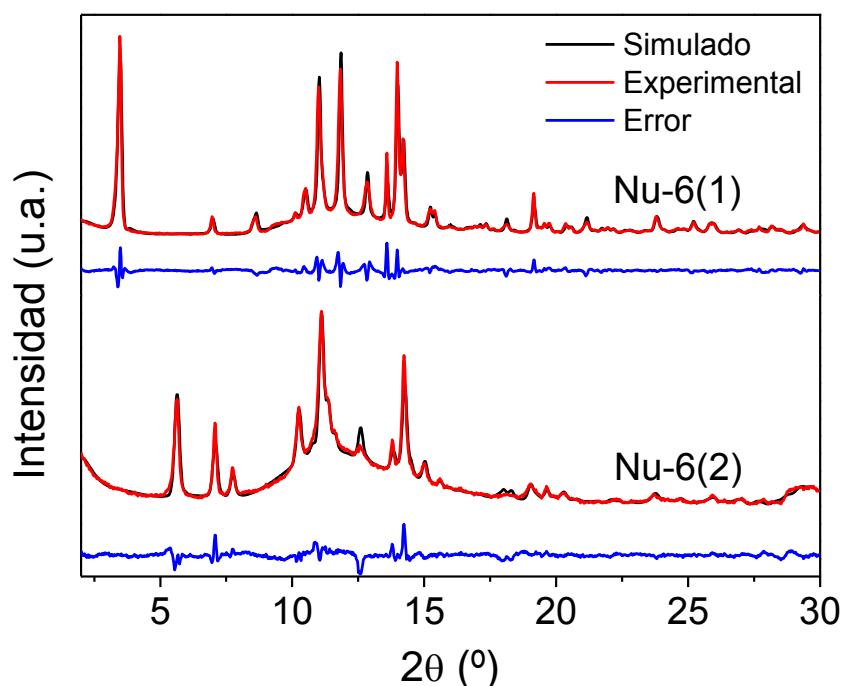


Figura 5.9: Simulación de rayos X y difractograma experimental de Nu-6(1) y Nu-6(2) con relación Si/Al = ∞ .

En definitiva los valores obtenidos para la celda unidad son prácticamente iguales a los obtenidos por Zanardi et al.[14]. Por otra parte, no se observó incremento de la distancia interlamilar conforme aumenta el contenido de aluminio, tampoco se observó cambio en el tamaño de los poros ni en Nu-6(1) ni en Nu-6(2). La posición de la bipyridina se refinó también y no se encontraron diferencias que variasen con la cantidad

de Al en la muestra. Para las relaciones Si/Al = 90 e infinito se refinaron dos muestras de cada relación Si/Al obteniéndose posiciones de la 4,4'-bipiridina ligeramente diferentes. Se concluyó que la posición de la 4,4'-bipiridina en los poros no es afectada por el contenido de aluminio.

Tabla 5.6: Resultados del refinamiento Rietveld para las zeolitas Nu-6(1) y Nu-6(2) con diferentes relaciones Si/Al.

Zeolita	Si/Al	R _{wp} (%)	R _p (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Nu-6(1)	∞	8,93	6,93	27,79	4,98	13,95	103,74
	∞	9,06	7,03	27,79	4,98	13,95	103,77
	90	9,15	7,00	27,81	4,98	13,94	103,74
	90	9,50	7,14	27,79	4,98	13,94	103,71
	45	6,88	5,13	27,82	4,99	13,94	103,73
	24	8,12	6,01	27,78	4,99	13,93	103,70
Nu-6(2)	∞	6,34	4,61	17,29	4,98	13,80	106,07
	90	6,10	4,44	17,32	4,99	13,84	106,03
	45	6,17	4,47	17,32	4,99	13,84	106,03
	24	6,03	4,47	17,32	4,99	13,81	106,05

Una vez que se refinaron los datos de las muestras con diferentes relaciones Si/Al, se refinaron los correspondientes a muestras con relación Si/Al = 24 incluyendo aluminio en cada una de las seis posiciones de Si que existen tanto en Nu-6(1) como en Nu-6(2) (figura 5.2b). Se utilizó esta relación para los refinamientos por ser la que tiene mayor contenido en aluminio. Las diferencias entre refinamientos es de esperar que sean pequeñas ya que se parte de los mismos datos de difracción y se aplica un modelo muy parecido en todos los casos. La única diferencia es el cambio de un silicio por un aluminio, y Si y Al muestran parecida respuesta en difracción de rayos X. Por esta razón se hicieron también simulaciones de energías de formación mediante el método Compass[235].

Los valores de refinamiento en el caso de Nu-6(1) (tabla 5.7) fueron mejores para las posiciones 2 (R_{wp} = 8,12%) y 5 (R_{wp} = 8,08%), indicando que las posiciones terciarias son más probables que las posiciones cuaternarias. Estos valores son prácticamente iguales a los obtenidos en el caso del modelo de solo Si (para relación Si/Al = 24), ya que el Si y Al muestran pocas diferencias en difracción de rayos X, las

pequeñas diferencias observadas en la estructura, como se aprecia a continuación se obtienen al optimizar la estructura con el método Compass, ya que la sustitución de silicio por aluminio en el modelo no puede generar diferencias en el difractograma simulado. Los parámetros de celda obtenidos fueron prácticamente iguales en todos los casos, esto indica que la posición del aluminio no cambia las dimensiones de celda ni aumenta el espacio interlaminar. En el caso de Nu-6(2) (tabla 5.8) no se vieron diferencias significativas en los valores de R_{wp} que indiquen una posición preferencial para el aluminio, los parámetros de celda también fueron similares en todos los casos.

Tabla 5.7: Valores de refinamiento y entalpías de formación simuladas para la zeolita Nu-6(1) según la posición del Al en cada una de las seis posibles (figura 5.2b).

Posición	Energía (kcal/mol)	R_{wp} (%)	R_p (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
1	-7933	8,24	6,11	27,78	4,98	13,93	103,70
2	-8307	8,12	6,00	27,78	4,98	13,93	103,70
3	-7411	8,24	6,10	27,78	4,98	13,93	103,70
4	-9240 ^a	8,26	6,11	27,77	4,98	13,93	103,70
5	-10007	8,08	6,00	27,78	4,98	13,93	103,70
6	-7488	9,01	6,60	27,70	4,97	13,91	103,71

a: aunque el valor de energía era aceptable la estructura no era aceptable debido a distancias Si-O-Al sin sentido físico.

Tabla 5.8: Valores de refinamiento y entalpías de formación simuladas para la zeolita Nu-6(2) según la posición del Al en cada una de las seis posibles.

Posición	Energía (kcal/mol)	R_{wp} (%)	R_p (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
1	-7434	6,32	4,59	17,30	4,99	13,81	106,05
2	-7422	6,15	4,54	17,31	4,99	13,82	106,05
3	-8417	5,46	4,01	17,33	5,00	13,84	106,05
4	-7489	6,34	4,59	17,30	4,99	13,81	106,05
5	-7465	6,39	4,66	17,30	4,99	13,81	106,05
6	-6932 ^a	5,92	4,41	17,31	4,99	13,82	106,05

a: aunque el valor de energía era aceptable la estructura no era aceptable debido a distancias Si-O-Al sin sentido físico.

Las simulaciones de las entalpías de formación muestran valores menores para las posiciones 2 (-8307 kcal/mol) y 5 (-10007 kcal/mol). Esto está en concordancia con el refinamiento Rietveld realizado. Las posiciones terciarias corresponden en el modelo de pura sílice a silicio terminal unido a tres átomos de silicio (mediante átomos de oxígeno) y un grupo OH. Estas dos posiciones son equivalentes, las otras cuatro posiciones están unidas mediante oxígenos a átomos de silicio. Antes de extraer las conclusiones finales con respecto a las posiciones 2 y 5, se va a analizar la espectroscopia NMR de algunas de las muestras estudiadas.

5.2.5 Espectroscopia NMR de ^{29}Si y ^{27}Al

Se realizó NMR de ^{29}Si de las muestras sintetizadas a partir de un gel con relación Si/Al = 45 (figura 5.10 y tabla 5.9). En el caso de Nu-6(1), cuatro resonancias (-117,3, -114,7, -111,9 y -109,7 ppm) corresponden a silicios (4Si, 0Al) cuaternarios (Q^4) en diferentes posiciones cristalográficas (Si1, Si3, Si4 y Si6 en figura 5.2a). La resonancia a -102.1 ppm se asignó a silicios terciarios Q^3 (3Si, OH) en las posiciones Si2 y Si5, por ejemplo grupos silanol en el espacio interlaminar de la zeolita Nu-6(1). Finalmente se asignó la resonancia a -106.2 ppm a la especie Si (3Si, 1Al).

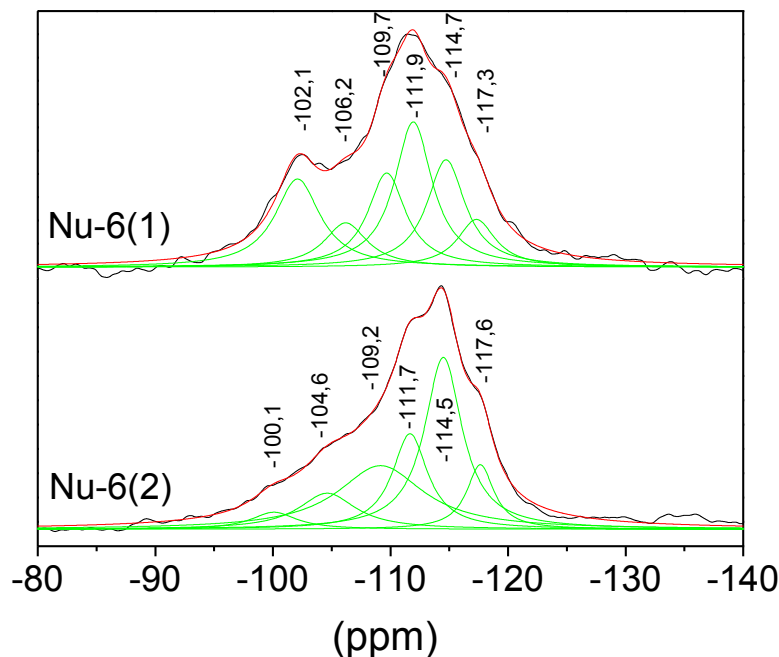


Figura 5.10: Espectro NMR de ^{29}Si para Nu-6(1) y Nu-6(2) con una relación Si/Al = 45.

Tabla 5.9: Áreas normalizadas del espectro NMR de ^{29}Si de Nu-6(1) y Nu-6(2) (Si/Al = 45). Los números entre paréntesis corresponden al desplazamiento químico en ppm.

	Nu-6(1)	Nu-6(2)
Si(4Si,0Al) (Q^4)	8,7 (-117,3)	8,8 (-117,6)
	19,7 (-114,7)	32,4 (-114,5)
	26,4 (-111,9)	17,0 (-111,7)
	17,0 (-109,7)	27,5 (-109,2)
Si(3Si,1Al) (Q^3)	9,1 (-106,2)	10,3 (-104,6)
Si(3Si,OH) (Q^3)	19,1 (-102,1)	3,9 (-100,1)

Tras la calcinación de la zeolita Nu-6(1) a 580 °C, los grupos hidroxilo de las láminas condensan y como consecuencia la zeolita Nu-6(1) se transforma topotácticamente en la zeolita Nu-6(2). Esta condensación tiene dos efectos en el espectro de NMR. Primero, la intensidad del pico correspondiente a -102,1 ppm decrece, aunque una cantidad importante de hidroxilos aún están presentes moviéndose el pico a -100,1 ppm. En segundo lugar, las especies Q^3 (3Si, OH) se transforman en especies Q^4 (4Si). Las especies terciarias de la zeolita Nu-6(2) son de diferente naturaleza a las presentes en la zeolita Nu-6(1) ya que las presentes en la zeolita Nu-6(1) son mayoritariamente silicios en el espacio interlaminar, mientras que las presentes en la zeolita Nu-6(2) deben ser atribuidos a grupos silanol en la superficie externa de las partículas y también a otros generados por el desorden producido por el tratamiento térmico. Antes de la calcinación, las moléculas de amina provocaban probablemente las diferencias que se veían entre las cuatro posiciones cuaternarias. La ausencia de amina junto con la condensación de los silanoles provoca la transformación de los cuatro Q^4 (4Si,0Al) presentes en Nu-6(1) en los cuatro picos mejor resueltos de Nu-6(2) a -117,6, -114,5, -111,7 y -109,2 ppm y el claro descenso del pico de la especie Si (3Si, OH) ya mencionado.

Se ha publicado que las diferentes posiciones Si (4Si) en zeolitas deberían mostrar un pico en torno a -118 y -110 ppm[68, 69, 236-238], mientras que posiciones rodeadas de menos silicios deberían mostrar un pico desplazado alrededor de 5 ppm[239]. La presencia de aluminio en la red cristalina también ensancha los picos haciendo que estén peor resueltos y dificultando su deconvolución[239, 240]. Esto está de acuerdo con la asignación de picos hecha de -117,3, -114,7, -111,9 y -109,7 ppm a posiciones cuaternarias Si (4Si) no unidas a átomos de aluminio. Además la deconvolución del espectro de NMR de Nu-6(1) muestra un pico que fue asignado a la posición Si (3Si, 1Al). Con las áreas correspondientes obtenidas de las deconvoluciones se estimó un

valor de la relación Si/Al igual a 43, muy próximo al valor experimental de 45 obtenido por XRF. La fórmula empleada[241, 242] para el cálculo es:

$$\frac{Si}{Al} = \frac{I}{\sum 0,25nI_n}$$

Donde I es el área total del espectro y $\sum 0,25nI_n$ es la suma de las áreas de las señales relacionadas con Si unido a –O-Al, n es el número de –O-Al unidos al Si e I_n es el área de la señal correspondiente. Se añade el factor de 0,25 porque los átomos de aluminio están unidos a cuatro silicios dando señales en todos ellos.

Además se deconvolucionó el espectro de Nu-6(2) en seis picos con posiciones en -117,6, -114,5, -111,7, -109,2, -104,6 y -100,1 ppm con las mismas asignaciones que las realizadas para Nu-6(1), pero considerando que ahora el pico relacionado con las posiciones terciarias unidas a OH está desplazado 2 ppm y es menor que en la Nu-6(1). Esta vez el cálculo de la relación Si/Al a partir del espectro deconvolucionado dio un valor de 39.

Por otro lado, de acuerdo a investigaciones previas, en estas zeolitas[12] se puede descartar la presencia de aluminio tanto fuera de la red atómica como en coordinación octaédrica[46, 243] como se puede comprobar en el espectro de NMR de ^{27}Al de las zeolitas Nu-6(1) y Nu-6(2) (figura 5.7). Las pequeñas diferencias observadas mediante el análisis estructural se relacionan con la presencia de diferentes tipos de aluminio, esto se ha visto en las zeolitas MCM-22 y MCM-22P donde se visualizan dos resonancias a 55-56 y 49-50 ppm[244, 245].

Tomando este precedente en cuenta, el pico obtenido para las dos zeolitas es asimétrico como se puede comprobar en la Figura 5.11, lo que indica la presencia de dos posiciones distintas para el aluminio. Se deconvolucionó el espectro de NMR de la zeolita Nu-6(1) y en la deconvolución se obtuvieron dos resonancias a 55,7 y 51,7 ppm con áreas relativas de 57% y 43%, respectivamente. Se asignó cada resonancia a una posición distinta de aluminio, siendo las dos únicas posiciones posibles la terciaria en el espacio interlamilar y la cuaternaria; la resonancia a 51,7 ppm, de acuerdo a Cheng et al.[244], se asignó a posiciones terciarias mientras que la resonancia a 55,7 ppm se asignó a posiciones cuaternarias. Habiendo en la celda unidad cuatro posiciones

cuaternarias y dos terciarias, en caso de que el aluminio no tuviera preferencia por ninguna posición, se observaría una distribución de áreas de 66,6% y 33,3%. Al ser mayor el porcentaje de las posiciones terciarias que el 33%, se concluye que el aluminio tiene preferencia por las posiciones terciarias. Esto está en concordancia con los resultados que mostraron los refinamientos Rietveld con aluminio en diferentes posiciones. También está en concordancia con los resultados de simulación de las entalpías de formación que también mostraron una preferencia del aluminio por las posiciones terciarias 2 y 5. Posiblemente la preferencia del aluminio por las posiciones terminales sería debida a la interacción durante la síntesis con la amina que actúa de agente director de estructura.

En el caso del espectro de ^{27}Al NMR de la zeolita Nu-6(2) se observa que el pico se ensancha, esto se debe al proceso de calcinación y concuerda con el desorden esperado que se produce durante la transformación topotáctica.

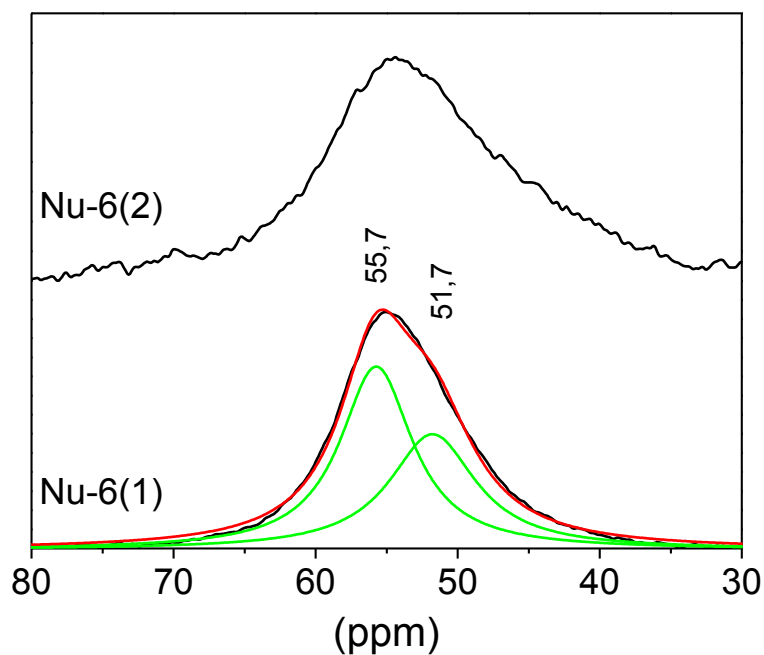


Figura 5.11: Espectro NMR de ^{27}Al para Nu-6(1) y Nu-6(2) con relación Si/Al = 45.

5.3 Conclusiones

- Es posible sintetizar las zeolitas Nu-6(1) y Nu-6(2) con diferentes relaciones Si/Al variando la composición del gel de síntesis. No hay diferencias morfológicas ni en tamaño de los cristales en ambas zeolitas conforme varía la relación Si/Al.
- Los refinamientos Pawley y Rietveld muestran que la relación Si/Al no tiene influencia en la celda unidad; el espacio interlaminar y los parámetros de celda son prácticamente constantes.
- Las medidas de NMR de ^{29}Si corroboran así la existencia de seis silicios cristalográficamente independientes en concordancia con los refinamientos y con la relación Si/Al obtenida del análisis de las muestras mediante fluorescencia de rayos X.
- Las medidas de NMR de ^{27}Al indican que las posiciones terciarias son las más probables para que el aluminio se incorpore a la red cristalina. Esto está de acuerdo con los resultados de las simulaciones de energía de formación y sugiere una influencia positiva del agente estructurante en la distribución del aluminio en las zeolitas Nu-6(1) y Nu-6(2).

6.1 Context

6.2 Summary

6.2.1 Mixed matrix membranes JDF-L1-copolyimide

6.2.2 Mixed matrix membranes with JDF-L1 and MCM-41 spheres

6.2.3 Structural studies

6.3 Conclusions

6.3.1 Mixed matrix membranes JDF-L1-copolyimide

6.3.2 Mixed matrix membranes with JDF-L1 and MCM-41 spheres

6.3.3 Structural studies

6.1 Context

This PhD thesis was done in the Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group (CREG) at the Chemical and Environmental Engineering Department of the University of Zaragoza. One subgroup deals with the development, modification and application of nanostructured materials and membranes. This thesis has been developed in this subgroup.

CREG has worked extensively in inorganic membranes and their application in process like gas separation, pervaporation and reaction. CREG group started to research in layered material and mixed matrix membranes (MMMs) in 2005. Several thesis have been developed in the group about layered materials and mixed matrix membranes.

- “Development of porous layered materials for mixed matrix membranes fabrication”. Patricia Gorgojo (2010).
- “Mixed matrix membranes polymer- porous nanostructured material for gaseous mixtures separation”. Beatriz Zornoza (2011).
- “Synthesis and application of layered and delaminated titanosilicates and tinsilicates”. César Rubio (2012).

Funding for the development of this thesis was obtained from research projects supported by “Diputación General de Aragón”, “Ministerio de Ciencia e Innovación (nowadays “Ministerio de Economía y Competitividad”) and European Social Fund:

“Preparation and application of hybrid materials polymer-zeolite”. MAT2007-61028. Person in charge: Joaquín Coronas.

“Development of mixed matrix membranes polymer/ microporous titanosilicate sheets for Hydrogen purification and CO₂ capturing”. PI035/09. Person in charge: Carlos Téllez.

“Development of an air separation system based in new membranes of polymeric matrix for its use in O₂ and N₂ generation systems”. CIT-420000-2009-32. Person in charge: Joaquín Coronas.

“Development and application of porous materials with metalorganic framework (MOFs)”. MAT2010-15870. Person in charge: Carlos Téllez.

“Nanostructured material for solar plates improvement”. GA-LC-019/2011. Person in charge: Joaquín Coronas.

“Delaminated nanoporous materials for hybrid membranes” HD2008-0001. People in charge: Claudia Staudt and Joaquín Coronas.

Porous delaminated materials have been researched thoroughly in the last years because of their potential applications. They can be used in catalysis[1-4] because of their high superficial area and small thickness which provide a large amount of catalytic sites available. They can be used to produce composite materials with enhanced mechanical properties[5]. Another important application is the possibility of preparing mixed matrix membranes[6-8]. Due to the intrinsic microporosity of the material they can show the behavior of a molecular sieve, their laminar shape increases this effect because of the low resistance to molecular permeation. The main layered zeolites and their laminar precursors are ITQ-2[9] (from MCM-22P[10]), ITQ-6[11, 12] (from PREFER[13]) and ITQ-18[12] (from Nu-6(1) [14]). There are also some layered titanosilicates, being the most important Ti-MWW[15], JDF-L1[16-18] and AM-4[19]. Layered (Sr,Na)-silicate AMH-3[20] can be used to obtain a delaminated material, which can be used as filler for mixed matrix membranes[7].

Delaminated materials are obtained by swelling and delaminating their layered precursors. Layered materials have cations like Na^+ and K^+ in the interlaminar space which can be exchanged using quaternary amines. This increases the interlaminar spacing and decreases the interaction between sheets. The materials can be delaminated by calcination or extraction and single sheets of the material are obtained.

There have been an increasing interest in mixed matrix membranes in the last years[21], their separation properties have been improved quickly moving closer to the commercial zone[97, 98]. Layered materials have been proposed as fillers[6, 22-24] and several mathematical models have been proposed to predict the behavior of this kind of membranes[22, 25, 26].

One of the main objectives of this thesis is the structural study of the layered zeolite Nu-6(1) and its derivative Nu-6(2) and the preparation of mixed matrix membranes with layered materials. Additionally, titanosilicate JDF-L1 was chosen as layered material for the preparation of mixed matrix membranes. Another materials were investigated for their incorporation in the mixed matrix membranes trying to increase both permeability and selectivity using synergies between the chosen materials.

Different tasks were planned and carried out along the thesis work

- Synthesis and characterization of Nu-6(1), Nu-6(2), titanosilicate JDF-L1 and mesoporous spheres of MCM-41.
- Structural study by Pawley and Rietveld refinement of Nu-6(1) and Nu-6(2). Study on the influence of Al content and possible atomic positions for its incorporation into the zeolite framework.
- Synthesis of copolyimide 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 4:1, which has been reported to have good permeabilities and selectivities.
- Casting and characterization of membranes with JDF-L1 and/or MCM-41 as single fillers and combining them.
- O₂/N₂ and H₂/CH₄ gas separation tests. Depending on the inorganic material and filler combination improvement of separation behavior and barrier effect are expected.

6.2 Summary

6.2.1 Mixed matrix membranes JDF-L1-copolyimide

JDF-L1 is a microporous layered titanosilicate with a pore diameter of about 3 Å. It is consequently an attractive material to separate H₂ containing mixtures. Bigger molecules than H₂ can not pass through the pore making the material attractive for barrier membranes. This is the reason why JDF-L1 was used to prepared mixed matrix membranes combined with a carboxyl group containing copolyimide (6FDA-4MPD/6FDA-DABA 4:1). JDF-L1 can also be disaggregated, by means of hexadecyltrimethylammonium surfactant, to produce sheets of 100 nm thickness. The objective was to prepare mixed matrix membranes with enhanced selectivity for H₂/CH₄ and barrier effect for O₂/N₂. Additionally it was expected to obtain a preferential

horizontal orientation of JDF-L1 filler particles into the polymer. Two polymer concentrations in the casting solution were tested (10 wt% and 13 wt%) trying to have higher degree of orientation. Membranes were characterized with several techniques (X-ray diffraction, optical and electronic microscopy and polarized Raman spectroscopy) in order to know the orientation degree of JDF-L1 sheets. The membranes were used to separate H_2/CH_4 and O_2/N_2 mixtures in order to prove that H_2 can permeate through JDF-L1 pores while the rest of the gases can not. A quantitative analysis of permeation data was carried out applying Cussler's model for mixed matrix membranes with oriented flakes.

6.2.2 Mixed matrix membranes with JDF-L1 and MCM-41 spheres

MCM-41 is an ordered mesoporous silica that can be prepared, using hexadecyltrimethylammonium as surfactant, in a spherical shape. Control of particle size was studied changing synthesis conditions. In order to use MCM-41 as filler in mixed matrix membranes surfactant molecules must be removed from the pores. Calcination and chemical extraction were the methods used and characterization (TGA, BET, gas permeation) of the spheres showed calcinations as the most effective method. Calcined and extracted MCM-41 spheres were used to cast mixed matrix membranes with copolyimide 6FDA-4MPD/6FDA-DABA 4:1. Gas permeation results showed that calcined MCM-41 spheres increase permeability more than extracted spheres and both, calcined and extracted spheres, have the same influence on selectivity. Membranes with JDF-L1 and calcined spheres were cast. Two different series were prepared, one with a fixed amount of MCM-41 spheres and variable load of JDF-L1 and another with a fixed total load varying the load of each filler. It was expected to maintain JDF-L1 preferential orientation into the polymeric matrix. For gas separation properties it was intended to have synergies between both fillers and increase permeability and selectivity for H_2/CH_4 mixture. X-ray diffraction was made to prove horizontal orientation of JDF-L1. In order to gain insight of JDF-L1 and MCM-41 spheres interaction, 30 cross-section backscattering SEM images of membranes with only spheres (12 wt%) and with both fillers (10 wt% MCM-41 spheres and 2 wt% JDF-L1) were analyzed. Sphere density was calculated in top, middle and bottom of each membrane.

6.2.3 Structural studies

It is important the position of Al in a zeolite. If it is in an accessible position it increases the catalytic activity of the zeolite. Previous research showed that higher Al contents favour Nu-6(1) delamination. Structural studies (Pawley and Rietveld refinement and energy simulations) were performed in order to gain insight of Al influence in cell unit and possible site for its inclusion into the zeolite framework. Nu-6(1) and Nu-6(2) were synthesized with different Si/Al atomic ratios (24, 45, 90 and ∞). X-ray diffraction of all samples was performed in Grenoble synchrotron. First, a model containing only Si was refined using data of different Si/Al ratio. This would give information about Al influence in cell parameters. Secondly, six different models with Al in the six different possible sites were refined using data of a sample with Si/Al = 24. Energy simulations were also made to the refined structure. Refinement results together with energy simulations gave information about most probable site for Al inclusion. ^{29}Si and ^{27}Al NMR were performed to give additional information about Al distribution. The spectra were deconvoluted and analyzed corroborating refinement results and energy simulations.

6.3 Conclusions

6.3.1 Mixed matrix membranes JDF-L1-copolyimide

The agglomerates of the titanosilicate JDF-L1 can be disaggregated to obtain a mainly sheet shaped material. Different amounts of this material were successfully incorporated as the inorganic phase into mixed matrix membranes with the polyimide 6FDA-4MPD/6FDA DABA 4:1. It was shown by the use of angle dependant X-ray diffraction, Raman spectroscopy, polarized optical microscopy and SEM measurements that a 10 wt % polymer solution is best suited to obtain a preferential horizontal orientation of the inorganic material. However, good dispersion of the inorganic material was found for mixed matrix membranes cast from 13 wt % polymer solution as well, even though this solution appears to be too viscous to allow preferential orientation of the filler.

Measurements with the H_2/CH_4 mixture showed that the selectivity for H_2 increases with higher amounts of disaggregated JDF-L1. This effect is more pronounced

for the membranes cast from a 10 wt % polymer solution. The results from these samples are in good agreement with the preferential horizontal orientation found in these mixed matrix membranes. The different kinetic diameters of the two gases can be given as a reason for this result. H_2 molecules are able to permeate through the JDF-L1 sheets, whereas CH_4 molecules are restricted to the polymeric phase during their diffusion through the membrane. The maximum increase in H_2/CH_4 selectivity was achieved with a mixed matrix membrane cast from a 10 wt % polymer solution and containing 10 wt % of disaggregated JDF-L1. In this case the selectivity increased from 21.3 for the pure polymer to 35.6 in the mixed matrix membranes.

For the separation of the O_2/N_2 mixture, the kinetic diameters of both gases are too large for the permeation through the JDF-L1 sheets. Therefore, the preferential orientation of the filler reached at 10 wt % casting solutions does not affect the O_2/N_2 selectivity but produces a stronger barrier effect. The quantitative analysis carried out applying Cussler's models approximated the theoretical estimations to the permeation experimental results.

6.3.2 Mixed matrix membranes with JDF-L1 and MCM-41 spheres

Particle size of MCM-41 spheres can be controlled varying synthesis conditions. The surfactant can be removed from the MCM-41 pores by chemical extraction and calcination. TGA analysis proved that calcinations is a more effective method than chemical extraction.

6FDA-4MPD/6FDA-DABA 4:1 copolyimide mixed matrix membranes with extracted MCM-41 and calcined MCM-41 have been applied with good results to the separation of H_2/CH_4 and O_2/N_2 mixtures. In particular, all permeabilities increased after increasing the MCM-41 loading (collaterally lowering the H_2/CH_4 selectivity but not O_2/N_2 selectivity). The permeability increase was bigger for calcined spheres than for extracted spheres and the selectivity decrease was practically the same for calcined and extracted spheres.

Interestingly, the combination of both JDF-L1 and calcined MCM-41 fillers for mixed matrix membranes with a 12 wt% constant total amount of filler gave rise to a synergy effect that was translated into an optimum MCM-41/JDF-L1 ratio (at 0.3 JDF-L1 weight fraction). This favored the dispersion of the filler (as evidenced by

exhaustive statistical analysis of cross-section backscattering SEM images) while maintaining a high level of H_2 permeability and H_2/CH_4 selectivity with respect to the pure polymer and the other families of mixed matrix membranes studied in this work. As a consequence of this behavior, Mixed matrix membranes that combine both JDF-L1 and MCM-41 fillers approach the attractive zone in the so called Robeson diagram (figure 6.1).

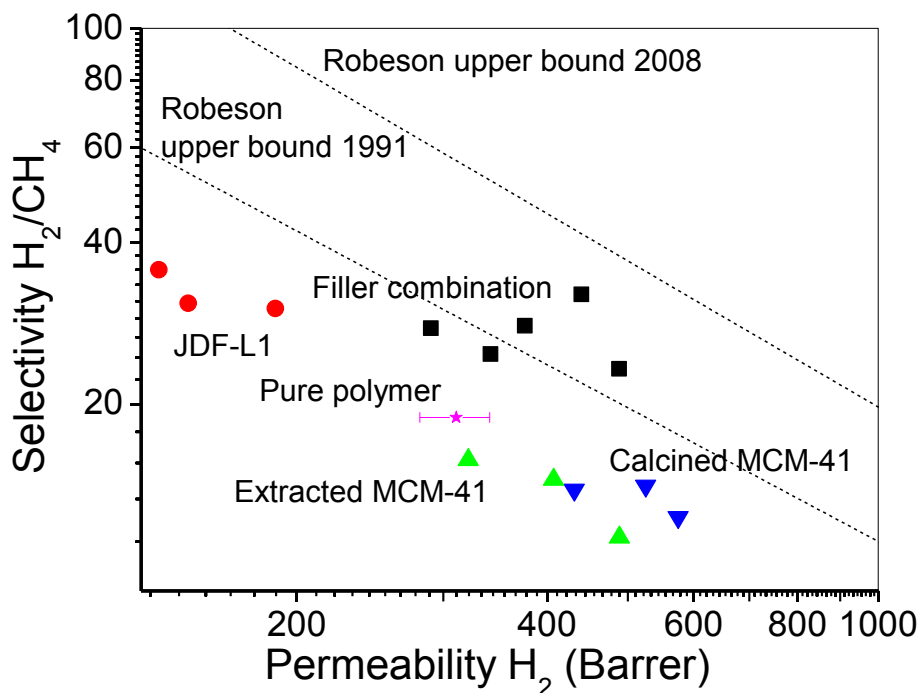


Figura 6.1: Robeson diagram for H_2/CH_4 with different membranes series.

6.3.3 Structural studies

High crystalline zeolites Nu-6(1) and Nu-6(2) with different Si/Al atomic ratios can be prepared by hydrothermal synthesis. Rietveld refinements carried out from synchrotron radiation analyses on zeolite samples prepared with different Si/Al ratios revealed no preferential position for Al atoms in the six possible different positions in either zeolite. However, the simulation of the formation energy disclosed two preferential positions for Al atoms (positions 2 and 5 in figure 6.2) in the gallery space of the layered zeolite Nu-6(1), i.e. near the positively charged amine template molecules. ^{29}Si and NMR measurements not only corroborated the existence of the six possible Si or Al positions but also allowed the verification of the Si/Al ratio of some of

the samples analyzed by X-ray fluorescence. In addition, ^{27}Al solid NMR characterization was in agreement with the formation energy calculations indicating again that the Al positions in the gallery space would be favored over those in the framework.

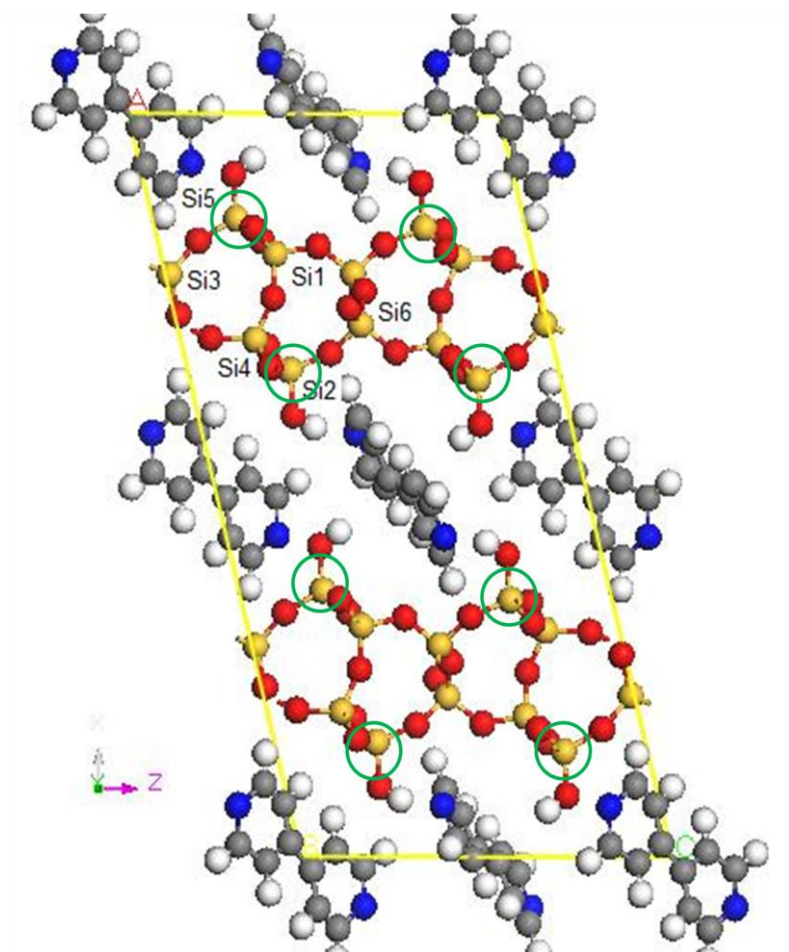


Figura 6.2: Nu-6(1) structure showing the six different possible positions for Aluminum. Green circles point the most probable positions.

A.1 Cristalografía

A.1.1 Periodicidad de los sólidos cristalinos

A.1.2 Simetría de las redes cristalinas

A.1.3 Índices de Miller y ley de Bragg

A.1.4 Red recíproca

A.1.5 Indexación de la muestra

A.2 Simulación de la estructura

A.2.1 Programa Material Studio

A.2.1.1 Módulo Reflex

A.2.1.2 Módulo Forcite Calculations

A.2.2 Procedimiento de refinamiento

A.2.2.1 Preparación del difractograma para la indexación

A.2.2.2 Indexado del difractograma

A.2.2.3 Construcción de la celda unidad

A.2.2.4 Refinamiento Pawley

A.2.2.5 Refinamiento Rietveld

A.2.2.6 Parámetros y funciones de modelado matemático

A.2.2.6.1 Perfil de los picos

A.2.2.6.2 Desplazamiento de la línea base

A.2.2.6.3 Asimetría de los picos

A.2.2.6.4 Parámetros de la muestra

A.1 Cristalografía

A.1.1 Periodicidad de los sólidos cristalinos

Los sólidos cristalinos están constituidos por repeticiones a larga distancia de agrupaciones atómicas paralelas entre sí y separadas a las mismas distancias, dispuestas de tal forma que su ordenamiento se repite en las tres dimensiones formando un sólido con una estructura interna ordenada. Estas distancias repetitivas a lo largo de una dirección dada reciben el nombre de **traslación**, periodo de identidad o simplemente **periodicidad**. A lo largo de direcciones distintas, la distancia entre las unidades estructurales puede cambiar, aunque permanece constante a lo largo de una misma dirección. Por todo esto, el medio cristalino puede abstraerse de su contenido material y tratarse únicamente en función de las traslaciones presentes. Se representa con un punto el motivo de repetición de un cristal, de tal manera que un conjunto infinito de puntos idénticos homogéneamente ordenados en el espacio forma la red espacial.

Entonces, una red tridimensional se puede considerar originada por la sucesiva aplicación a un punto de una serie de traslaciones elementales no coplanares, definidas por los vectores a , b y c . Si cualquier punto de la red se toma como origen, la situación (T) de cualquier otro punto de la misma queda definida por:

$$T = pa + qb + rc \qquad \text{Ec. A.1}$$

Donde p , q y r son números cualesquiera.

Uniendo entre sí el conjunto de puntos de una red, el espacio del cristal queda definido por paralelepípedos elementales (figura A.1). De este modo la red también se puede considerar como traslación de uno de estos paralelepípedos en direcciones paralelas a sus aristas. La unidad mínima que por repetición traslacional puede generar todo el cristal se denomina **celda unidad**, que se define mediante las longitudes de tres ejes, a , b y c (ejes de coordenadas) y los ángulos entre ellos α , β y γ . Una red puede estar descrita por un número muy variado de traslaciones dando lugar a celdas de tipo: primitiva (P), centrada en el cuerpo (I), centrada en todas las caras (F), centrada en las caras paralelas a bc (A), centrada en las caras paralelas a ac (B) y centrada en las caras

paralelas a ab (C). La celda escogida para describir las traslaciones de la red, será la que más se adecúe a la simetría del cristal.

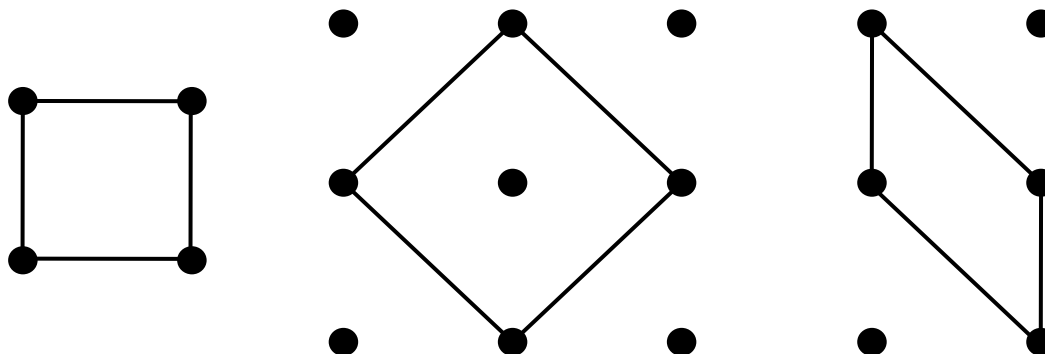


Figura A.1: Diferentes posibilidades de construcción de celda unidad en una red plana.

En la red tridimensional dos filas conjugadas de puntos o una terna de puntos no colineales forman un plano reticular. De esta manera la red también se puede definir como una serie de planos paralelos e idénticos, esto es, por una familia de planos reticulares. Los planos reticulares se pueden apilar dando lugar a cinco tipos de redes planas (oblicua, rectangular, rómbica, hexagonal y cuadrada), las cuales por apilamiento homogéneo dan lugar a los distintos tipos de redes tridimensionales. La manera como estos planos se apilan determina los ángulos entre traslaciones fundamentales, lo que a su vez define la forma y dimensiones del paralelepípedo fundamental que caracteriza la red. Sólo son apilamientos significativos aquellos que dan origen a celdas fundamentales morfológicamente distintas. De esta manera se obtienen las 14 **redes de Bravais** (figura A.2), es decir, sólo hay 14 maneras diferentes de asociar átomos, iones o moléculas para formar un cristal. Ordenadas de menor a mayor simetría son las siguientes:

- Red triclínica primitiva
- Red monoclínica primitiva
- Red monoclínica de base centrada
- Red rómbica primitiva
- Red rómbica de base centrada
- Red rómbica centrada en el interior
- Red rómbica de caras centradas
- Red tetragonal primitiva

- Red tetragonal centrada en el interior
- Red hexagonal
- Red romboédrica
- Red cúbica primitiva
- Red cúbica de caras centradas
- Red cúbica centrada en el interior

Estas 14 redes se pueden agrupar en siete grandes grupo según los parámetros de celda (a , b , c , α , β y γ) (tabla A.1).

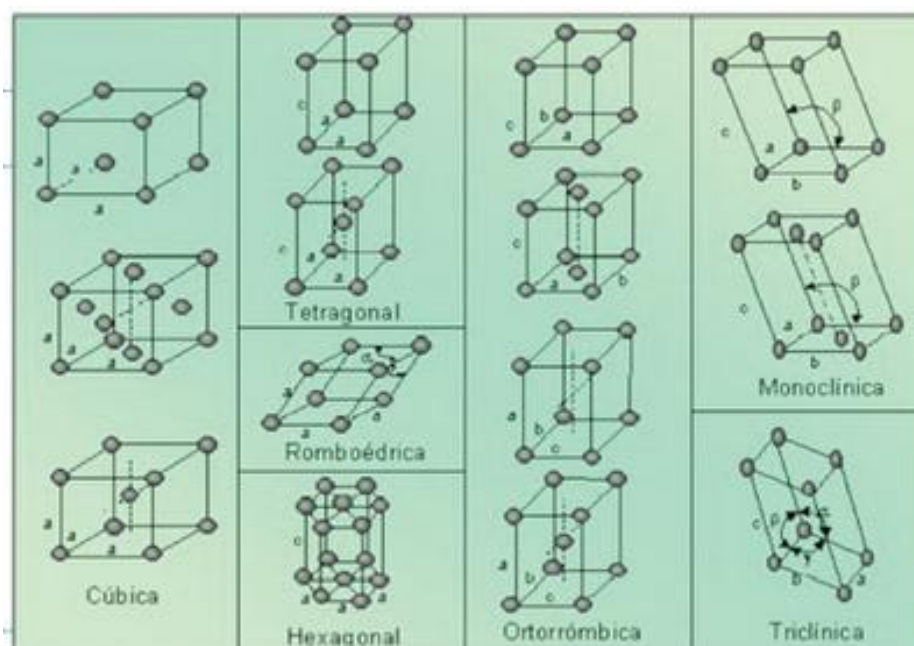


Figura A.2: Redes de Bravais. Imagen obtenida de itsoehindustrial.blogspot.com.es.

Tabla A.1: Relaciones axiales y angulares de los sistemas cristalinos.

Sistema	a, b, c	α, β, γ
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrómbica	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma$
Trigonal o romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

A.1.2 Simetría de las redes cristalinas

Se dice que un cuerpo posee simetría cuando sus distintos motivos pueden ponerse en mutua coincidencia mediante ciertas operaciones geométricas sencillas, llamadas operaciones de simetría, de tal forma que después de realizada la transformación el cuerpo aparece indistinguible con respecto a su posición inicial.

Reciben el nombre de **elementos de simetría** los operadores o entidades geométricas imaginarias (centro, eje, plano), respecto a los cuales se realizan las operaciones de simetría:

- **Centro de simetría** o centro de inversión, es un punto tal que una distribución de puntos halla sus homólogos de tal manera que cada par (original y homólogo) está situado sobre una línea recta que pasa por el centro de simetría y a distancias iguales en cada dirección a partir de dicho centro. Como transformación de coordenadas, un centro de simetría invierte todas las coordenadas.
- **Plano de simetría**, es un plano que divide en dos una figura de tal manera que sus puntos y los homólogos se hallan sobre las perpendiculares a dicho plano y a distancias iguales, pero con signo contrario a ambas partes del plano.
- **Eje de simetría** o eje de rotación, es una línea tal que, mediante un giro dado alrededor de ella, hace que todos los puntos originales se superpongan sobre los homólogos. En principio, el giro asociado al eje de simetría puede tener cualquier valor dado por $360/n^\circ$, siendo n el orden del eje. Los órdenes de n pueden ser 1, 2, 3, 4 y 6.
- **Eje de rotación-inversión**, consiste en la combinación del eje de simetría con una inversión alrededor de un punto situado en el eje. Su símbolo general es $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}$ y $\bar{6}$, dependiendo del eje de simetría a partir del que se forma. Se realiza aplicando a un punto sucesivas operaciones unitarias consistentes en rotaciones de intervalos angulares $360/n^\circ$, seguidas de inversiones, no finalizando el ciclo hasta retornar al punto de partida.

La combinación de dos elementos de simetría origina un nuevo elemento, estos nuevos elementos poseen un punto común que permanece invariable durante todas las

operaciones, de esta manera es posible deducir todas las agrupaciones de elementos de simetría posibles. En total son treinta y dos y se denominan **grupos puntuales de simetría**. Los grupos puntuales se pueden dividir en:

- Tipo I, grupos que presentan un único eje propio
- Tipo II, grupos con un único eje de orden impropio
- Tipo III, grupos con un plano perpendicular al eje
- Tipo IV, grupos con eje binario perpendicular al eje principal
- Tipo V, eje impropio con ejes binarios y planos perpendiculares al eje
- Tipos VI y VII, grupos con alta simetría

Una vez identificados los elementos de simetría compatibles con la naturaleza de los cristales es factible agruparlos en siete grandes categorías en atención al eje de mayor orden. De esta manera aparecen los denominados **sistemas cristalinos**. A continuación se explican las clases que poseen el máximo número de elementos de simetría (holoedría):

- Sistema triclínico, la máxima simetría que lo caracteriza es un centro de simetría ($\bar{1}$).
- Sistema monoclínico, la máxima simetría que posee es un eje binario y un plano de simetría perpendicular a él ($2/m$).
- Sistema ortorrómbico, se caracteriza por la existencia de tres ejes binarios perpendiculares entre sí y a tres planos de simetría ($2/m2/m2/m$).
- Sistema tetragonal, el eje c es un eje cuaternario perpendicular a un plano de simetría. Se tienen otros dos ejes binarios perpendiculares al eje cuaternario entre sí y otros dos ejes binarios en sus bisectrices, los cuales son perpendiculares a cuatro planos de simetría ($4/m2/m2/m$).
- Sistema hexagonal, el eje c es un eje senario perpendicular a un plano de simetría. Se tienen otros 6 ejes binarios perpendiculares al eje senario y que se encuentran formando ángulos de 30° . También existen seis planos de simetría perpendiculares a estos ejes ($6/m2/m2/m$).
- Sistema romboédrico, en estas redes el eje perpendicular es un eje ternario, y perpendicularmente a él no aparecen más que tres ejes binarios y tres planos de simetría perpendiculares a los ejes binarios: ($\bar{3}2/m$).

- Sistema cúbico, es el que presenta mayor simetría. Las tres traslaciones del cubo fundamental son ejes cuaternarios y los planos fundamentales son planos de simetría. Las filas que unen los puntos medios de las aristas de la celda cúbica son seis ejes binarios perpendiculares a planos de simetría, mientras que las filas según las diagonales de dicho cubo son cuatro ejes ternarios de inversión ($4/m\bar{3}2/m$).

Ya se ha comentado anteriormente que una red espacial puede clasificarse por el apilamiento de planos. Las diferentes formas en que estas se amontonan (redes de Bravais) son compatibles con las condiciones de simetría impuestas por los 32 grupos puntuales y con los requerimientos mínimos de simetría exigidos por los siete sistemas cristalinos.

Las simetrías de los 32 grupos puntuales están basadas en movimientos rotacionales puros. Para la descripción de la simetría interna en la que los motivos del cristal se repiten ordenadamente por traslación, se requieren operaciones de simetría con movimientos de traslación. Entonces aparecen dos nuevos elementos que combinan operaciones de rotación y reflexión con traslación y se llaman elementos de simetría espacial:

- Ejes helicoidales, su operación consiste en una rotación de intervalo $360^\circ/n$ de un eje de orden n , combinada con una simultánea traslación paralela. La traslación unitaria ha de ser siempre una fracción sencilla del periodo de repetición. Los únicos ejes helicoidales posibles son aquellos en los que los valores de los desplazamientos fraccionales son:

$1/2$

$1/3, 2/3$

$1/4, 2/4, 3/4$

$1/6, 2/6, 3/6, 4/6, 5/6$

Los posibles ejes helicoidales son $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$, respectivamente.

- Planos de deslizamiento, combinan una reflexión en un plano de simetría con un desplazamiento paralelo al mismo igual a la mitad del periodo de repetición. La dirección de traslación en el plano de deslizamiento puede ser paralela a un eje a, b y c de la celda unidad, o a una dirección según

una diagonal de la misma (n), o un plano de deslizamiento tipo diamante (d).

Las características de la red se expresan utilizando las letras mayúsculas P, A, B, C, F, I, R y H que se han descrito.

A.1.3 Índices de Miller y ley de Bragg

Para describir una celda cristalina se utilizan frecuentemente los **índices de Miller**. Estos planos surgen de la unión de diferentes puntos (o posiciones) dentro de la celda cristalina. La manera de nombrar estos planos viene de cuántas veces la celda unidad es interseccionada por un conjunto cualquiera de planos. En la figura A.3, para la familia de planos (110), la dimensión de celda a es cortada una vez por la familia de planos, lo mismo le pasa a la dimensión b . Los planos son paralelos a la dimensión c y no llegan a cortarse con ella. Para la familia de planos (310), las dimensiones de celda a y b son cortadas 3 y 1 veces, respectivamente

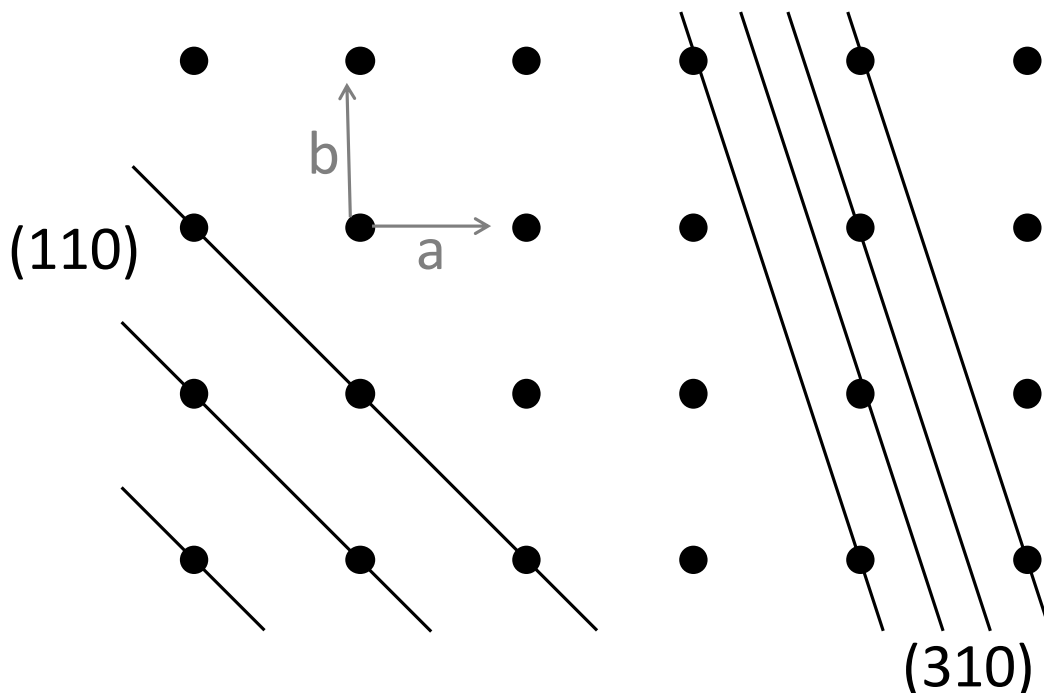


Figura A.3: Índices de Miller.

Los números enteros h , k y l se utilizan normalmente para describir estos planos y se llaman índices de Miller. Cada familia de planos (hkl) conlleva un único posible

máximo de difracción a un ángulo θ , definido por la ley de Bragg, la cual relaciona el ángulo (θ) del haz incidente, su longitud de onda (λ) y la distancia (d_{hkl}) entre los diferentes plano con el índice de Miller hkl .

La **ley de Bragg** relaciona cada espacio dentro de una celda unidad con su correspondiente ángulo 2θ en un patrón de difracción. La figura A.4 representa la difracción en una malla cristalina. El haz, en el medio en la figura, tiene que recorrer una distancia extra que es igual a $ML + LN$, conocida como la diferencia de paso. Esta distancia extra resulta dependiente de θ utilizando la trigonometría; $ML + LN = 2d \sin\theta$. Si la diferencia de paso es igual a un número entero de la longitud de onda de la radiación, los planos de la celda reflejarán el haz incidente produciendo una interferencia constructiva (todos los haces difractados están en fase) y se cumplirá la ecuación:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad \text{Ec. A.2}$$

Donde n es un número entero y el resto de los símbolos ya se han definido.

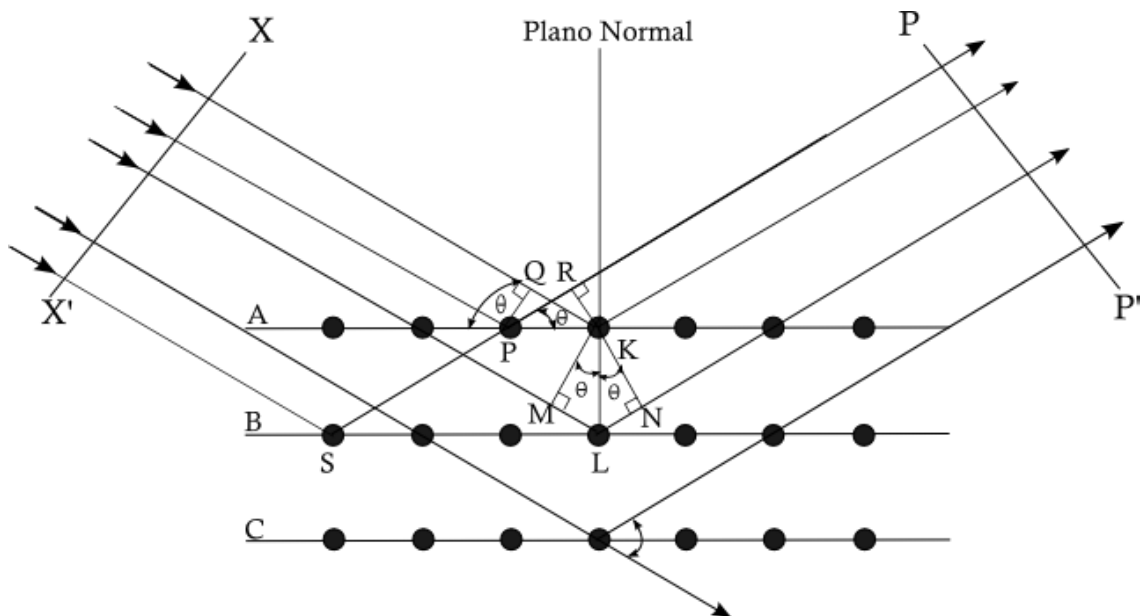


Figura A.4: Difracción de rayos X en un cristal. Fuente: es.wikipedia.org

Además, cuando la ley de Bragg se cumple, un máximo de difracción ocurre, el cual aparece como un pico en el patrón de difracción, a un ángulo 2θ que depende de la distancia entre los planos de celda y la longitud de onda de la radiación empleada en el experimento. En un patrón de difracción de una muestra en polvo, la intensidad de cada pico de difracción está representada como función del ángulo 2θ . La posición de los picos de difracción depende del tamaño y forma de la celda unidad y es exclusiva de cada estructura.

A.1.4 Red recíproca

Las redes tratadas hasta ahora, denominadas directas, pertenecen al sistema real, es decir, al espacio en el que existe el cristal. A la red directa se le asocia otra red llamada **recíproca**, que se obtiene de la siguiente forma: desde un punto cualquiera del espacio, tomado como origen de la nueva red, se trazan las perpendiculares a los tres planos fundamentales de la celda unidad. Estas tres direcciones constituyen los ejes de coordenadas de la red recíproca. Sobre cada uno de ellos se establecen traslaciones proporcionales al inverso del espaciado de los planos correspondientes. Los nuevos parámetros de la celda a^* , b^* , c^* , α^* , β^* y γ^* se relacionan con la red real mediante:

$$a^* = \frac{bc \operatorname{sen} \alpha}{V}$$

$$b^* = \frac{ca \operatorname{sen} \beta}{V}$$

$$c^* = \frac{ab \operatorname{sen} \gamma}{V}$$

Ec. A.3

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\operatorname{sen} \beta \operatorname{sen} \gamma}$$

$$\cos \beta^* = \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\operatorname{sen} \gamma \operatorname{sen} \alpha}$$

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \beta}$$

Siendo V el volumen de la celda

Debido a las ecuaciones anteriores, se cumple respecto a las distancias dentro de la celda unidad que a una distancia grande en el espacio recíproco corresponde una distancia pequeña real. De la misma forma que un punto de la celda unidad se podía representar mediante un vector de sus dimensiones a , b y c , se puede representar un punto cualquiera hkl de la celda recíproca mediante un vector:

$$Q_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^* \quad \text{Ec. A.4}$$

Siempre se cumple que el vector recíproco Q_{hkl} es perpendicular al plano hkl en la celda unidad y que $|Q_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$. Haciendo el producto escalar del vector Q_{hkl} se obtiene:

$$Q_{hkl}^2 = \frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos\gamma^* + 2klb^*c^* \cos\alpha^* + 2lhc^*a^* \cos\beta^* \quad \text{Ec. A.5}$$

Es posible simplificar la ecuación anterior según las restricciones que tenga su sistema cristalino en sus parámetros de celda. Por ejemplo, para el sistema cúbico la ecuación queda como:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad \text{Ec. A.6}$$

La red recíproca es importante ya que es la que se obtiene de los difractogramas generados con cualquier radiación. Un difractograma es una representación en dos dimensiones de la celda recíproca, estando relacionado cada pico con un plano hkl de la celda unidad. De este modo resulta más fácil calcular los parámetros de la celda recíproca y a partir de estos calcular los parámetros de la celda unidad.

A.1.5 Indexación de la muestra

En un difractograma se tiene un conjunto de datos o picos a diferentes ángulos 2θ de difracción, a partir de estos datos conociendo la longitud de onda se calculan los valores d_{hkl} para cada pico utilizando la ley de Bragg. La **indexación** de un difractograma consiste en encontrar una celda unidad (con su correspondiente grupo

espacial) que cumpla con los valores de d_{hkl} calculados a partir del difractograma. La forma más directa y simple de relacionar d_{hkl} , los parámetros de la celda unidad y los índices hkl es considerando la relación d_{hkl} -índices en la celda recíproca. En el momento de realizar las asignaciones de distancias con diferentes planos hkl se debe tener en cuenta que cada grupo espacial tiene unos índices de Miller hkl permitidos y otros que están prohibidos por el grupo espacial y no pueden estar presentes.

La mayoría de algoritmos de indexación empiezan suponiendo un grupo espacial de elevada simetría, un sistema cúbico. Se define $c=a^2$ y $S=(h^2 + k^2 + l^2)$, se sabe que c es una constante y que S es la suma de los cuadrados de tres números enteros. Entonces se tiene:

$$\theta_1 \rightarrow d_{hkl,1}^2 = \frac{\lambda^2}{4\text{sen}^2\theta_1} \rightarrow \frac{1}{d_{hkl,1}^2} = \frac{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)}{a^2} = \frac{S_1}{c}$$

$$\theta_2 \rightarrow d_{hkl,2}^2 = \frac{\lambda^2}{4\text{sen}^2\theta} \rightarrow \frac{1}{d_{hkl,2}^2} = \frac{(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}{a^2} = \frac{S_2}{c}$$

El problema se reduce a encontrar el valor de c para obtener valores de S_1 , S_2 , S_3 ... que cumplan la condición establecida anteriormente y de esa manera conocer los valores de h, k y l . Si los valores obtenidos son compatibles con el sistema cúbico se obtienen el tipo de red, el tipo de celda y los parámetros de celda.

Si las reflexiones presentes no corresponden al tipo de red cúbica, puede ser debido a la existenciade líneas procedentes de una impureza, o bien a que la sustancia no es cúbica y por lo tanto habría que probar con otro tipo de red tetraédrica, monoclinica, ortorrómbica, triclinica, etc. En este caso el problema se complica puesto que hay que emplear expresiones más complejas (Ec. A.5) que relacionen el espaciado con la celda recíproca, para lo que se proponen métodos gráficos, analíticos o numéricos.

A.2 Simulación de la estructura

Para determinar la estructura de una muestra es necesario conocer la posición de todos los átomos. El número de átomos en una estructura es altísimo (del orden de 10^{24}), pero aprovechando las propiedades de periodicidad y simetría del cristal las incógnitas

disminuyen considerablemente. La celda unidad es la unidad básica de la estructura cristalina, que al repetirse mediante operaciones de traslación reproduce todo el cristal. A su vez, en toda celda cristalina se puede identificar una parte que no contiene ningún elemento de simetría y que constituye, por tanto, la mayor parte asimétrica (dominio fundamental). Cada átomo que pertenece a la unidad asimétrica está relacionado con un número de átomos equivalentes que se generan por las operaciones de simetría dadas por el grupo espacial. Son los átomos que conforman la parte asimétrica, los parámetros de la celda unidad, el sistema cristalino y el grupo espacial al que pertenece. La técnica analítica que permite conocer estos datos es la difracción de rayos X, puesto que la longitud de onda de esta radiación es del mismo orden de magnitud que la distancia entre átomos.

A.2.1 Programa Material Studio

El programa Materials Studio es comercializado por Accelrys y permite la simulación y modelado de diferentes materiales orgánicos e inorgánicos. Posee diversos módulos[246] que permiten la predicción y simulación de la estructura cristalina de los materiales y a la vez predecir algunas de sus propiedades, como la difusión de un gas a través de un material poroso (Discover), obtener estructuras de mínima energía (Forcite Calculation), calcular calores de formación (VAMP), simular un equilibrio líquido-líquido y líquido-vapor utilizando algoritmos de Monte Carlo (Equilibria) y determinar la estructura cristalina (Reflex). En el desarrollo de esta tesis se emplearon los módulos Reflex y Forcite Calculation.

A.2.1.1 Módulo Reflex

El módulo Reflex simula y analiza datos de difracción de rayos X, electrones y neutrones. Permite los refinamientos Pawley y Rietveld, con los que se optimiza la estructura cristalina mediante un ajuste entre los difractogramas simulado y experimental. También permite hacer los refinamientos incluyendo los cálculos la energía de la estructura cristalina minimizando la energía y R_{wp} . El módulo Reflex contiene las siguientes herramientas:

- Pattern Processing: permite procesar los datos de difracción.

- Powder Diffraction: con esta herramienta se pueden simular patrones de difracción a partir de la estructura cristalina.
- Powder Indexing: esta herramienta se utiliza para la indexación, pudiéndose utilizar varios algoritmos como TREOR90, DICVOL91, ITO15 y X-Cell.
- Powder Refinement: esta herramienta se utiliza para realizar los refinamientos Pawley y Rietveld a partir de los datos de difracción.

A.2.1.2 Módulo Forcite Calculations

Este módulo es una colección de herramientas de mecánica molecular para hacer cálculos de energías y obtener información sobre la estructura cristalina. Las diferentes herramientas son:

- Energy: con esta herramienta se calcula la energía de la estructura cristalina.
- Geometry Optimization: esta herramienta modifica la estructura minimizando la energía.
- Dynamics: esta herramienta simula como se mueven los átomos de una estructura cristalina en unas determinadas condiciones de presión y temperatura.
- Quench Dynamics: continuación de la herramienta Dynamics, en este caso se minimiza la energía de cada estructura.
- Anneal Dynamics: con esta herramienta se minimiza la energía variando ampliamente la temperatura evitando de esta manera los mínimos locales.

A.2.2 Procedimiento de refinamiento

La figura A.5 muestra un esquema del proceso de **refinamiento**. El procedimiento comienza con la preparación del difractograma obtenido experimentalmente y realizando la indexación con el difractograma tratado (ambos procesos se realizan con el módulo Reflex del programa Materials Studio). En esta etapa se obtienen valores

aproximados de los parámetros de celda y el sistema cristalino de la muestra, que junto con el grupo espacial encontrado en la bibliografía se emplean para dibujar la celda unidad de la muestra y así poder llevar a cabo el refinamiento Pawley; en caso de no haber información en la bibliografía se parte de la parámetros obtenidos en la indexación. De esta manera se obtienen los parámetros de celda de la muestra. A partir de esta estructura se realiza el refinamiento Rietveld para obtener la estructura final. Para esto se necesita otra serie de parámetros cuyos valores aproximados se han obtenido durante el refinamiento Pawley. Con el módulo Forcite Calculations se puede obtener finalmente la energía de la estructura mediante el método Compass[172].

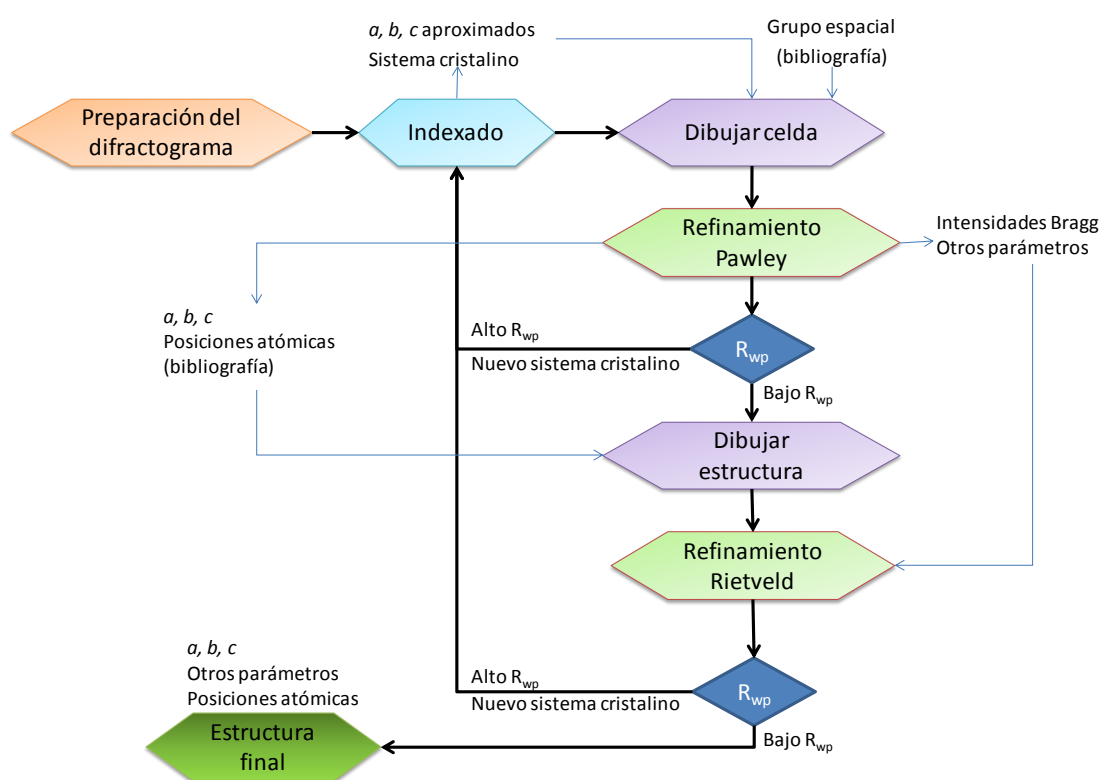


Figura A.5: Esquema general de un proceso de refinamiento.

A.2.2.1 Preparación del difractograma para la indexación

Antes de realizar la indexación se debe preparar el difractograma calculando una línea base (mostrado en la figura A.6) y realizando un suavizado del difractograma.

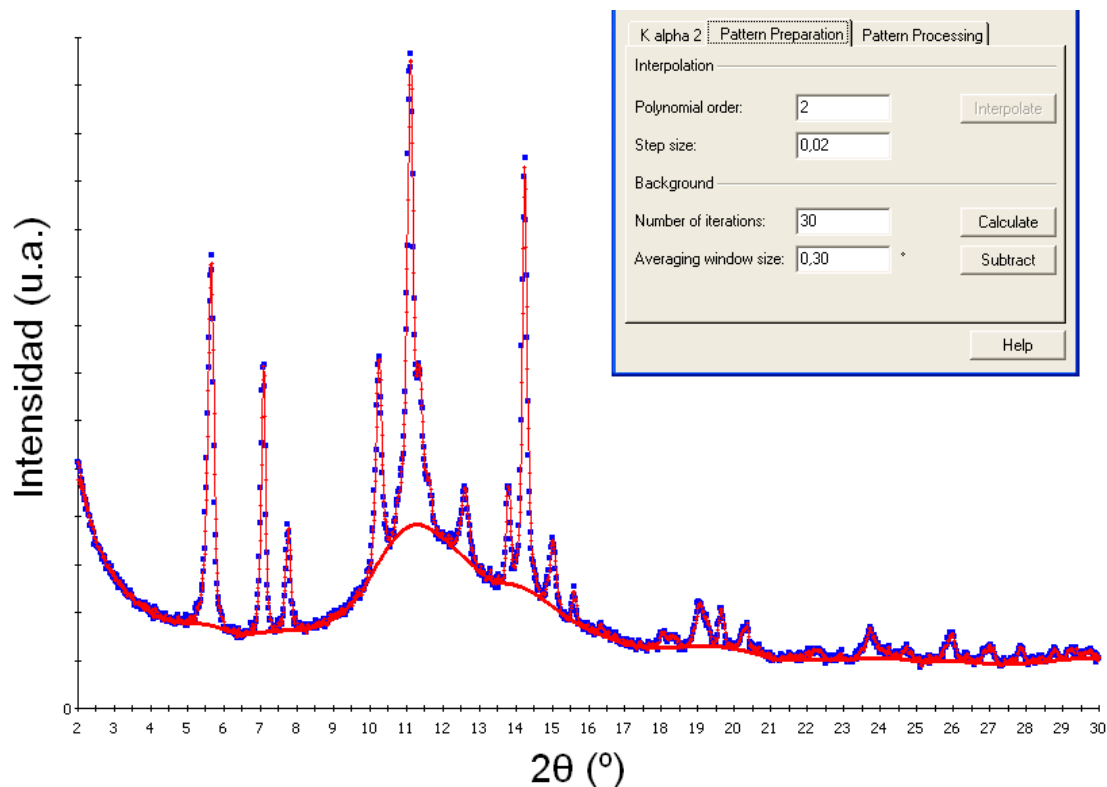


Figura A.6: Preparación de un difractograma calculando la línea base.

El siguiente paso es la identificación de los picos que se introducirán en el algoritmo de indexación. Para realizar esto el programa Materials Studio tiene dos algoritmos diferentes: Normal y Savitsky-Golay. En ambos métodos los picos encontrados son mayores al “cut-off”. En el algoritmo Normal se encuentran los puntos que son más altos que sus puntos contiguos. Este método solo es adecuado para difractogramas de una alta calidad. El algoritmo Savitsky-Golay encuentra puntos para los cuales la segunda derivada es un mínimo negativo. Para evaluar la segunda derivada se toman $2N+1$ puntos vecinos, siendo N el orden que hay que indicar al programa. La figura A.7 muestra un difractograma con los picos identificados con el método Savitsky-Golay.

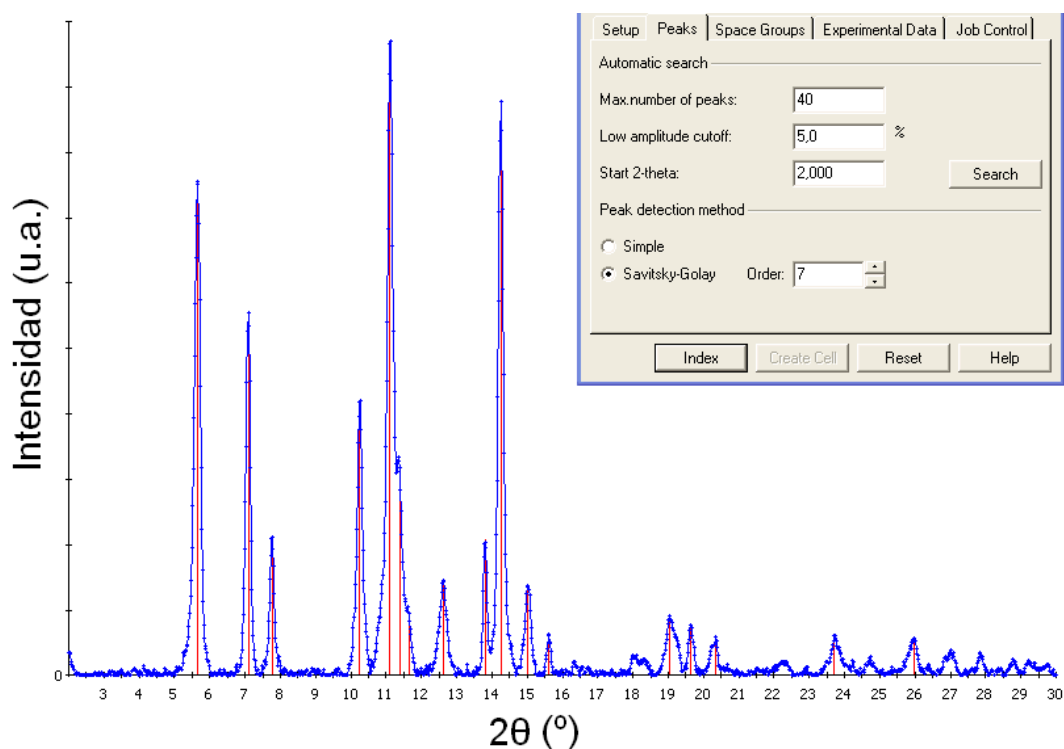


Figura A.7: Preparación de un difractograma para el indexado: identificación de los picos.

A.2.2.2 Indexado del difractograma

En el proceso de **indexado** se obtienen los sistemas cristalinos y parámetros de celda cuyos índices de Miller estén en concordancia con los hallados a partir de los valores de d_{hkl} observados en las reflexiones de los picos hallados. El valor de d_{hkl} se puede obtener fácilmente al sustituir el valor de θ de los picos detectados en la ecuación de Bragg y los índices de Miller mediante las ecuaciones del espacio recíproco. Para realizar el indexado, el programa ofrece varios métodos:

TREOR90[247]: es un método general de prueba y error, se usan pequeños grupos de picos, conocidos como picos base, para buscar similitudes en listas de picos más extensas. La búsqueda se inicia en sistemas de orden de simetría bajo, es decir, primero se busca en el sistema cúbico y por último en el triclinico.

DICVOL91[248]: se basa en la variación de las longitudes de los bordes y los ángulos de la celda en rangos finitos. Las soluciones se investigan en un espacio n-dimensional, donde n es el número de parámetros desconocidos de la celda unidad.

ITO15[249]: consiste en encontrar sub-soluciones usando parte de los datos e intentando combinar estas sub-soluciones para encontrar la solución final.

X-Cell[250]: realiza una búsqueda completa de la celda unidad yendodesde celdas con un bajo número de reflexiones calculadas a celdas con un alto número de reflexiones.

Una vez realizada la indexación pueden salir varios sistemas cristalinos posibles, para elegir uno de ellos se utiliza la figura de mérito. Cuanto mayor es el valor de la figura de mérito, más probable es que el sistema cristalino y los volúmenes de celda sean correctos. La figura de mérito es un número relativo, por lo que es incorrecto comparar figuras de mérito de diferentes búsquedas. La figura de mérito fue desarrollada por Markvardsen et al.[251], y penaliza los picos presentes en el difractograma experimental y que no se encuentran en el sistema cristalino estudiado al igual que penaliza los picos que no tienen una intensidad significativa en el patrón experimental pero si están en el sistema cristalino estudiado. El método utilizado siempre en la realización de la tesis fue TREOR90, este método es el recomendado por los distribuidores del programa. La figura A.8 muestra un esquema del proceso de indexado.

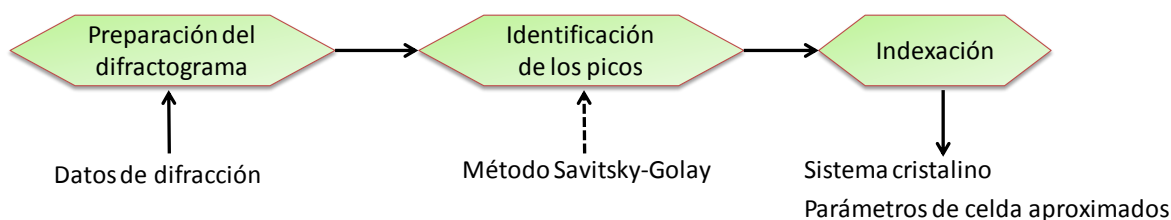


Figura A.8: Esquema del proceso de indexado.

A.2.2.3 Construcción de la celda unidad

El paso previo al **refinamiento Pawley** es construir una celda unidad, para ello se necesita introducir en el programa datos del sistema cristalino y de los parámetros de celda, ambos datos obtenidos durante la etapa de indexado, y del grupo espacial de la muestra.

Si no se conociese el grupo espacial de la muestra, se crearían celdas unidad con los grupos espaciales que tuviesen una mayor figura de mérito. Se realizaría el

refinamiento Pawley de esos grupos espaciales y se elegiría aquel en el que haya menos diferencias entre el difractograma experimental y simulado.

A.2.2.4 Refinamiento Pawley

El refinamiento Pawley permite refinar aquellos parámetros que influyen en la intensidad y forma de los picos de un difractograma con el objetivo de encontrar otro simulado lo más parecido posible al experimental. Este refinamiento se lleva a cabo desde la opción “Powder Refinement” del módulo Reflex del software Materials Studio.

El refinamiento consiste en un método iterativo: calcular la intensidad de la estructura, comparar este difractograma simulado con el difractograma experimental (utilizando una variable error para realizar la comparación) y realizar cambios en la estructura para minimizar el error. Matemáticamente se puede expresar con los parámetros R_{wp} (Ec.A.7) y R_p (Ec.A.8)

$$R_{wp} = \left(\frac{\left[\sum_i w_i \left(cY^{sim}(2\theta_i) - I^{exp}(2\theta_i) + Y^{back}(2\theta_i) \right)^2 \right]}{\sum_i W_i (I^{exp}(2\theta_i))^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. A.7}$$

$$R_p = \frac{\sum_i |cY^{sim}(2\theta_i) - I^{exp}(2\theta_i) + Y^{back}(2\theta_i)|}{\sum_i |I^{exp}(2\theta_i)|} \quad \text{Ec. A.8}$$

Donde $w_i = \frac{1}{I^{exp}(2\theta_i)}$, i se refiere a cada uno de los picos del difractograma, c es un factor de escala optimizado para obtener el valor más bajo de R_{wp} , $I^{exp}(2\theta_i)$ es la intensidad experimental del espectro, $Y^{back}(2\theta_i)$ es la intensidad del ruido de fondo obtenido por ajustar el difractograma experimental e $Y^{sim}(2\theta_i)$ es la intensidad del difractograma simulado sin tener en cuenta la contribución del ruido de fondo.

El objetivo del refinamiento Pawley (figura A.9) es obtener los valores de los parámetros que den un menor valor de R_{wp} sin que se obtengan valores que no tengan sentido físico. Para ello se llevan a cabo varios refinamientos Pawley con distintas

estrategias para un mismo material. Así se puede comprobar que se ha alcanzado el valor de R_{wp} más bajo posible y que los valores de los parámetros de celda dados como solución se hayan repetido en varias ocasiones. A menudo hay diferentes combinaciones de parámetros que pueden llevar a un mismo valor de R_{wp} , esto es posible para los parámetros involucrados en la función de perfil. En toda estrategia de refinamiento se debe cumplir:

- Los parámetros estructurales (a, b, c) y los relacionados con la línea base (T_0, T_1, T_2) no se deben refinar al mismo tiempo puesto que ambos afectan a la posición de los picos de la misma manera.
- Los parámetros de muestra ($L_a, L_b, L_c, \varepsilon_a, \varepsilon_b$ y ε_c) y los de la función perfil (N_A, N_B, U, V y W) tienen el mismo efecto sobre la anchura de los picos por lo que no se deben refinar a la vez.

Los parámetros se explican más adelante cuando se expliquen las funciones matemáticas de modelado de los parámetros.

Por regla general, no existe un valor de R_{wp} con el que se pueda saber con exactitud si el refinamiento es satisfactorio o no, siempre se continúa con el refinamiento Pawley hasta que no se observa disminución en el valor de R_{wp} . Tampoco es posible comparar valores de R_{wp} entre diferentes muestras ya que ese valor depende de la cristalinidad de la muestra, de los valores de los parámetros de celda obtenidos en el indexado y del procedimiento realizado para el refinamiento.

Mediante el refinamiento Pawley se conocen los parámetros de celda sin necesidad de determinar las posiciones atómicas. Estos valores normalmente apenas sufren variaciones si posteriormente se les realiza un **refinamiento Rietveld**.

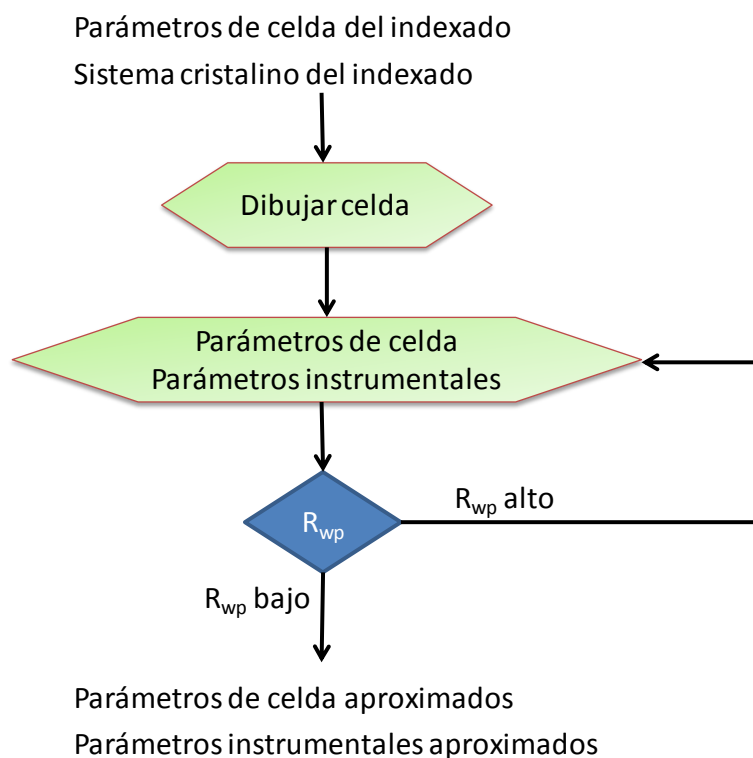


Figura A.9: Proceso de refinamiento Pawley.

A.2.2.5 Refinamiento Rietveld

La diferencia entre los refinamientos Rietveld y Pawley es que el primero permite el ajuste de las posiciones de los átomos partiendo de una estructura inicial, que cuanto más se aproxime a la estructura real mejor y más fácil será encontrar la posición de los átomos que concuerden con los difractogramas experimentales de la muestra cuya estructura se quiere determinar, mientras que el segundo no permite el ajuste de las posiciones atómicas refinando únicamente los parámetros de celda.

El primer paso es construir la estructura tomada como modelo inicial en el programa. Se utiliza la celda cristalina refinada en el paso anterior y se introducen las posiciones de los átomos que constituyen la parte asimétrica (dominio fundamental) y que a causa de la simetría del grupo espacial, van a formar toda la estructura.

En el refinamiento Rietveld se vuelven a ajustar los parámetros estructurales (a , b y c), instrumentales (N_A , N_B , U , V , W , T_0 , T_1 y T_2) y de la muestra (L_a , L_b , L_c , ε_a , ε_b y ε_c), que fueron definidos para el refinamiento Pawley con el mismo objetivo: optimizar estos parámetros para obtener un difractograma simulado semejante al experimental, la

diferencia entre ambos difractogramas viene reflejada también por la medida de similitud (R_{wp}). Como valores de partida de estos parámetros se toman los obtenidos en el refinamiento Pawley. El protocolo para llevar a cabo el refinamiento ya se ha descrito para el refinamiento Pawley. Sin embargo, en el refinamiento Rietveld, aparecen dentro de los factores estructurales nuevos parámetros como son las coordenadas de los átomos de la estructura. La figura A.10 muestra un esquema del proceso de refinamiento Rietveld en un grupo espacial determinado. Este refinamiento se lleva a cabo desde la opción “Powder refinement” del módulo Reflex del programa Materials Studio.

Cuando se optimiza la posición de los átomos es importante conocer cuántos grados de libertad presentan los átomos. Para sistemas periódicos hay un máximo de seis grados de libertad asociados con todos los parámetros de celda, dando un total de $3N+6$ parámetros, siendo N el número de átomos. Este número de variables es reducido por las condiciones de simetría:

- Dentro de una celda unidad sólo los átomos con asimetría (dominio fundamental) son considerados como variables, el resto se crea a partir de estos átomos mediante la simetría del grupo espacial.
- Algunos de estos átomos con asimetría están localizados en elementos de simetría como un eje o un plano. Para conservar este elemento de simetría, este átomo sólo se puede mover en ese eje o en ese plano.

Se pueden refinar la posición de moléculas individuales dentro de la estructura, como por ejemplo moléculas de bipyridina en la estructura de Nu-6(1). Esto se consigue mediante los grupos de movimiento individual a los que se da seis grados de libertad adicionales: tres rotaciones y tres traslaciones. Estos grupos de movimiento son unidades rígidas que se mueven como un único elemento, los átomos que no estén en grupos se consideran fijos y no se pueden mover. Los grupos de movimiento individual también se utilizan para refinar ángulo y distancias de enlace.

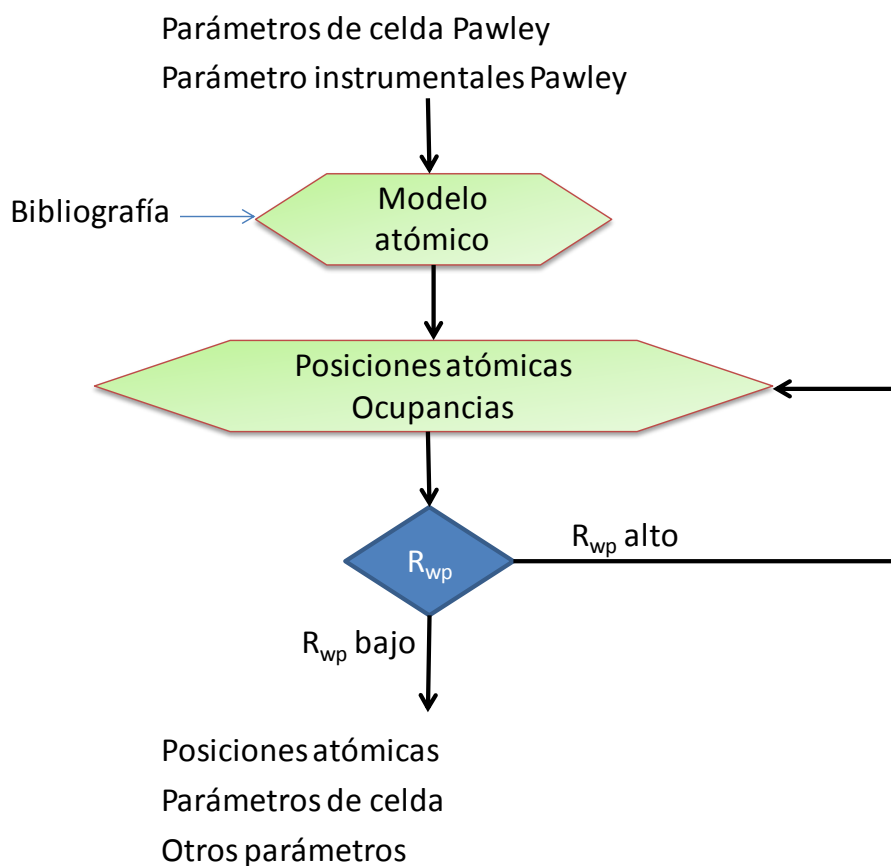


Figura A.10: Esquema de refinamiento Rietveld en un grupo espacial.

A.2.2.6 Parámetros y funciones de modelado matemático

A.2.2.6.1 Perfil de los picos

Para el modelado matemático de los picos se utilizó la función **Pseudo-Voigt** (pV), la cual considera que los picos tienen una forma mezcla de función gaussiana y lorentziana, debido a que el ensanchamiento del pico de difracción producido por el tamaño de grano de los pequeños cristales se describe mejor por una función lorentziana, mientras que las contribuciones a la forma de pico, debido a factores de tensión de la celda, se describen mejor mediante una función gaussiana. Los parámetros que se introducen al programa son U , V y W . La ecuación Pseudo-Voigt viene definida por la Ec. A.9[79, 246].

$$\rho V = \eta(\theta)L(H_k) + (1 - \eta(\theta))G(H_k) \quad \text{Ec. A.9}$$

Donde,

$\eta(\theta) = N_A + N_B \times 2\theta$, siendo N_A y N_B son parámetros refinados por el programa,

$$H_K = \Gamma_L + \Gamma_G$$

$$\Gamma_L = \eta\Gamma_{\text{inst}} + \Gamma_{\text{tamaño}}$$

$$\Gamma_G^2 = ((1 - \eta)\Gamma_{\text{inst}})^2 + \Gamma_{\text{tensión}}^2,$$

$\Gamma_{\text{inst}}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$, Γ_{inst}^2 , es la amplitud del pico debida a factores instrumentales siendo U , V y W parámetros refinados por el programa.

$\Gamma_{\text{tamaño}}$ y $\Gamma_{\text{tensión}}$ se refieren a la amplitud de los picos debida a la heterogeneidad de los cristales y a la tensión de la celda, respectivamente. Ambos factores serán definidos matemáticamente posteriormente (ecuaciones A.12 y A.13, respectivamente).

La función de pV es la que se utiliza generalmente para describir la forma de los picos del difractograma y sobre la cual se realiza el resto de correcciones como el desplazamiento de la línea base, la asimetría, el tamaño de cristal y la tensión de la celda que se comentan a continuación

A.2.2.6.2 Desplazamiento de la línea base

La línea base de un difractograma tiene un comportamiento no lineal, lo que se debe principalmente a cinco factores: dispersión de la muestra, fluorescencia de la muestra, presencia de importantes cantidades de material amorfo, dispersión del substrato sobre el cual se encuentre depositado la muestra y dispersión ocasionada por el aire. Si se elige una línea base incorrecta, la posición de los picos puede ser errónea. Este error se puede reducir permitiendo el desplazamiento de los valores de θ del difractograma simulado. La ecuación más usada es la de Bragg-Brentano (Ec. A.10)

$$2\theta_{\text{corr}} = 2\theta + T_0 + T_1 \cos \theta + T_2 \sin \theta \quad \text{Ec. A.10}$$

Donde T_0 = punto cero (medido en grados), $T_1 = \text{Shift\#1} = (180/\pi) * (t - s)/R$ (parámetro de desplazamiento medido en grados, $T_2 = \text{Shift\#2} = (180/\pi) * I/(2mR)$ (parámetro de transparencia medido en grado), s es el desplazamiento de la superficie de la muestra con respecto al eje del goniómetro, R es el radio del goniómetro, m es el coeficiente lineal de absorción de la muestra y t es el grosor de la

muestra. Los parámetros que se pueden refinar con el programa Materials Studio son: *Punto cero* (T_0), *shift#1* (T_1) y *shift#2* (T_2). En la ecuación de pV habrá que introducir el valor de θ corregido.

A.2.2.6.3 Asimetría de los picos

La función pV es simétrica alrededor de una reflexión a un ángulo θ . Sin embargo, siempre hay efectos instrumentales y de la muestra, como por ejemplo la divergencia axial del haz de rayos X, que provoca asimetría en los picos de un difractograma. Una función que describe bien esta asimetría en los picos de difracción es la de Berar-Baldinozzi[252], la cual se define en la Ec.A.11.

$$A(\theta) = 1 + \left[\frac{P_1 F_a(X) + P_2 F_b(X)}{\tan \theta_{hkl}} \right] + \left[\frac{P_3 F_a(X) + P_4 F_b(X)}{\tan 2\theta_{hkl}} \right] \quad \text{Ec. A.11}$$

Donde, $X = \frac{(2\theta - 2\theta_{hkl})}{H_K}$, $F_a(X) = 2Xe^{-X^2}$ y $F_b(X) = 2(2X^2 - 3)F_a(X)$

P_1, P_2, P_3 y P_4 son los parámetros refinados por el programa, θ_{hkl} es el valor de θ para un pico con índices de Miller (hkl). La función perfil $p(\theta)$ se obtiene de multiplicar el valor de corrección de asimetría ($A(\theta)$) por la ecuación de perfil de pV

A.2.2.6.4 Parámetros de la muestra

Las imperfecciones de la muestra afectan a la forma y amplitud de los picos, también provocan variaciones en el espaciado (d_{hkl}) observado con respecto al ideal. Aquí se distinguen dos tipos de imperfecciones:

- **Tamaño de los cristales:** El programa refina el tamaño del cristal, L_a , L_b y L_c en las direcciones cristalográficas a , b y c respectivamente. La influencia del tamaño en la amplitud de los picos es inversamente proporcional. Para llegar a una descripción cuantitativa hay que tener en cuenta la anisotropía de la forma de los cristales, supuestos elipsoides. Esto se modela mediante la ecuación A.12.

$$\Delta|Q| = |Q| \left[h^2 \left(\frac{L_a}{a} \right)^2 + k \left(\frac{L_b}{b} \right) + l^2 \left(\frac{L_c}{c} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. A.12}$$

Siendo $|Q| = \frac{1}{d_{hkl}}$.

A partir de la Ec.A.12 en combinación con la ecuación de Bragg, expresada en función del vector recíproco, se obtiene la relación del tamaño del cristal con la correspondiente amplitud de la función perfil ($\Gamma_{\text{tamaño}}$)

$$\Gamma_{\text{tamaño}} = \Delta(2\theta_{hkl}) = \frac{\lambda}{\cos\theta_{hkl}} \Delta|Q| \quad \text{Ec. A.13}$$

- Tensión de la celda: Se refiere a la tensión producida por dislocaciones o vacantes de átomos en el interior de la estructura. En este caso el programa asume que este efecto conlleva una contribución gaussiana en la forma de los picos. ε_a , ε_b y ε_c denota la tensión de la celda en las direcciones a , b y c , y son los parámetros refinados por el programa.

$$\Gamma = \Delta(2\theta) = \tan\theta \left[\frac{\delta|Q|^2}{\delta a} \varepsilon_a a + \frac{\delta|Q|^2}{\delta b} \varepsilon_b b + \frac{\delta|Q|^2}{\delta c} \varepsilon_c c \right] / |Q|^2 \quad \text{Ec. A.14}$$

Bibliografía

Bibliografia

1. Centi, G. and S. Perathoner, *Catalysis by layered materials: A review*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **107**(1-2): p. 3-15.
2. Corma, A., V. Fornes, J. Martinez-Triguero, and S.B. Pergher, *Delaminated zeolites: Combining the benefits of zeolites and mesoporous materials for catalytic uses*. Journal of Catalysis, 1999. **186**(1): p. 57-63.
3. Wu, P., D. Nuntasri, J.F. Ruan, Y.M. Liu, M.Y. He, W.B. Fan, O. Terasaki, and T. Tatsumi, *Delamination of Ti-MWW and high efficiency in epoxidation of alkenes with various molecular sizes*. Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(50): p. 19126-19131.
4. Liu, L., M.J. Cheng, D. Ma, G. Hu, X.L. Pan, and X.H. Bao, *Synthesis, characterization, and catalytic properties of MWW zeolite with variable Si/Al ratios*. Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **94**(1-3): p. 304-312.
5. Wang, Z. and T.J. Pinnavaia, *Hybrid organic-inorganic nanocomposites: Exfoliation of magadiite nanolayers in an elastomeric epoxy polymer*. Chemistry of Materials, 1998. **10**(7): p. 1820-1826.
6. Jeong, H.K., W. Krych, H. Ramanan, S. Nair, E. Marand, and M. Tsapatsis, *Fabrication of polymer/selective-flake nanocomposite membranes and their use in gas separation*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(20): p. 3838-3845.
7. Choi, S., J. Coronas, E. Jordan, W. Oh, S. Nair, F. Onorato, D.F. Shantz, and M. Tsapatsis, *Layered silicates by swelling of AMH-3 and nanocomposite membranes*. Angewandte Chemie-International Edition, 2008. **47**(3): p. 552-555.
8. Hudiono, Y., S. Choi, S. Shu, W.J. Koros, M. Tsapatsis, and S. Nair, *Porous layered oxide/Nafion (R) nanocomposite membranes for direct methanol fuel cell applications*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **118**(1-3): p. 427-434.
9. Corma, A., V. Fornes, S.B. Pergher, T.L.M. Maesen, and J.G. Buglass, *Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts*. Nature, 1998. **396**(6709): p. 353-356.
10. Lawton, S., M.E. Leonowicz, R. Partridge, P. Chu, and M.K. Rubin, *Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals*. Microporous and Mesoporous Materials, 1998. **23**(1-2): p. 109-117.
11. Corma, A., U. Diaz, M.E. Domine, and V. Fornes, *New aluminosilicate and titanosilicate delaminated materials active for acid catalysis, and oxidation reactions using H₂O₂*. Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(12): p. 2804-2809.
12. Corma, A., V. Fornes, and U. Diaz, *ITQ-18 a new delaminated stable zeolite*. Chemical Communications, 2001(24): p. 2642-2643.
13. Schreyeck, L., P. Caullet, J.C. Mougénel, J.L. Guth, and B. Marler, *A layered microporous aluminosilicate precursor of FER-type zeolite*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1995(21): p. 2187-2188.
14. Zanardi, S., A. Alberti, G. Cruciani, A. Corma, V. Fornes, and M. Brunelli, *Crystal structure determination of zeolite Nu-6(2) and its layered precursor Nu-6(1)*. Angewandte Chemie-International Edition, 2004. **43**(37): p. 4933-4937.
15. Wu, P., T. Tatsumi, T. Komatsu, and T. Yashima, *Hydrothermal synthesis of a novel titanosilicate with MWW topology*. Chemistry Letters, 2000(7): p. 774-775.

16. Roberts, M.A., G. Sankar, J.M. Thomas, R.H. Jones, H. Du, J. Chen, W. Pang, and R. Xu, *Synthesis and structure of a layered titanosilicate catalyst with five-coordinate titanium*. *Nature*, 1996. **381**(6581): p. 401-404.
17. Rocha, J. and M.W. Anderson, *Microporous titanosilicates and other novel mixed octahedral-tetrahedral framework oxides*. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2000(5): p. 801-818.
18. Ferdov, S., U. Kolitsch, C. Lengauer, E. Tillmanns, Z. Lin, and R.A.S. Ferreira, *Refinement of the layered titanosilicate AM-1 from single-crystal X-ray diffraction data*. *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, 2007. **63**: p. I186-U20.
19. Casado, C., D. Ambroj, A. Mayoral, E. Vispe, C. Tellez, and J. Coronas, *Synthesis, swelling, and exfoliation of microporous lamellar titanosilicate AM-4*. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011(14): p. 2247-2253.
20. Jeong, H.K., S. Nair, T. Vogt, L.C. Dickinson, and M. Tsapatsis, *A highly crystalline layered silicate with three-dimensionally microporous layers*. *Nature Materials*, 2003. **2**(1): p. 53-58.
21. Chung, T.S., L.Y. Jiang, Y. Li, and S. Kulprathipanja, *Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation*. *Progress in Polymer Science*, 2007. **32**(4): p. 483-507.
22. Yang, C.F., W.H. Smyrl, and E.L. Cussler, *Flake alignment in composite coatings*. *Journal of Membrane Science*, 2004. **231**(1-2): p. 1-12.
23. Johnson, J.R. and W.J. Koros, *Utilization of nanoplatelets in organic-inorganic hybrid separation materials: Separation advantages and formation challenges*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2009. **40**(3): p. 268-275.
24. Choi, J. and M. Tsapatsis, *MCM-22/silica selective flake nanocomposite membranes for hydrogen separations*. *Journal of the American Chemical Society*, 2010. **132**(2): p. 448-+.
25. Sheffel, J.A. and M. Tsapatsis, *A model for the performance of microporous mixed matrix membranes with oriented selective flakes*. *Journal of Membrane Science*, 2007. **295**(1-2): p. 50-70.
26. Cussler, E.L., *Membranes containing selective flakes*. *Journal of Membrane Science*, 1990. **52**(3): p. 275-288.
27. Loewenstein, W., *The distribution of Aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates*. *American Mineralogist*, 1954. **39**(1-2): p. 92-96.
28. <http://www.iza-online.org/>.
29. Breck, D.W., *Zeolite molecular sieves*. John Wiley & Sons Ltd., 1974.
30. Meier, W.M., *Molecular sieves, proceedings of the 1st international conference on zeolites (Londres)*. R.M. Barrer (Ed.), Soc. Chem. Ind., 1968: p. 10.
31. Occelli, M.L. and R.M. Tindwa, *Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars*. *Clays and Clay Minerals*, 1983. **31**(1): p. 22-28.
32. Coelho, A.V. and G. Poncelet, *Gallium, Aluminum and mixed Gallium Aluminum pillared montmorillonite - Preparation and characterization*. *Applied Catalysis*, 1991. **77**(2): p. 303-314.
33. Brenn, U., H. Ernst, D. Freude, R. Herrmann, R. Jahnig, H.G. Karge, J. Karger, T. Konig, B. Madler, U.T. Pingel, D. Prochnow, and W. Schwieger, *Synthesis and characterization of the layered sodium silicate ilerite*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000. **40**(1-3): p. 43-52.
34. Fletcher, R.A. and D.M. Bibby, *Synthesis of kenyaite and magadiite in the presence of various anions*. *Clays and Clay Minerals*, 1987. **35**(4): p. 318-320.

35. Beneke, K. and G. Lagaly, *Kenyaite - Synthesis and properties*. American Mineralogist, 1983. **68**(7-8): p. 818-826.
36. Beneke, K. and G. Lagaly, *Kanemite - Inner-crystalline reactivity and relations to other sodium silicates*. American Mineralogist, 1977. **62**(7-8): p. 763-771.
37. Kosuge, K. and A. Tsunashima, *New silica-pillared material prepared from the layered silicic-acid of ilerite*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1995(23): p. 2427-2428.
38. Landis, M.E., B.A. Aufdembrink, P. Chu, I.D. Johnson, G.W. Kirker, and M.K. Rubin, *Preparation of molecular-sieves from dense, layered metal-oxides*. Journal of the American Chemical Society, 1991. **113**(8): p. 3189-3190.
39. Rocha, J. and Z. Lin, *Microporous mixed octahedral-pentahedral-tetrahedral framework silicates*. Reviews in mineralogy & geochemistry, 2005. **57**: p. 173-201.
40. Rubio, C., C. Casado, P. Gorgojo, F. Etayo, S. Uriel, C. Tellez, and J. Coronas, *Exfoliated titanosilicate material UZAR-S1 obtained from JDF-L1*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2010(1): p. 159-163.
41. Dadachov, M.S., J. Rocha, A. Ferreira, Z. Lin, and M.W. Anderson, *Ab initio structure determination of layered sodium titanium silicate containing edge-sharing titanate chains (AM-4) Na-3(Na,H)Ti2O2[Si2O6]center dot 2.2H2O*. Chemical Communications, 1997(24): p. 2371-2372.
42. Krivovichev, S.V. and T. Armbruster, *The crystal structure of jonesite, Ba-2(K,Na)[Ti-2(Si5Al)O-18(H2O)](H2O)(n): A first example of titanosilicate with porous double layers*. American Mineralogist, 2004. **89**(2-3): p. 314-318.
43. Leonowicz, M.E., J.A. Lawton, S.L. Lawton, and M.K. Rubin, *MCM-22 - A molecular-sieve with 2 independent multidimensional channel systems*. Science, 1994. **264**(5167): p. 1910-1913.
44. Whittam, T.V., U.P. 4, Editor. 1983. p. 397 825.
45. Corma, A., C. Corell, and J. Perezpariente, *Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite*. Zeolites, 1995. **15**(1): p. 2-8.
46. Schreyeck, L., P. Caullet, J.C. Mougénel, J.L. Guth, and B. Marler, *PREFER: A new layered (alumino) silicate precursor of FER-type zeolite*. Microporous Materials, 1996. **6**(5-6): p. 259-271.
47. Varoon, K., X. Zhang, B. Elyassi, D.D. Brewer, M. Gettel, S. Kumar, J.A. Lee, S. Maheshwari, A. Mittal, C.-Y. Sung, M. Cococcioni, L.F. Francis, A.V. McCormick, K.A. Mkhoyan, and M. Tsapatsis, *Dispersible exfoliated zeolite nanosheets and their application as a selective membrane*. Science, 2011. **333**(6052): p. 72-75.
48. Corma, A., V. Fornes, J.M. Guil, S. Pergher, T.L.M. Maesen, and J.G. Buglass, *Preparation, characterisation and catalytic activity of ITQ-2, a delaminated zeolite*. Microporous and Mesoporous Materials, 2000. **38**(2-3): p. 301-309.
49. Corma, A., U. Diaz, V. Fornes, J.L. Jorda, M. Domine, and F. Rey, *Ti/ITQ-2, a new material highly active and selective for the epoxidation of olefins with organic hydroperoxides*. Chemical Communications, 1999(9): p. 779-780.
50. Baleizao, C., B. Gigante, M.J. Sabater, H. Garcia, and A. Corma, *On the activity of chiral chromium salen complexes covalently bound to solid silicates for the enantioselective epoxide ring opening*. Applied Catalysis a-General, 2002. **228**(1-2): p. 279-288.
51. Ayala, V., A. Corma, M. Iglesias, J.A. Rincon, and F. Sanchez, *Hybrid organic - inorganic catalysts: a cooperative effect between support, and palladium and*

- nickel salen complexes on catalytic hydrogenation of imines*. Journal of Catalysis, 2004. **224**(1): p. 170-177.
52. Gonzalez-Arellano, C., A. Corma, M. Iglesias, and F. Sanchez, *Pd(II)-Schiff base complexes heterogenised on MCM-41 and delaminated zeolites as efficient and recyclable catalysts for the Heck reaction*. Advanced Synthesis & Catalysis, 2004. **346**(13-15): p. 1758-1764.
 53. Gonzalez-Arellano, C., A. Corma, M. Iglesias, and F. Sanchez, *Improved palladium and nickel catalysts heterogenised on oxidic supports (silica, MCM-41, ITQ-2, ITQ-6)*. Advanced Synthesis & Catalysis, 2004. **346**(11): p. 1316-1328.
 54. Corma, A., E. Gutierrez-Puebla, M. Iglesias, A. Monge, S. Perez-Ferreras, and F. Sanchez, *New heterogenized gold(I)-heterocyclic carbene complexes as reusable catalysts in hydrogenation and cross-coupling reactions*. Advanced Synthesis & Catalysis, 2006. **348**(14): p. 1899-1907.
 55. Fuerte, A., A. Corma, M. Iglesias, E. Morales, and F. Sanchez, *A cooperative effect between support and the heterogenised metalloporphyrins on electrocatalytic oxygen reduction*. Catalysis Letters, 2005. **101**(1-2): p. 99-103.
 56. Corma, A., P. Botella, and C. Mitchell, *Replacing HCl by solid acids in industrial processes: synthesis of diamino diphenyl methane (DADPM) for producing polyurethanes*. Chemical Communications, 2004(17): p. 2008-2010.
 57. Lima, S., M. Pillinger, and A.A. Valente, *Dehydration of D-xylose into furfural catalysed by solid acids derived from the layered zeolite Nu-6(1)*. Catalysis Communications, 2008. **9**(11-12): p. 2144-2148.
 58. Gorgojo, P., D. Sieffert, C. Staudt, C. Tellez, and J. Coronas, *Exfoliated zeolite Nu-6(2) as filler for 6FDA-based copolyimide mixed matrix membranes*. Journal of Membrane Science, 2012. **411**: p. 146-152.
 59. Da Costa-Serra, J.F. and A. Chica, *Bioethanol steam reforming on Co/ITQ-18 catalyst: Effect of the crystalline structure of the delaminated zeolite ITQ-18*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(6): p. 3862-3869.
 60. de Pietre, M.K., F.A. Bonk, C. Rettori, F.A. Garcia, and H.O. Pastore, *Delaminated vanadoaluminosilicate with [V,Al]-ITQ-18 structure*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **156**: p. 244-256.
 61. Roth, W.J. and C.T. Kresge, *Intercalation chemistry of NU-6(1), the layered precursor to zeolite NSI, leading to the pillared zeolite MCM-39(Si)*. Microporous and Mesoporous Materials, 2011. **144**(1-3): p. 158-161.
 62. Marler, B., M.A. Camblor, and H. Gies, *The disordered structure of silica zeolite EU-20b, obtained by topotactic condensation of the piperazinium containing layer silicate EU-19*. Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **90**(1-3): p. 87-101.
 63. Andrews, S.J., M.Z. Papiz, R. McMeeking, A.J. Blake, B.M. Lowe, K.R. Franklin, J.R. Helliwell, and M.M. Harding, *Piperazine silicate (EU-19) - The structure of a very small crystal determined with synchrotron radiation*. Acta Crystallographica Section B-Structural Science, 1988. **44**: p. 73-77.
 64. Dominguez, I., V. Fornes, and M.J. Sabater, *Chiral manganese(III) salen catalysts immobilized on MCM-41 and delaminated zeolites ITQ-2 and ITQ-6 through new axial coordinating linkers*. Journal of Catalysis, 2004. **228**(1): p. 92-99.
 65. Concepcion, P., C. Lopez, A. Martinez, and V.E. Puentes, *Characterization and catalytic properties of cobalt supported on delaminated ITQ-6 and ITQ-2*

- zeolites for the Fischer-Tropsch synthesis reaction. *Journal of Catalysis*, 2004. **228**(2): p. 321-332.
66. Corma, A.F., V. Chica, A. Diaz, U, *EP Spanish Patent 9802283*. 1999.
 67. Vaughan, P.A., *Crystal structure of zeolite ferrierite*. *acta Crystallographica*, 1966. **21**: p. 983-&.
 68. Morris, R.E., S.J. Weigel, N.J. Henson, L.M. Bull, M.T. Janicke, B.F. Chmelka, and A.K. Cheetham, *A synchrotron X-ray-diffraction, neutron-diffraction, Si-29 MAS-NMR, and computational study of the siliceous form of zeolite ferrierite*. *Journal of the American Chemical Society*, 1994. **116**(26): p. 11849-11855.
 69. Lewis, J.E., C.C. Freyhardt, and M.E. Davis, *Location of pyridine guest molecules in an electroneutral $\{(3)\infty\}[\text{SiO}_4/2]$ host framework: Single-crystal structures of the As-synthesized and calcined forms of high-silica ferrierite*. *Journal of Physical Chemistry*, 1996. **100**(12): p. 5039-5049.
 70. Koros, W.J., Y.H. Ma, and T. Shimidzu, *Terminology for membranes and membrane processes*. *Pure and Applied Chemistry*, 1996. **68**(7): p. 1479-1489.
 71. Kresge, C.T., M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, and J.S. Beck, *Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by liquid-crystal template mechanism*. *Nature*, 1992. **359**(6397): p. 710-712.
 72. Zhao, D.Y., J.Y. Sun, Q.Z. Li, and G.D. Stucky, *Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15*. *Chemistry of Materials*, 2000. **12**(2): p. 275-+.
 73. Kruk, M., M. Jaroniec, C.H. Ko, and R. Ryoo, *Characterization of the porous structure of SBA-15*. *Chemistry of Materials*, 2000. **12**(7): p. 1961-1968.
 74. Sanz, R., G. Calleja, A. Arencibia, and E.S. Sanz-Perez, *Amino functionalized mesostructured SBA-15 silica for CO₂ capture: Exploring the relation between the adsorption capacity and the distribution of amino groups by TEM*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012. **158**: p. 309-317.
 75. Sanz, R., G. Calleja, A. Arencibia, and E.S. Sanz-Perez, *CO₂ adsorption on branched polyethyleneimine-impregnated mesoporous silica SBA-15*. *Applied Surface Science*, 2010. **256**(17): p. 5323-5328.
 76. Calleja, G., R. Sanz, A. Arencibia, and E.S. Sanz-Perez, *Influence of drying conditions on amine-functionalized SBA-15 as adsorbent of CO₂*. *Topics in Catalysis*, 2011. **54**(1-4): p. 135-145.
 77. Dai, Z. and H. Ju, *Bioanalysis based on nanoporous materials*. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2012. **39**: p. 149-162.
 78. Vartuli, J.C., K.D. Schmitt, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker, D.H. Olson, and E.W. Sheppard, *Effect of surfactant silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular-sieves - Inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications*. *Chemistry of Materials*, 1994. **6**(12): p. 2317-2326.
 79. Navascues, N., *Preparación y caracterización de materiales zeolíticos de poro y propiedades de adsorción ajustables*. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2008.
 80. Fan, J., S.W. Boettcher, C.K. Tsung, Q. Shi, M. Schierhorn, and G.D. Stucky, *Field-directed and confined molecular assembly of mesostructured materials: Basic principles and new opportunities*. *Chemistry of Materials*, 2008. **20**(3): p. 909-921.
 81. Beck, J.S., J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, and J.L.

- Schlenker, *A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates*. Journal of the American Chemical Society, 1992. **114**(27): p. 10834-10843.
82. Monnier, A., F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, and B.F. Chmelka, *Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures*. Science, 1993. **261**(5126): p. 1299-1303.
 83. Baker, R.w., *Membrane technology and applications, 2nd ed.* John Wiley & Sons Ltd., 2004.
 84. Lonsdale, H.K., *What is a membrane*. Journal of Membrane Science, 1987. **34**(2): p. 125-126.
 85. Osada, Y.N., T., *Membrane science and thechnology*. Marcel Dekker Inc., 1992.
 86. Noble, R.D.S., S.A., *Membrane separations technology, principles and applications*. Elsevier, Amsterdam, 1995.
 87. Hsieh, H.P., *Inorganic membranes for separation and reaction*. Elsevier, Amsterdam, 1996.
 88. Ho, W.S.W.S., K.K., *Membrane handbook*. Van Nostrand Reinhold, 1992.
 89. Gascon, J. and F. Kapteijn, *Metal-organic framework membranes-high potential, bright future?* Angewandte Chemie-International Edition, 2010. **49**(9): p. 1530-1532.
 90. Moore, T.T. and W.J. Koros, *Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes*. Journal of Molecular Structure, 2005. **739**(1-3): p. 87-98.
 91. Bernardo, P., E. Drioli, and G. Golemme, *Membrane gas separation: a review/state of the art*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(10): p. 4638-4663.
 92. Ockwig, N.W. and T.M. Nenoff, *Membranes for hydrogen separation*. Chemical Reviews, 2007. **107**(10): p. 4078-4110.
 93. Baker, R.W., *Future directions of membrane gas separation technology*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002. **41**(6): p. 1393-1411.
 94. Shao, L., B.T. Low, T.S. Chung, and A.R. Greenberg, *Polymeric membranes for the hydrogen economy: contemporary approaches and prospects for the future*. Journal of Membrane Science, 2009. **327**(1-2): p. 18-31.
 95. Kulprathipanja, S., *Mixed matrix membrane development*, in *Advanced Membrane Technology*, N.N. Li, et al., Editors. 2003, New York Acad Sciences: New York. p. 361-369.
 96. Freeman, B.D., *Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes*. Macromolecules, 1999. **32**(2): p. 375-380.
 97. Robeson, L.M., *Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes*. Journal of Membrane Science, 1991. **62**(2): p. 165-185.
 98. Robeson, L.M., *The upper bound revisited*. Journal of Membrane Science, 2008. **320**(1-2): p. 390-400.
 99. Maya, E.M., A.E. Lozano, J. de Abajo, and J.G. De la Campa, *Chemical modification of copolyimides with bulky pendent groups: Effect of modification on solubility and thermal stability*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(12): p. 2294-2299.
 100. Kim, J.H., S.B. Lee, and S.Y. Kim, *Incorporation effects of fluorinated side groups into polyimide membranes on their physical and gas permeation properties*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **77**(12): p. 2756-2767.

101. Wang, L., Y.M. Cao, M.Q. Zhou, S.J. Zhou, and Q. Yuan, *Novel copolyimide membranes for gas separation*. Journal of Membrane Science, 2007. **305**(1-2): p. 338-346.
102. Wieneke, J.U. and C. Staudt, *Thermal stability of 6FDA-(co-)polyimides containing carboxylic acid groups*. Polymer Degradation and Stability, 2010. **95**(4): p. 684-693.
103. Koros, W.J. and R. Mahajan, *Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?* Journal of Membrane Science, 2000. **175**(2): p. 181-196.
104. Spillman, R.W., *Economics of gas separation membranes*. Chemical Engineering Progress, 1989. **85**(1): p. 41-62.
105. Noble, R.D., *Perspectives on mixed matrix membranes*. Journal of Membrane Science, 2011. **378**(1-2): p. 393-397.
106. Zimmerman, C.M., A. Singh, and W.J. Koros, *Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations*. Journal of Membrane Science, 1997. **137**(1-2): p. 145-154.
107. Jia, M.D., K.V. Peinemann, and R.D. Behling, *Molecular-sieving effect of the zeolite-filled silicone-rubber membranes in gas permeation*. Journal of Membrane Science, 1991. **57**(2-3): p. 289-296.
108. Gur, T.M., *Permselectivity of zeolite filled polysulfone gas separation membranes*. Journal of Membrane Science, 1994. **93**(3): p. 283-289.
109. Paul, D.R. and D.R. Kemp, *Diffusion time lag in polymer membranes containing adsorptive fillers*. Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium, 1973(41): p. 79-93.
110. Mahajan, R., R. Burns, M. Schaeffer, and W.J. Koros, *Challenges in forming successful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **86**(4): p. 881-890.
111. Pechar, T.W., S. Kim, B. Vaughan, E. Marand, M. Tsapatsis, H.K. Jeong, and C.J. Cornelius, *Fabrication and characterization of polyimide-zeolite L mixed matrix membranes for gas separations*. Journal of Membrane Science, 2006. **277**(1-2): p. 195-202.
112. Zornoza, B., S. Irusta, C. Tellez, and J. Coronas, *Mesoporous Silica Sphere-Polysulfone Mixed Matrix Membranes for Gas Separation*. Langmuir, 2009. **25**(10): p. 5903-5909.
113. Chung, T.-S., L.Y. Jiang, Y. Li, and S. Kulprathipanja, *Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation*. Progress in Polymer Science, 2007. **32**(4): p. 483-507.
114. Goh, P.S., A.F. Ismail, S.M. Sanip, B.C. Ng, and M. Aziz, *Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation*. Separation and Purification Technology, 2011. **81**(3): p. 243-264.
115. Li, Y., H.M. Guan, T.S. Chung, and S. Kulprathipanja, *Effects of novel silane modification of zeolite surface on polymer chain rigidification and partial pore blockage in polyethersulfone (PES)-zeolite A mixed matrix membranes*. Journal of Membrane Science, 2006. **275**(1-2): p. 17-28.
116. Flinn, D.H., D.A. Guzonas, and R.H. Yoon, *Characterization of silica surfaces hydrophobized by octadecyltrichlorosilane*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 1994. **87**(3): p. 163-176.
117. Vrancken, K.C., P. Vandervoort, K. Possemiers, and E.F. Vansant, *Surface and structural-properties of silica-gel in the modification with gamma-*

- aminopropyltriethoxysilane*. Journal of Colloid and Interface Science, 1995. **174**(1): p. 86-91.
118. Ismail, A.F. and L.I.B. David, *A review on the latest development of carbon membranes for gas separation*. Journal of Membrane Science, 2001. **193**(1): p. 1-18.
 119. Vu, D.Q., W.J. Koros, and S.J. Miller, *Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves - I. Preparation and experimental results*. Journal of Membrane Science, 2003. **211**(2): p. 311-334.
 120. Moore, T.T., R. Mahajan, D.Q. Vu, and W.J. Koros, *Hybrid membrane materials comprising organic polymers with rigid dispersed phases*. Aiche Journal, 2004. **50**(2): p. 311-321.
 121. Vu, D., W.J. Koros, and S.J. Miller, *Effect of condensable impurity in CO₂/CH₄ gas feeds on performance of mixed matrix membranes using carbon molecular sieves*. Journal of Membrane Science, 2003. **221**(1-2): p. 233-239.
 122. Das, M., J.D. Perry, and W.J. Koros, *Gas-transport-property performance of hybrid carbon molecular sieve-polymer materials*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(19): p. 9310-9321.
 123. Vu, D.Q., W.J. Koros, and S.J. Miller, *Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves - II. Modeling permeation behavior*. Journal of Membrane Science, 2003. **211**(2): p. 335-348.
 124. Merkel, T.C., B.D. Freeman, R.J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin, and A.J. Hill, *Ultrapermearable, reverse-selective nanocomposite membranes*. Science, 2002. **296**(5567): p. 519-522.
 125. Ferrari, M.C., M. Galizia, M.G. De Angelis, and G.C. Sarti, *Gas and vapor transport in mixed matrix membranes based on amorphous teflon AF1600 and AF2400 and fumed silica*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(23): p. 11920-11935.
 126. Sadeghi, M., G. Khanbabaei, A.H.S. Dehaghani, M. Sadeghi, M.A. Aravand, M. Akbarzade, and S. Khatti, *Gas permeation properties of ethylene vinyl acetate-silica nanocomposite membranes*. Journal of Membrane Science, 2008. **322**(2): p. 423-428.
 127. Sadeghi, M., M.A. Semsarzadeh, and H. Moadel, *Enhancement of the gas separation properties of polybenzimidazole (PBI) membrane by incorporation of silica nano particles*. Journal of Membrane Science, 2009. **331**(1-2): p. 21-30.
 128. Xing, R. and W.S.W. Ho, *Crosslinked polyvinylalcohol-polysiloxane/fumed silica mixed matrix membranes containing amines for CO₂/H₂ separation*. Journal of Membrane Science, 2011. **367**(1-2): p. 91-102.
 129. Kim, S., E. Marand, J. Ida, and V.V. Gulians, *Polysulfone and mesoporous molecular sieve MCM-48 mixed matrix membranes for gas separation*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(5): p. 1149-1155.
 130. Zornoza, B., C. Tellez, and J. Coronas, *Mixed matrix membranes comprising glassy polymers and dispersed mesoporous silica spheres for gas separation*. Journal of Membrane Science, 2011. **368**(1-2): p. 100-109.
 131. Matteucci, S., R.D. Raharjo, V.A. Kusuma, S. Swinnea, and B.D. Freeman, *Gas permeability, solubility, and diffusion coefficients in 1,2-polybutadiene containing magnesium oxide*. Macromolecules, 2008. **41**(6): p. 2144-2156.
 132. Matteucci, S., V.A. Kusuma, D. Sanders, S. Swinnea, and B.D. Freeman, *Gas transport in TiO₂ nanoparticle-filled poly (1-trimethylsilyl-1-propyne)*. Journal of Membrane Science, 2008. **307**(2): p. 196-217.

133. Matteucci, S., V.A. Kusuma, S. Swinnea, and B.D. Freeman, *Gas permeability, solubility and diffusivity in 1,2-polybutadiene containing brookite nanoparticles*. *Polymer*, 2008. **49**(3): p. 757-773.
134. Moghadam, F., M.R. Omidkhah, E. Vasheghani-Farahani, M.Z. Pedram, and F. Dorosti, *The effect of TiO₂ nanoparticles on gas transport properties of Matrimid5218-based mixed matrix membranes*. *Separation and Purification Technology*, 2011. **77**(1): p. 128-136.
135. Tena, A., L. Fernandez, M. Sanchez, L. Palacio, A.E. Lozano, A. Hernandez, and P. Pradanos, *Mixed matrix membranes of 6FDA-6FpDA with surface functionalized gamma-alumina particles. An analysis of the improvement of permselectivity for several gas pairs*. *Chemical Engineering Science*, 2010. **65**(6): p. 2227-2235.
136. Zornoza B., T.C., Coronas J., Gascon J., Kapteijn F., *Metal organic framework based mixed matrix membranes: An increasingly important field of research with a large application potential*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012.
137. Jeazet, H.B.T., C. Staudt, and C. Janiak, *A method for increasing permeability in O₂/N₂ separation with mixed-matrix membranes made of water-stable MIL-101 and polysulfone*. *Chemical Communications*, 2012. **48**(15): p. 2140-2142.
138. Shah, M., M.C. McCarthy, S. Sachdeva, A.K. Lee, and H.K. Jeong, *Current status of metal-organic framework membranes for gas separations: promises and challenges*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012. **51**(5): p. 2179-2199.
139. Keskin, S. and D.S. Sholl, *Selecting metal organic frameworks as enabling materials in mixed matrix membranes for high efficiency natural gas purification*. *Energy & Environmental Science*, 2010. **3**(3): p. 343-351.
140. Perez, E.V., K.J. Balkus, Jr., J.P. Ferraris, and I.H. Musselman, *Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations*. *Journal of Membrane Science*, 2009. **328**(1-2): p. 165-173.
141. Liu, Y., Z. Ng, E.A. Khan, H.-K. Jeong, C.-b. Ching, and Z. Lai, *Synthesis of continuous MOF-5 membranes on porous alpha-alumina substrates*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009. **118**(1-3): p. 296-301.
142. Yoo, Y., Z. Lai, and H.-K. Jeong, *Fabrication of MOF-5 membranes using microwave-induced rapid seeding and solvothermal secondary growth*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009. **123**(1-3): p. 100-106.
143. Li, Y., F. Liang, H. Bux, W. Yang, and J. Caro, *Zeolitic imidazolate framework ZIF-7 based molecular sieve membrane for hydrogen separation*. *Journal of Membrane Science*, 2010. **354**(1-2): p. 48-54.
144. T. Devic, C.S., *Porous metal organic frameworks: from synthesis to applications*. In *Ordered Porous Solids*. 2009.
145. Ordonez, M.J.C., K.J. Balkus, Jr., J.P. Ferraris, and I.H. Musselman, *Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid (R) mixed-matrix membranes*. *Journal of Membrane Science*, 2012. **361**(1-2): p. 28-37.
146. Villaluenga, J.P.G., M. Khayet, M.A. Lopez-Manchado, J.L. Valentin, B. Seoane, and J.I. Mengual, *Gas transport properties of polypropylene/clay composite membranes*. *European Polymer Journal*, 2007. **43**(4): p. 1132-1143.
147. Defontaine, G., A. Barichard, S. Letaief, C. Feng, T. Matsuura, and C. Detellier, *Nanoporous polymer - Clay hybrid membranes for gas separation*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010. **343**(2): p. 622-627.

148. Hashemifard, S.A., A.F. Ismail, and T. Matsuura, *Effects of montmorillonite nano-clay fillers on PEI mixed matrix membrane for CO₂ removal*. Chemical Engineering Journal, 2011. **170**(1): p. 316-325.
149. Cussler, E.L., S.E. Hughes, W.J. Ward, and R. Aris, *Barrier membranes*. Journal of Membrane Science, 1988. **38**(2): p. 161-174.
150. Kuilla, T., S. Bhadra, D. Yao, N.H. Kim, S. Bose, and J.H. Lee, *Recent advances in graphene based polymer composites*. Progress in Polymer Science, 2010. **35**(11): p. 1350-1375.
151. Cussler, E.L., *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. (2nd ed.)Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
152. Osman, M.A., V. Mittal, M. Morbidelli, and U.W. Suter, *Polyurethane adhesive nanocomposites as gas permeation barrier*. Macromolecules, 2003. **36**(26): p. 9851-9858.
153. Chen, H.B. and D.S. Sholl, *Predictions of selectivity and flux for CH₄/H₂ separations using single walled carbon nanotubes as membranes*. Journal of Membrane Science, 2006. **269**(1-2): p. 152-160.
154. Skoulidas, A.I., D.S. Sholl, and J.K. Johnson, *Adsorption and diffusion of carbon dioxide and nitrogen through single-walled carbon nanotube membranes*. Journal of Chemical Physics, 2006. **124**(5).
155. Wang, H., *Dispersing carbon nanotubes using surfactants*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2009. **14**(5): p. 364-371.
156. Sieffert, D. and C. Staudt, *Preparation of hybrid materials containing copolyimides covalently linked with carbon nanotubes*. Separation and Purification Technology, 2011. **77**(1): p. 99-103.
157. Krause, B., M. Mende, P. Poetschke, and G. Petzold, *Dispersability and particle size distribution of CNTs in an aqueous surfactant dispersion as a function of ultrasonic treatment time*. Carbon, 2010. **48**(10): p. 2746-2754.
158. Weng, T.-H., H.-H. Tseng, and M.-Y. Wey, *Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotube/PBNPI nanocomposite membrane for H₂/CH₄ separation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(20): p. 8707-8715.
159. Sanip, S.M., A.F. Ismail, P.S. Goh, T. Soga, M. Tanemura, and H. Yasuhiko, *Gas separation properties of functionalized carbon nanotubes mixed matrix membranes*. Separation and Purification Technology, 2011. **78**(2): p. 208-213.
160. Goh, P.S., B.C. Ng, A.F. Ismail, S.M. Sanip, M. Aziz, and M.A. Kassim, *Effect of dispersed multi-walled carbon nanotubes on mixed matrix membrane for O₂/N₂ separation*. Separation Science and Technology, 2011. **46**(8): p. 1250-1261.
161. Gorgojo, P., A. Galve, S. Uriel, C. Tellez, and J. Coronas, *Direct exfoliation of layered zeolite Nu-6(1)*. Microporous and Mesoporous Materials, 2011. **142**(1): p. 122-129.
162. Rubio, C., C. Casado, S. Uriel, C. Tellez, and J. Coronas, *Seeded synthesis of layered titanosilicate JDF-L1*. Materials Letters, 2009. **63**(1): p. 113-115.
163. Liu, S.Q., L.C. Luc, Z.X. Yang, P. Cool, and E.F. Vansant, *Further investigations on the modified Stober method for spherical MCM-41*. Materials Chemistry and Physics, 2006. **97**(2-3): p. 203-206.
164. Grun, M., I. Lauer, and K.K. Unger, *The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41*. Advanced Materials, 1997. **9**(3): p. 254-&.

165. Stober, W., A. Fink, and E. Bohn, *Controlled growth of monodisperse silica spheres in micron size range*. Journal of Colloid and Interface Science, 1968. **26**(1): p. 62-&.
166. Manzano, M., V. Aina, C.O. Arean, F. Balas, V. Cauda, M. Colilla, M.R. Delgado, and M. Vallet-Regi, *Studies on MCM-41 mesoporous silica for drug delivery: Effect of particle morphology and amine functionalization*. Chemical Engineering Journal, 2008. **137**(1): p. 30-37.
167. Gorgojo, P., *Desarrollo de materiales laminares porosos para la preparación de membranas híbridas*. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2010.
168. Ch. Baerlocher, L.B.M., D.H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types, Elsevier, Amsterdam, 2007.
169. <http://www.iza-structure.org/databases>.
170. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**: p. 309-319.
171. Barrett, E.P., L.G. Joyner, and P.P. Halenda, *The determination of pore volume and area distributions in porous substances .I. Computations from nitrogen isotherms*. Journal of the American Chemical Society, 1951. **73**(1): p. 373-380.
172. Skouras, E.D., V.N. Burganos, and A.C. Payatakes, *Improved atomistic simulation of diffusion and sorption in metal oxides*. Journal of Chemical Physics, 2001. **114**(1): p. 545-552.
173. Veltri, M., D. Vuono, P. De Luca, J.B. Nagy, and A. Nastro, *Typical data of a new microporous material obtained from gels with titanium and silicon*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006. **84**(1): p. 247-252.
174. Yang, L., J. Fang, N. Meichin, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *Gas permeation properties of thianthrene-5,5,10,10-tetraoxide-containing polyimides*. Polymer, 2001. **42**(5): p. 2021-2029.
175. Kashimura, Y., S. Aoyama, and H. Kawakami, *Gas transport properties of asymmetric block copolyimide membranes*. Polymer Journal, 2009. **41**(11): p. 961-967.
176. Staudt-Bickel, C., *Cross-linked copolyimide membranes for the separation of gaseous and liquid mixtures*. Soft Materials, 2003. **1**(3): p. 277-293.
177. Tanaka, K., M. Okano, H. Toshino, H. Kita, and K.I. Okamoto, *Effect of methyl substituents on permeability and permselectivity of gases in polyimides prepared from methyl-substituted phenylenediamines*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1992. **30**(8): p. 907-914.
178. Stern, S.A., Y. Mi, H. Yamamoto, and A.K. Stclair, *Structure permeability relationships of polyimide membranes - applications to the separation of gas-mixtures*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1989. **27**(9): p. 1887-1909.
179. Gorgojo, P., S. Uriel, C. Tellez, and J. Coronas, *Development of mixed matrix membranes based on zeolite Nu-6(2) for gas separation*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **115**(1-2): p. 85-92.
180. Cheng, S., D. Shen, X. Zhu, X. Tian, D. Zhou, and L.-J. Fan, *Preparation of nonwoven polyimide/silica hybrid nanofiberous fabrics by combining electrospinning and controlled in situ sol-gel techniques*. European Polymer Journal, 2009. **45**(10): p. 2767-2778.
181. Bieganska, B., M. Zubielewicz, and E. Smieszek, *Influence of barrier pigments on the performance of protective organic coatings*. Progress in Organic Coatings, 1988. **16**(3): p. 219-229.

182. Balkus, K.J., A.G. Gabrielov, and N. Sandler, *Molecular sieve synthesis using metallocenes as structure directing agents*, in *Synthesis and Properties of Advanced Catalytic Materials*, E. Iglesia, et al., Editors. 1995. p. 369-375.
183. Freyhardt, C.C., M. Tsapatsis, R.F. Lobo, K.J. Balkus, and M.E. Davis, *A high-silica zeolite with a 14-tetrahedral-atom pore opening*. *Nature*, 1996. **381**(6580): p. 295-298.
184. Blasco, T., A. Corma, M.T. Navarro, and J.P. Pariente, *Synthesis, characterization, and catalytic activity of Ti-MCM-41 structures*. *Journal of Catalysis*, 1995. **156**(1): p. 65-74.
185. Sayari, A., *Catalysis by crystalline mesoporous molecular sieves*. *Chemistry of Materials*, 1996. **8**(8): p. 1840-1852.
186. Taguchi, A. and F. Schuth, *Ordered mesoporous materials in catalysis*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005. **77**(1): p. 1-45.
187. Vallet-Regi, M., A. Ramila, R.P. del Real, and J. Perez-Pariente, *A new property of MCM-41: Drug delivery system*. *Chemistry of Materials*, 2001. **13**(2): p. 308-311.
188. Diaz, J.F. and K.J. Balkus, *Enzyme immobilization in MCM-41 molecular sieve*. *Journal of Molecular Catalysis B-Enzymatic*, 1996. **2**(2-3): p. 115-126.
189. Gulians, V.V., M.A. Carreon, and Y.S. Lin, *Ordered mesoporous and macroporous inorganic films and membranes*. *Journal of Membrane Science*, 2004. **235**(1-2): p. 53-72.
190. Oye, G., J. Sjoblom, and M. Stocker, *Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2001. **89**: p. 439-466.
191. Corma, A., *From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis*. *Chemical Reviews*, 1997. **97**(6): p. 2373-2419.
192. Shan, Z., J.C. Jansen, L. Marchese, and T. Maschmeyer, *Synthesis, characterization and catalytic testing of a 3-D mesoporous titanosilica, Ti-TUD-1*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001. **48**(1-3): p. 181-187.
193. Nandiyanto, A.B.D., S.-G. Kim, F. Iskandar, and K. Okuyama, *Synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles with nanometer-size controllable pores and outer diameters*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009. **120**(3): p. 447-453.
194. Heikkila, T., J. Salonen, J. Tuura, M.S. Hamdy, G. Mul, N. Kumar, T. Salmi, D.Y. Murzin, L. Laitinen, A.M. Kaukonen, J. Hirvonen, and V.P. Lehto, *Mesoporous silica material TUD-1 as a drug delivery system*. *International Journal of Pharmaceutics*, 2007. **331**(1): p. 133-138.
195. Zhao, X.S., G.Q. Lu, A.K. Whittaker, G.J. Millar, and H.Y. Zhu, *Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using Si-29 CP/MAS NMR, FTIR, pyridine-TPD, and TGA*. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997. **101**(33): p. 6525-6531.
196. Zhao, X.S., G.Q.M. Lu, and G.J. Millar, *Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996. **35**(7): p. 2075-2090.
197. Raman, N.K., M.T. Anderson, and C.J. Brinker, *Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas*. *Chemistry of Materials*, 1996. **8**(8): p. 1682-1701.
198. Kruk, M. and M. Jaroniec, *Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials*. *Chemistry of Materials*, 2001. **13**(10): p. 3169-3183.

199. Kim, S., L. Chen, J.K. Johnson, and E. Marand, *Polysulfone and functionalized carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation: Theory and experiment*. Journal of Membrane Science, 2007. **294**(1-2): p. 147-158.
200. Kim, S., T.W. Pechar, and E. Marand, *Poly(imide siloxane) and carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation*. Desalination, 2006. **192**(1-3): p. 330-339.
201. Galve, A., D. Sieffert, E. Vispe, C. Tellez, J. Coronas, and C. Staudt, *Copolyimide mixed matrix membranes with oriented microporous titanosilicate JDF-L1 sheet particles*. Journal of Membrane Science, 2011. **370**(1-2): p. 131-140.
202. Reid, B.D., A. Ruiz-Trevino, I.H. Musselman, K.J. Balkus, and J.P. Ferraris, *Gas permeability properties of polysulfone membranes containing the mesoporous molecular sieve MCM-41*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(7): p. 2366-2373.
203. Kim, S. and E. Marand, *High permeability nano-composite membranes based on mesoporous MCM-41 nanoparticles in a polysulfone matrix*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **114**(1-3): p. 129-136.
204. Jomekian, A., S.A.A. Mansoori, N. Monirimanesh, and A. Shafiee, *Gas transport behavior of DMDCS modified MCM-48/polysulfone mixed matrix membrane coated by PDMS*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2011. **28**(10): p. 2069-2075.
205. Sysel, P., E. Minko, M. Hauf, K. Friess, V. Hynek, O. Vopicka, K. Pilnacek, and M. Sipek, *Mixed matrix membranes based on hyperbranched polyimide and mesoporous silica for gas separation*. Desalination and Water Treatment, 2011. **34**(1-3): p. 211-215.
206. Zornoza, B., O. Esekhi, W.J. Koros, C. Tellez, and J. Coronas, *Hollow silicalite-1 sphere-polymer mixed matrix membranes for gas separation*. Separation and Purification Technology, 2011. **77**(1): p. 137-145.
207. Klaysom, C., R. Marschall, S.-H. Moon, B.P. Ladewig, G.Q.M. Lu, and L. Wang, *Preparation of porous composite ion-exchange membranes for desalination application*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(20): p. 7401-7409.
208. Jomekian, A., A. Shafiee, and A. Moradian, *Synthesis of new modified MCM-41/PSF nanocomposite membrane for improvement of water permeation flux*. Desalination and Water Treatment. **41**(1-3): p. 53-61.
209. Ladhe, A.R., P. Frailie, D. Hua, M. Darsillo, and D. Bhattacharyya, *Thiol-functionalized silica-mixed matrix membranes for silver capture from aqueous solutions: Experimental results and modeling*. Journal of Membrane Science, 2009. **326**(2): p. 460-471.
210. Okamoto, K.-i., K. Yaguchi, H. Yamamoto, K. Chen, N. Endo, M. Higa, and H. Kita, *Sulfonated polyimide hybrid membranes for polymer electrolyte fuel cell applications*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(18): p. 5856-5861.
211. Cho, E.-B., D.X. Luu, and D. Kim, *Enhanced transport performance of sulfonated mesoporous benzene-silica incorporated poly(ether ether ketone) composite membranes for fuel cell application*. Journal of Membrane Science, 2010. **351**(1-2): p. 58-64.
212. Staudt-Bickel, C. and W.J. Koros, *Improvement of CO₂/CH₄ separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking*. Journal of Membrane Science, 1999. **155**(1): p. 145-154.

213. Nik, O.G., X.Y. Chen, and S. Kaliaguine, *Amine-functionalized zeolite FAU/EMT-polyimide mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation*. Journal of Membrane Science, 2011. **379**(1-2): p. 468-478.
214. Zornoza, B., B. Seoane, J.M. Zamaro, C. Tellez, and J. Coronas, *Combination of MOFs and Zeolites for Mixed-Matrix Membranes*. Chemphyschem, 2011. **12**(15): p. 2781-2785.
215. Cai, G., A. Dasari, Z.-Z. Yu, X. Du, S. Dai, Y.-W. Mai, and J. Wang, *Fire response of polyamide 6 with layered and fibrillar nanofillers*. Polymer Degradation and Stability, 2010. **95**(5): p. 845-851.
216. Casado, C., J. Castan, I. Gracia, M. Yus, A. Mayoral, V. Sebastian, P. Lopez-Ram-de-Viu, S. Uriel, and J. Coronas, *L- and D-proline adsorption by chiral ordered mesoporous silica*. Langmuir, 2012. **28**(16): p. 6638-6644.
217. Alcaniz-Monge, J., G. Trautwein, M. Perez-Cadenas, and M.C. Roman-Martinez, *Effects of compression on the textural properties of porous solids*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **126**(3): p. 291-301.
218. Edler, K.J., P.A. Reynolds, J.W. White, and D. Cookson, *Diffuse wall structure and narrow mesopores in highly crystalline MCM-41 materials studied by X-ray diffraction*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1997. **93**(1): p. 199-202.
219. He, Y.J., G.S. Nivarthi, F. Eder, K. Seshan, and J.A. Lercher, *Synthesis, characterization and catalytic activity of the pillared molecular sieve MCM-36*. Microporous and Mesoporous Materials, 1998. **25**(1-3): p. 207-224.
220. Wang, Y.X., H. Gies, B. Marler, and U. Muller, *Synthesis and crystal structure of zeolite RUB-41 obtained as calcination product of a layered precursor: a systematic approach to a new synthesis route*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(1): p. 43-49.
221. Marler, B., N. Stroter, and H. Gies, *The structure of the new pure silica zeolite RUB-24, Si₃₂O₆₄, obtained by topotactic condensation of the intercalated layer silicate RUB-18*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **83**(1-3): p. 201-211.
222. Roth, W.J. and D.L. Dorset, *Expanded view of zeolite structures and their variability based on layered nature of 3-D frameworks*. Microporous and Mesoporous Materials, 2011. **142**(1): p. 32-36.
223. Whittam, T.V., Us Pat., 1983. **4**: p. 397 825.
224. Lawton, S.L., A.S. Fung, G.J. Kennedy, L.B. Alemany, C.D. Chang, G.H. Hatzikos, D.N. Lissy, M.K. Rubin, H.K.C. Timken, S. Steuernagel, and D.E. Woessner, *Zeolite MCM-49: A three-dimensional MCM-22 analogue synthesized by in situ crystallization*. Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(9): p. 3788-3798.
225. Zubowa, H.L., M. Schneider, E. Schreier, R. Eckelt, M. Richter, and R. Fricke, *The influence of the expanding and exfoliating conditions on the structural transformation of the layered zeolite Nu-6(1)*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **109**(1-3): p. 317-326.
226. Botella, P., A. Corma, R.H. Carr, and C.J. Mitchell, *Towards an industrial synthesis of diamino diphenyl methane (DADPM) using novel delaminated materials: A breakthrough step in the production of isocyanates for polyurethanes*. Applied Catalysis a-General, 2011. **398**(1-2): p. 143-149.
227. Pinar, A.B., C. Marquez-Alvarez, M. Grande-Casas, and J. Perez-Pariente, *Template-controlled acidity and catalytic activity of ferrierite crystals*. Journal of Catalysis, 2009. **263**(2): p. 258-265.

228. Marquez-Alvarez, C., A.B. Pinar, R. Garcia, M. Grande-Casas, and J. Perez-Pariente, *Influence of Al distribution and defects concentration of ferrierite catalysts synthesized from Na-free gels in the skeletal isomerization of n-butene*. Topics in Catalysis, 2009. **52**(9): p. 1281-1291.
229. Frontera, P., F. Testa, R. Aiello, S. Candamano, and J.B. Nagy, *Transformation of MCM-22(P) into ITQ-2: The role of framework aluminium*. Microporous and Mesoporous Materials, 2007. **106**(1-3): p. 107-114.
230. Lobo, R.F., S.I. Zones, and R.C. Medrud, *Synthesis and Rietveld refinement of the small-pore zeolite SSZ-16*. Chemistry of Materials, 1996. **8**(10): p. 2409-&.
231. Koller, H., B. Burger, A.M. Schneider, G. Engelhardt, and J. Weitkamp, *Location of Na⁺ and Cs⁺ cations in CsNaY zeolites studied by Na-23 and Cs-133 magic-angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy combined with X-ray structure analysis by Rietveld refinement*. Microporous Materials, 1995. **5**(4): p. 219-232.
232. Ikeda, T., F. Izumi, T. Kodaira, and T. Kamiyama, *Structural study of sodium-type zeolite LTA by combination of Rietveld and maximum-entropy methods*. Chemistry of Materials, 1998. **10**(12): p. 3996-4004.
233. Gualtieri, A.F., S. Ferrari, E. Galli, F. Di Renzo, and W. van Beek, *Rietveld structure refinement of zeolite ECR-1*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(1): p. 76-84.
234. McCusker, L.B., C. Baerlocher, and R. Nawaz, *Rietveld refinement of the crystal structure of the new zeolite mineral gobbinsite*. Zeitschrift Fur Kristallographie, 1985. **171**(3-4): p. 281-289.
235. Navascues, N., E.D. Skouras, V. Nikolakis, V.N. Burganos, C. Tellez, and J. Coronas, *Reconstruction of umbite framework variants by atomistic simulations using XRD and sorption data*. Chemical Engineering and Processing, 2008. **47**(7): p. 1139-1149.
236. Datka, J., A. Kawalek, and K. Gora-Marek, *Acid properties of NaKH-ferrierites of various exchange degrees studied by IR spectroscopy*. Applied Catalysis a-General, 2003. **243**(2): p. 293-299.
237. Nagy, J.B., Z. Gabelica, G. Debras, P. Bodart, E.G. Derouane, and P.A. Jacobs, *High-resolution magic-angle -spinning solid-state Si-29 NMR characterization of the structure and Aluminum orderings of zeolites*. Journal of Molecular Catalysis, 1983. **20**(3): p. 327-336.
238. Sarv, P., B. Wichterlova, and J. Cejka, *Multinuclear MQMAS NMR study of NH₄/Na-ferrierites*. Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(8): p. 1372-1378.
239. Perezpariente, J., J. Sanz, V. Fornes, and A. Corma, *Si-29 and Al-27 MAS NMR-study of zeolite beta with different Si/Al ratios*. Journal of Catalysis, 1990. **124**(1): p. 217-223.
240. Fyfe, C.A., H. Strobl, G.T. Kokotailo, G.J. Kennedy, and G.E. Barlow, *Ultra-high-resolution Si-29 solid-state MAS NMR investigation of sorbate and temperature-induced changes in the lattice structure of zeolite ZSM-5*. Journal of the American Chemical Society, 1988. **110**(11): p. 3373-3380.
241. Dedecek, J., S. Sklenak, C.B. Li, F. Gao, J. Brus, Q.J. Zhu, and T. Tatsumi, *Effect of Al/Si substitutions and silanol nests on the local geometry of Si and Al framework sites in silicone-rich zeolites: a combined high resolution Al-27 and Si-29 NMR and density functional theory/molecular mechanics study*. Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(32): p. 14454-14466.

242. Lippmaa, E., M. Magi, A. Samoson, G. Engelhardt, and A.R. Grimmer, *Structural studies of silicates by solid-state high-resolution Si-29 NMR*. Journal of the American Chemical Society, 1980. **102**(15): p. 4889-4893.
243. Kolodziejwski, W., C. Zicovichwilson, and A. Corma, *Al-27 and Si-29 MAS NMR-study of zeolite MCM-22*. Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(18): p. 7002-7008.
244. Cheng, M.J., D.L. Tan, X.M. Liu, X.W. Han, X.H. Bao, and L.W. Lin, *Effect of aluminum on the formation of zeolite MCM-22 and kenyaite*. Microporous and Mesoporous Materials, 2001. **42**(2-3): p. 307-316.
245. Kennedy, G.J., S.L. Lawton, A.S. Fung, M.K. Rubin, and S. Steuernagel, *Multinuclear MAS NMR studies of zeolites MCM-22 and MCM-49*. Catalysis Today, 1999. **49**(4): p. 385-399.
246. *Materials Studio, Release 4.3*. Accelrys Software Inc, 2008.
247. Werner, P.E., L. Eriksson, and M. Westdahl, *Treor, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries*. Journal of Applied Crystallography, 1985. **18**(OCT): p. 367-370.
248. Boultif, A. and D. Louer, *Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method*. Journal of Applied Crystallography, 1991. **24**: p. 987-993.
249. Visser, J.W., *A fully automatic program for finding unit cell from power data*. Journal of Applied Crystallography, 1969. **2**: p. 89-&.
250. Neumann, M.A., *X-Cell: a novel indexing algorithm for routine tasks and difficult cases*. Journal of Applied Crystallography, 2003. **36**: p. 356-365.
251. Markvardsen, A.J., W.I.F. David, J.C. Johnson, and K. Shankland, *A probabilistic approach to space-group determination from powder diffraction data*. Acta Crystallographica Section A, 2001. **57**: p. 47-54.
252. Berar, J.F. and G. Baldinozzi, *Modelling of line-shape asymmetry in powder diffraction*. Journal of Applied Crystallography, 1993. **26**: p. 128-129.