

Carlos Echaide Górriz

Estrategias de síntesis de capas
finas de poliamida y MOF-
poliamida sobre soportes planos y
de fibra hueca para su aplicación
en nanofiltración de disolventes
orgánicos y agua

Director/es

Tellez Ariso, Carlos
Coronas Ceresuela, Joaquín

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

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

ESTRATEGIAS DE SÍNTESIS DE CAPAS FINAS DE
POLIAMIDA Y MOF-POLIAMIDA SOBRE
SOPORTES PLANOS Y DE FIBRA HUECA PARA
SU APLICACIÓN EN NANOFILTRACIÓN DE
DISOLVENTES ORGÁNICOS Y AGUA

Autor

Carlos Echaide Górriz

Director/es

Tellez Ariso, Carlos
Coronas Ceresuela, Joaquín

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

2020



**Universidad
Zaragoza**

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

*“ESTRATEGIAS DE SÍNTESIS DE CAPAS
FINAS DE POLIAMIDA Y MOF-
POLIAMIDA SOBRE SOPORTES PLANOS Y
DE FIBRA HUECA PARA SU APLICACIÓN
EN NANOFILTRACIÓN DE DISOLVENTES
ORGÁNICOS Y AGUA”*

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

D. Carlos Echaide Górriz

Zaragoza, 2019



Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente
Universidad Zaragoza



Instituto Universitario de Investigación
en Nanociencia de Aragón
Universidad Zaragoza



Universidad Zaragoza

D. Joaquín Coronas Ceresuela y D. Carlos Téllez Ariso, ambos catedráticos de universidad del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza, y miembros del Instituto Universitario de Investigación en Nanociencia de Aragón (INA, Universidad de Zaragoza) e Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA, Universidad de Zaragoza-Centro Superior de Investigaciones Científicas),

INFORMAN

Que la presente memoria titulada:

“ESTRATEGIAS DE SÍNTESIS DE CAPAS FINAS DE POLIAMIDA Y MOF-POLIAMIDA SOBRE SOPORTES PLANOS Y DE FIBRA HUECA PARA SU APLICACIÓN EN NANOFILTRACIÓN DE DISOLVENTES ORGÁNICOS Y AGUA”

Ha sido realizada bajo su dirección por **D. Carlos Echaide Górriz** y autorizan su presentación.

Y para que así conste, firman el presente certificado en Zaragoza, a de de 2019.

Fdo. Dr. Joaquín Coronas Ceresuela

Fdo. Dr. Carlos Téllez Ariso

Resumen

La tecnología de membranas ha suscitado el interés de la comunidad científica en las últimas décadas porque permite, de forma energéticamente eficiente, la filtración de corrientes acuosas, tanto para depuración como para potabilización, y la recuperación de disolventes orgánicos. La ósmosis inversa, ampliamente utilizada para la desalinización de aguas salobres y marinas, ha permitido el abaratamiento del uso del agua de mar en zonas desérticas. La nanofiltración, tecnología más reciente, ha favorecido la optimización de algunos procesos de separación que antes eran lentos y costosos. Sin embargo, todavía la tecnología de membranas presenta muchas limitaciones que podrían superarse mediante el desarrollo de nuevos materiales que permitiesen la fabricación de membranas más versátiles (estables ante un abanico más amplio de disolventes y condiciones de operación) y más permeables.

Esta tesis doctoral presenta, entonces, la investigación de nuevos materiales para su aplicación en la síntesis de membranas, utilizadas en la separación molecular de corrientes acuosas y orgánicas mediante nanofiltración. Esto es, corrientes compuestas, o bien de moléculas orgánicas de entre 200 y 1000 Da o sales compuestas por iones divalentes (sales cuyo peso molecular supera los 50 Da) en agua, o bien de moléculas orgánicas de los tamaños indicados en disolventes orgánicos (principalmente metanol). El material compuesto de la membrana se sintetiza en forma de capa fina (de entre 50-150 nm de grosor) sobre otra membrana mucho más permeable y sin capacidad separadora que hace de soporte. Este conjunto se denomina membrana compuesta de capa fina (TFC, *thin film composite*). Si la capa fina se combina con partículas nanométricas (< 100 nm), se denomina entonces membrana nanocompuesta de capa fina (TFN, *thin film nanocomposite*).

Los materiales nanoestructurados que se combinaron con la capa fina polimérica son nanopartículas metal-orgánicas porosas (MOF). Estas son estructuras porosas formadas por iones o clústeres metálicos coordinados con ligandos orgánicos, que se caracterizan por su gran superficie específica, por su carácter inorgánico-orgánico (interesante en cuanto a posibles interacciones con un polímero) y por las posibilidades de modificación y control de su estructura porosa y sus propiedades físico-químicas. En cuanto a la aplicación de los MOF en membranas TFN, estos son interesantes por su carácter orgánico, por el carácter hidrófobo/hidrófilo y por su porosidad y área superficial.

La tesis doctoral, entonces, busca optimizar este proceso de separación, denominado nanofiltración mediante el desarrollo de materiales capaces de mejorar las prestaciones de los materiales actuales. En primer lugar, en soportes planos, se ha modificado el material del que está hecha la capa fina de la membrana TFC. Para ello, como material base se utiliza una poliamida aromática con un alto grado de entrecruzamiento de sus cadenas, sintetizada mediante polimerización interfacial (IP). Este grado de entrecruzamiento le otorga a la capa polimérica un gran potencial de retención de los solutos de interés y, además, estabilidad química ante parte de los disolventes orgánicos más comunes utilizados en la industria (alcoholes, dimetilformamida o tetrahidrofurano, entre otros). Esta poliamida se combina con diferentes MOF para obtener membranas TFN modificando así las propiedades físico-químicas de la capa, como son la rugosidad superficial, el carácter hidrófilo/hidrófobo, el grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas o simplemente para crear huecos en el seno de la capa que forma. En segundo lugar, se han desarrollado estrategias para la preparación de membranas TFC y TFN con MOF en soportes de fibra huecas (soporte tubular de bajo diámetro interno). Estas fibras huecas tienen una elevada relación área de membrana/volumen de módulo ($\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$) que les otorga una alta productividad. Su fabricación ha supuesto la

implementación de técnicas innovadoras como la síntesis mediante microfluídica en el interior de las mismas, lo que supone un ahorro de reactivos y un control preciso del espesor. En tercer lugar sobre las fibras huecas se han sintetizado novedosas membranas bicapa donde una capa de MOF se sintetiza sobre el soporte de fibra hueca y sobre este se sintetiza la capa de poliamida. Finalmente se ha profundizado en el escalado del proceso.

El contenido de esta memoria se distribuye en 6 estudios (cada uno de ellos en un capítulo diferente). Los dos primeros consisten en explorar la modificación de la capa fina de membranas TFC planas utilizando nanopartículas de MOF nunca antes usadas para este fin. En el primer estudio, la capa fina, combinada con MIL-68(Al), MIL-101(Cr) o ZIF-11, se sintetizó sobre un soporte plano de poliimida P84®. Las membranas resultantes se probaron en la filtración de un colorante (amarillo crepúsculo, 452 Da) para observar el efecto de cada MOF en el funcionamiento de dicha membrana. Además, se hizo un estudio del efecto en la nanofiltración de diferentes parámetros de la síntesis de la capa fina; dado que la capa fina se obtiene mediante la reacción de dos monómeros, se modificó la concentración de uno de ellos y el tiempo de reacción. También se estudió el efecto en la nanofiltración de tratamientos químicos aplicados sobre la capa después de la síntesis. En cuanto a sustancias filtradas, se probaron diferentes disolventes, como el tetrahidrofurano, la acetona o el agua, y otros solutos como el rosa de bengala (1017 Da) o la naranja de acridina (265 Da). Esto permitió observar efectos como el ensuciamiento o la interacción membrana-disolvente, que se cuantificó con la aplicación de los parámetros de Hansen. Lo anterior se complementó con los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales utilizados y de las membranas preparadas. Las técnicas utilizadas fueron la microscopía electrónica SEM, XPS, ángulo de contacto y FTIR para las membranas y SEM, TEM, XRD, FTIR, TGA y adsorción de nitrógeno para los MOF. Como resultado, se obtuvo una nueva membrana plana TFN combinada con ZIF-11 que mejoraba el funcionamiento de la TFN-MIL-101(Cr) ya publicada con anterioridad. Además, se observó cómo otras cualidades de los MOF, distintas a su hidrofobicidad/hidrofilicidad o área superficial/tamaño de poro, como influencias químicas de las partículas en la polimerización de la capa fina o efectos en la misma de aglomerados de las nanopartículas, podían influir positivamente en el funcionamiento de la membrana. Finalmente, se observaron interesantes interacciones membrana-disolventes y membrana-soluto que pueden tanto potenciar como penalizar la permeación del disolvente.

En el segundo estudio, se observó el efecto de la combinación de los MOF MIL-101(Cr) y ZIF-11 en la capa fina de poliamida en la nanofiltración. Las disoluciones alimentadas constaban de metanol con amarillo crepúsculo o naranja de acridina. De nuevo, los resultados de la filtración se complementaron con resultados obtenidos de la caracterización de ambos MOF y de las membranas. Como novedad, se realizó la caracterización por TEM y STEM, junto con EDS, de un fragmento de la capa fina combinada con ambos MOF deliberadamente desprendida del soporte. Se corroboró que los llamados parámetros de Hansen pueden ayudar a explicar el ensuciamiento. Finalmente, se realizó un estudio del efecto de la temperatura sobre la nanofiltración. Como conclusión, se observó una sinergia entre ambos MOF, dada por el carácter hidrófilo y la gran porosidad del MIL-101(Cr), combinados con la hidrofobicidad del ZIF-11, que da lugar a una membrana más versátil con un funcionamiento intermedio o incluso superior en permeación de metanol y rechazo de solutos que las membranas con solo MIL-101(Cr) o solo ZIF-11. Además, se observó un efecto irreversible en la permeación de disolvente en la membrana una vez el proceso supera la temperatura de 55 °C.

Los dos estudios siguientes, el tercero y cuarto, consisten en la síntesis de capas finas de poliamida en las superficies interna y externa de fibras huecas de polisulfona. Como la polisulfona resiste muy pocos disolventes orgánicos, el único disolvente utilizado en la nanofiltración fue el agua. En estos estudios, se utilizó una fibra hueca comercial de 250 μm de diámetro interno y 380 μm de externo. Normalmente, los soportes poliméricos utilizados para la síntesis de capas finas que en la bibliografía se estudian suelen tener poros superficiales de 100 nm de diámetro y rugosidades relativamente bajas, de alrededor de 60 nm. La novedad, entonces, de estos estudios consiste en que los poros superficiales de ambas superficies (externa e interna) de la fibra hueca utilizada son significativamente mayores, llegando a superar la micra en el caso de la superficie interna. La rugosidad, por otro lado, supera los 100 nm en la superficie externa, y los 500 nm en la interna.

En el tercer estudio, se sintetizó una capa fina, o bien en la superficie externa, o bien en la interna del soporte, y se comprobó el funcionamiento de ambas en la nanofiltración de naranja de acridina en agua. Se observó cómo la rugosidad, el tamaño de poro y el método de síntesis (síntesis microfluídica para la capa de poliamida en el lumen de la fibra) podían tener un efecto decisivo en el funcionamiento de la membrana, especialmente en la permeación de agua. Los resultados obtenidos se completaron con la caracterización de las membranas TFC sintetizadas y del soporte mediante microscopías SEM (superficie y área transversal) y AFM. Además, se obtuvieron lamelas de las membranas mediante microtomía a temperatura ambiente, para así observar la sección transversal en microscopía TEM. Esto permitió visualizar la morfología de la capa fina sintetizada sobre la superficie externa o interna y su grosor y obtener así, más información para explicar cómo ambas superficies influyen en la formación de la capa. Finalmente, se simuló mediante un software comercial la nanofiltración a través de ambas capas finas para comparar los resultados simulados con los experimentales.

En el cuarto estudio, se utilizó como soporte el mismo que en el tercero y se sintetizó, una vez más, la capa fina de poliamida, o bien en la superficie externa, o bien en la interna utilizando en este segundo caso la síntesis con microfluídica. La diferencia con el anterior estudio reside en que esta vez la capa fina se combinó con nanopartículas de MIL-101(Cr), dando lugar a capas más permeables. Para la nanofiltración se utilizó la disolución de alimentación de naranja de acridina en agua. No obstante, la caracterización aportada cambió: se disolvió selectivamente el soporte de polisulfona de las membranas TFN sintetizadas mediante dimetilformamida (que no llega a disolver la poliamida), logrando así que la capa fina quedase sobrenadando en el seno del disolvente. Estas capas desprendidas se depositaron sobre rejillas de TEM para su análisis. Ambos tipos de capas (la sintetizada en el lumen y en la superficie exterior de la fibra) se observaron mediante microscopía TEM. La sintetizada sobre la superficie externa, además, se observó mediante microscopía STEM y se analizó mediante EDS para detectar el Cr del MOF y confirmar la presencia del MIL-101(Cr). La sintetizada sobre la superficie interna, sin embargo, se analizó mediante difracción de electrones para detectar las distancias entre planos característicos del MIL-101(Cr).

En el quinto estudio, se modificó la estructura de la membrana. Esta vez no se sintetizó una membrana TFN como hasta ahora, sino que el MOF se sintetizó entre la capa fina de poliamida y el soporte en forma de una capa continua (logrando así una membrana bicapa poliamida-MOF). Esta síntesis se llevó a cabo únicamente sobre la superficie interna de un soporte de fibra hueca de poliimida P84® con 200 μm de diámetro interno y 350 μm de externo, proporcionados a través de una colaboración con investigadores del centro tecnológico Tecnalia. Los resultados de nanofiltración (naranja de acridina en agua), se complementaron

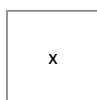
con la caracterización del MOF utilizado (ZIF-93) mediante SEM, TGA, XRD y adsorción de nitrógeno y la caracterización de las membranas (soporte, membrana TFC y bicapa), mediante microscopía SEM de la superficie y del área transversal de las mismas. La membrana lograda resultó ser más permeable e incluso más selectiva que la membrana TFC correspondiente, probablemente porque el ZIF-93 no se incluyó en la estructura de la membrana en forma de nanopartículas dispersas, sino como una capa continua debajo de la capa de poliamida, disminuyendo el riesgo de formación de defectos.

El sexto y último estudio corresponde a la estancia de investigación en la empresa, Polymem, que cedió también los soportes de polisulfona utilizados en los estudios tres y cuatro. Polymem se encuentra en Toulouse, Francia, y se dedica a la fabricación de fibras huecas y de módulos de membrana para tratamiento de corrientes acuosas mediante microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa. La estancia consistió en la exploración de estrategias de escalado de la síntesis lograda a escala de laboratorio en el estudio tres. En los estudios tres, cuatro y cinco, solo se sintetizaba y probaba en nanofiltración una sola fibra hueca al mismo tiempo. Durante la estancia, se programaron los experimentos para probar la síntesis en 10 fibras a la vez, con la posibilidad de incluir más si el experimento tenía éxito. Aquí, entonces, se probaron diversos métodos de síntesis y se mostraron los resultados que los módulos fabricados tuvieron en la nanofiltración de una disolución acuosa de CaCl_2 . Se incluyó, además, imágenes de microscopía SEM de fibras contenidas en los módulos más efectivos. Se obtuvieron módulos de membrana selectivos a la sal filtrada, aunque los valores de rechazo fueron menores a lo esperado (20-60% frente a un 90% esperado). Se confirmó mediante microscopía SEM que las capas de poliamida se sintetizaron de forma continua y homogénea, pudiendo descartar así que hubiese defectos evidentes.

“Para triunfar, el solo planteamiento es insuficiente.

También se debe improvisar.”

Salvor Hardin. De “Fundación” (1951), novela de Isaac Asimov.



Agradecimientos

Hace cuatro años, no tenía claro qué quería hacer después de haber superado el Grado y Máster en Ingeniería Química. Solo sabía que investigando me sentía realizado. La investigación me planteaba retos que podían hacerme mejorar en todos los aspectos.

Debo agradecer a Joaquín Coronas y Carlos Téllez la oportunidad de comenzar con tan buen pie mi vida profesional. En estos cuatro años en su grupo de investigación he aprendido muchísimo y he conocido a muchas personas interesantes. Además, he dado mis primeros pasos en la Ciencia y he podido dejar mi granito de arena en el mundo: mis primeras publicaciones, congresos y colaboraciones. Por toda esta experiencia, hay una diferencia abismal entre el Carlos que comenzó la tesis y el Carlos que la termina.

Por supuesto debo agradecer toda la ayuda y atención recibida a todo el personal técnico del Instituto de Nanociencia de Aragón, del Laboratorio de Microscopías Avanzadas, del Servicio General de Apoyo a la Investigación y del departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza. Además, agradecer a toda la gente de Polymem, en especial al Dr. Olivier Lorain, William Marechal y al Dr. Jean-Michel Espenan, por permitirme pasar los tres meses de estancia en sus instalaciones.

Gracias a los compis de trabajo del despacho, todos los que siguen y todos con los que coincidí y que acabaron antes que yo. Especialmente a: Marta, Lorena, Adelaida, Javi, Víctor, Lidia, Yolanda. De una manera u otra todos me habéis ayudado.

Los amigos también han sido muy importantes estos cuatro años: amigos de la Universidad, amigos de la tesis, a los amigos de toda la vida y por supuesto, a los compis de Adversiones . Todos ellos aportaron una gran ayuda psicológica para acabar el doctorado.

Por último, no puedo olvidarme de Irantzu, por supuesto. Gracias por todo \m/.

Agradecimientos especiales, a mi padre, mi madre y a mi hermana. Han sido el pilar fundamental. No hubiese llegado hasta aquí sin ellos.

Tabla de contenidos

Resumen.....	v
Agradecimientos	xi
1. Contexto, objetivos y estructuración de la memoria.....	2
1.1. Contexto científico	4
1.2. Objetivos	6
1.3. Estructura de la tesis	8
2. Introducción	12
2.1. Materiales metal-orgánicos nanoestructurados.....	12
2.1.1. ZIF-11.....	14
2.1.2. ZIF-93.....	15
2.1.3. MIL-101(Cr)	15
2.1.4. MIL-68(Al).....	16
2.2. Tecnología de separación por membranas	17
2.2.1. Clasificación según la fuerza impulsora de la separación	17
2.2.2. Nanofiltración.....	18
2.2.3. Modelos de transporte.....	20
2.2.4. Fenómenos limitadores en la separación por membranas.....	22
2.3. Estructura de las membranas y de los módulos de membrana.....	23
2.3.1. Membranas o soportes asimétricos porosos	24
2.3.2. Capa ultrafina selectiva	26
2.3.3. Módulos de membrana.....	29
2.4. Síntesis microfluídica.....	31
3. Parte experimental.....	34
3.1. Síntesis de nanopartículas MOF.....	34
3.1.1. ZIF-11.....	34
3.1.2. MIL-68(Al).....	34
3.1.3. MIL-101(Cr) en microondas.....	34
3.1.4. MIL-101(Cr) en autoclave.....	34
3.2. Síntesis de membranas	35
3.2.1. Síntesis del soporte asimétrico	35
3.2.2. Síntesis de membranas planas TFC y TFN.	35
3.2.3. Síntesis de membranas TFC y TFN en la superficie externa de fibras huecas.....	38
3.2.4. Síntesis de membranas TFC y TFN en la superficie interna de fibras huecas.	39

3.2.5.	Síntesis de membranas de ZIF-93 y bicapa PA-ZIF-93.....	40
3.3.	Caracterización de materiales.....	41
3.3.1.	Difracción de rayos-X (XRD)	41
3.3.2.	Análisis termogravimétrico (TGA)	41
3.3.3.	Adsorción de N ₂	41
3.3.4.	Espectroscopia infrarroja con ATR (FTIR – ATR).....	41
3.3.5.	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y rayos-X de energía dispersada (EDX) 42	
3.3.6.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) y espectrometría de rayos-X de energía dispersada (EDS)42	
3.3.7.	Microscopía de fuerza atómica (AFM)	43
3.3.8.	Ángulo de contacto	43
3.3.9.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	43
3.3.10.	Espectrometría UV-vis.....	44
3.4.	Experimentos de nanofiltración.....	44
3.4.1.	Membranas planas.....	44
3.4.2.	Membranas de fibra hueca.	45
3.5.	Experimento de permeación de gases.....	46
3.6.	Modelado matemático.....	47
3.7.	Experimentos en Polymem	47
3.7.1.	Materiales utilizados	47
3.7.2.	Estrategias para el escalado de la síntesis	47
3.7.3.	Planta de nanofiltración	50
4.	MOF nanoparticles of MIL-68(Al), MIL-101(Cr) and ZIF-11 for thin film nanocomposite organic solvent nanofiltration membranes.....	54
4.1.	Introduction	54
4.2.	MOF characterization.....	55
4.3.	Effect of support on OSN performance.....	57
4.4.	Effect of post-treatment on OSN	59
4.5.	Effect of concentration of TMC and polymerization time on OSN	60
4.6.	Membrane characterization.....	60
4.7.	Effect of MOFs on OSN.....	63
4.8.	Effect of solvents.....	64
4.9.	Effect of solutes.....	66
4.10.	Conclusions.....	68
4.11.	Acknowledgements.....	68

5. Simultaneous use of MOFs MIL-101(Cr) and ZIF-11 in thin film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration	70
5.1. Introduction	70
5.2. MOF and membrane characterization	70
5.3. OSN measurement	76
5.4. Effect of the post-treatment	79
5.5. Effect of operation time	80
5.6. Effect of the temperature	81
5.7. Conclusions	83
5.8. Acknowledgements.....	83
6. Nanofiltration thin film composite membrane on either the internal or the external surface of a polysulfone hollow fiber.....	86
6.1. Introduction	86
6.2. Characterization	87
6.3. Nanofiltration	91
6.3.1. Hollow fiber substrate performance	91
6.3.2. TFC membrane performance	92
6.3.3. TFC performance based on the mathematical model.....	95
6.3.4. Comparison with other results in the literature	97
6.4. Conclusions	101
6.5. Acknowledgements.....	101
7. Polyamide-MIL-101(Cr) thin films synthesized on either the outer or inner surfaces of a polysulfone hollow fiber for water nanofiltration	104
7.1. Introduction	104
7.2. MIL-101(Cr) characterization	105
7.3. Membranes characterization	106
7.3.1. Hollow fiber support.	106
7.3.2. Outer TFN-MIL-101(Cr) membrane.....	107
7.3.3. Inner TFN-MIL-101(Cr) membrane.....	109
7.4. Nanofiltration tests	110
7.5. Conclusions	112
7.6. Acknowledgements.....	113
8. Polyamide/MOF bilayered thin film composite hollow fiber membranes with tuned MOF thickness for water nanofiltration	116
8.1. Introduction	116
8.2. MOF characterization.....	117
8.3. Membrane characterization.....	117

8.4.	Nanofiltration	121
8.5.	Conclusions	124
8.6.	Acknowledgements.....	125
9.	Scale-up of the synthesis of a TFC membrane on a commercial polysulfone hollow fiber (research stay).....	128
9.1.	Nanofiltration tests	128
9.2.	Modules characterization	129
9.3.	Conclusions	130
9.4.	Acknowledgements.....	130
10.	Summary and conclusions.....	132
10.1.	Summary	132
10.2.	Conclusions.....	134
10.2.1.	MOF nanoparticles of MIL-68(Al), MIL-101(Cr) and ZIF-11 for thin film nanocomposite organic solvent nanofiltration membranes	135
10.2.2.	Simultaneous use of MOFs MIL-101(Cr) and ZIF-11 in thin film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration	136
10.2.3.	Nanofiltration thin film composite membrane on either the internal or the external surface of a polysulfone hollow fiber	136
10.2.4.	Polyamide-MIL-101(Cr) thin films synthesized on either the outer or inner surfaces of a polysulfone hollow fiber for water nanofiltration	137
10.2.5.	Polyamide-MOF bilayered thin film composite hollow fiber membranes with tuned MOF thickness for water nanofiltration.....	137
10.2.6.	Scale-up of the synthesis of a TFC membrane on a commercial polysulfone hollow fiber (research stay)	138
11.	Conclusiones.....	142
11.1.	Nanopartículas MOF de MIL-68(Al), MIL-101(Cr) y ZIF-11 para membranas nanocompuestas de capa fina	142
11.2.	Uso simultáneo de los MOF MIL-101(Cr) y ZIF-11 en membranas TFN para nanofiltración de disolventes orgánicos	143
11.3.	Membrana compuesta de capa fina sobre la superficie interna o externa de una fibra hueca de polisulfona.....	143
11.4.	Capa fina poliamida-MIL-101(Cr) sobre la superficie externa e interna de un soporte de fibra hueca de polisulfona	144
11.5.	Membrana bicapa poliamida-MOF en fibras huecas para nanofiltración de agua	145
11.6.	Escalado de la síntesis de la capa fina de poliamida en la superficie interna de una fibra hueca comercial (estancia)	145
12.	Bibliografía y glosario	150
12.1.	Bibliografía	150

12.2.	Glosario	164
-------	----------------	-----

1. Contexto, objetivos y estructuración de la memoria



OpenClipart-Vectors (pixabay.com)

1. Contexto, objetivos y estructuración de la memoria

Esta tesis doctoral, titulada “Estrategias de síntesis de capas finas de poliamida y MOF-poliamida sobre soportes planos y de fibra hueca para su aplicación en nanofiltración de disolventes orgánicos y agua” 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.

Desde la década de los 90, el grupo CREG se ha ocupado de investigar la síntesis y modificación de nanoestructuras para su aplicación en tecnologías de separación y en ingeniería de reactores. Las zeolitas fueron las más utilizadas al inicio, seguidas por otros materiales como los titanosilicatos o sílices mesoporosas. Sin embargo, en los últimos años, el grupo se ha centrado en los compuestos metal-orgánicos porosos y en los materiales basados en el grafeno. La tecnología de membranas es la operación de separación más investigada en el CREG, tanto para la separación de gases, como para la separación de mezclas de líquidos y separación de compuestos suspendidos o disueltos en líquidos.

La tesis doctoral que aquí se presenta continúa una línea de investigación iniciada en 2013 durante la tesis doctoral de Sara Sorribas Roca, titulada “*Desarrollo de Materiales Nanoestructurados Porosos para su Aplicación en Procesos de Separación mediante Membranas Híbridas de Matriz Polimérica*”. En ella se desarrollaron por primera vez membranas nanocompuestas de capa fina (*thin film nanocomposite*, TFN) combinadas con MOF, para su utilización en la nanofiltración de disolventes orgánicos. Además, esta tesis se ve influida directamente por la tesis concluida en 2017 por Luis Fernando Cacho Bailo, titulada “*Membranas Continuas y Soportadas de MOF para Separación de Mezclas Gaseosas*” que supuso la primera incursión del grupo en fibras huecas y síntesis microfluídica. Estas son dos tesis de otras 17 que se han defendido en el grupo desde 2010:

- “*Desarrollo de Materiales Laminares Porosos para la Preparación de Membranas Híbridas*”. Patricia Gorgojo Alonso (2010).
- “*Membranas Híbridas Polímero-Material Nanoestructurado Poroso para la Separación de Mezclas Gaseosas*”. Beatriz Zornoza Encabo (2011).
- “*Síntesis y Aplicación de Titanosilicatos y Estañosilicatos Laminares y Deslaminados*”. César Rubio Hortells (2012).
- “*Estudio Estructural de Materiales Laminares y su Aplicación en Membranas Mixtas Material Laminar-Polímero*”. Alejandro Galve Guinea (2013).
- “*Nanocomposite Materials for Membrane Separations Processes*”. Daniel Sieffert (2013).
- “*Encapsulación en Materiales Inorgánicos Porosos para Aditivar Fibras de Poliamida*”. Eduardo Pérez García (2013).
- “*Nuevas Estrategias para Sintetizar Zeolitas y MOF. Aplicación a la Separación de Gases con Micromembranas*”. Marta Navarro Rojas (2013).
- “*Síntesis de Materiales Nanoestructurados Porosos en Presencia de Cafeína con Aplicación a la Liberación Controlada*”. Nuria Liédana Pérez (2014).
- “*Nuevas Estrategias de Síntesis de MOF y su Aplicación como Relleno en Membranas Poliméricas para Separación de Gases*”. Beatriz Seoane de la Cuesta (2014).
- “*Materiales Laminares y Porosos Para su Aplicación al Desarrollo Sostenible*”. Sonia Castarlenas Sobreviela (2014).

- *“Desarrollo de Materiales Nanoestructurados Porosos para su Aplicación en Procesos de Separación mediante Membranas Híbridas de Matriz Polimérica”*. Sara Sorribas Roca (2014).
- *“Modelling Study of Vanadium Bases Alloys and Crystalline Porous Materials for Gas Separation Membranes”*. Jenny Borisova Evtimova (2016).
- *“Innovaciones en Sílices Mesoporosas, Silicatos Laminares y MOF para la Transformación de Azúcares en Ácido Láctico y Derivados”*. Beatriz Murillo Esteras (2017).
- *“Membranas Continuas y Soportadas de MOF para Separación de Mezclas Gaseosas”*. Luis Fernando Cacho Bailo (2017).
- *“Polímeros de Coordinación: Transformaciones Cristalinas y Separación de Gases Mediante Membranas”*. Adelaida Perea Cachero (2017).
- *“Synthesis and Characterization of Polyimide-Based Mixed Matrix Membranes for CO₂/CH₄ Separation”*. Mohd Zamidi Ahmad (2018).
- *“Preparation and Characterization of Mixed Matrix Membranes for Gas Separation and Pervaporation”*. Roberto Castro (2018).
- *“Síntesis de Materiales Metal-Orgánicos y Encapsulación de Moléculas Bioactivas”*. Rebeca Monteagudo Oliván (2018).
- *“MOF-Based Polymeric Membranes for CO₂ Capture”*. Javier Sánchez Laínez (2019).
- *“Desarrollo de Membranas Nanocompuestas de Película Delgada Basadas en Materiales Metal-Orgánicos Porosos y Grafeno para su Aplicación en Nanofiltración”*. Lorena Paseta Martínez (2019).

Toda la memoria está centrada en la separación de solutos disueltos en disolventes orgánicos o agua, mediante membranas poliméricas planas o de fibra hueca combinadas con nanopartículas de MOF. Como los solutos que se separan son compuestos orgánicos de entre 200 y 1000 Da, el proceso de separación recibe el nombre de nanofiltración (aunque como se verá más adelante, también se separan sales por debajo de 200 Da). En este sentido, se presentan dos novedades con respecto a lo ya publicado en bibliografía hasta 2015. Por un lado, se explora la posible aplicación de diversos MOF, que en el momento de la investigación no se habían utilizado para nanofiltración u ósmosis inversa, en membranas TFN planas. Por otro lado, se ha querido reproducir las síntesis de esta clase de membranas en soportes de fibra hueca que poseen una elevada relación área de membrana/volumen de módulo y, por tanto, tienen mayor potencial productivo en aplicaciones industriales en un contexto en el que se apuesta por la intensificación de procesos. De este modo, la combinación de la adición de MOF, cuya función es la de aumentar la permeación de la membrana sin reducir el rechazo del soluto, y la síntesis de esta clase de membranas en fibras huecas, hacen que el objetivo último de la investigación sea el de optimizar la separación por membranas con vistas a una futura aplicación comercial.

Además, durante el último año de la tesis, se realizó una estancia predoctoral en una empresa localizada en Castanet-Tolosan (Francia), Polymem Membranes Manufacture, suministradora de una parte importante de las fibras huecas utilizadas como soporte en esta tesis. Dado que la estancia duró tres meses, se solicita la *Mención Doctorado Internacional* para esta tesis. La estancia permitió explorar estrategias para el escalado de una parte de la tesis doctoral, obteniendo así información muy valiosa sobre la posible aplicación industrial de la misma.

Por un lado, la experimentación en esta tesis ha sido posible gracias a los siguientes proyectos, a los que se agradece su financiación:

- “Innovaciones en MOFs para Aplicaciones Energética y Ambientalmente Eficientes: Nanofiltración y Catálisis en Biorrefinerías”. MAT2013-40556-R financiado por la Agencia Estatal de Investigación (AEI) del Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO).
- “Avances en membranas de fibra hueca basadas en MOFs y grafeno enfocadas a procesos eficientes de Separación”. MAT2016-77290-R cofinanciado por la AEI del MINECO y del Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).
- “Grupo de Investigación en Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG)”. T05 y T43-17R cofinanciado por el del Gobierno de Aragón y FEDER Aragón.

Por otro lado, se ha contado durante la tesis con las subvenciones destinadas a la contratación de personal investigador predoctoral en formación para el período 2016-2020 del Gobierno de Aragón, cofinanciadas con el Programa Operativo Fondo Social Europeo (FSE) Aragón 2014-2020, a los que se agradece su financiación. Además, la beca Erasmus + de 2019 del Campus Iberus complementó la financiación del Gobierno de Aragón durante los tres meses de estancia en Castanet-Tolosan.

Hasta el momento, como resultado en términos de transferencia de conocimientos, a raíz de esta tesis doctoral se ha logrado publicar tres artículos científicos y una revisión sobre la síntesis microfluídica de MOF que, como se verá a lo largo de la memoria, juega un papel relevante en la tesis.

- MOF Nanoparticles of MIL-68(Al), MIL-101(Cr) and ZIF-11 for Thin Film Nanocomposite Organic Solvent Nanofiltration Membranes. C. Echaide-Górriz, S. Sorribas, C. Téllez, J. Coronas. RSC Advances, 2016, 6, 90417-90426.
- Simultaneous Use of MOFs MIL-101(Cr) and ZIF-11 in Thin Film Nanocomposite membranes for Organic Solvent Nanofiltration. C. Echaide-Górriz, M. Navarro, , C. Téllez, J. Coronas, Dalton Transactions, 2017, 46, 6244-6252.
- New Strategies Based on Microfluidics for the Synthesis of Metal-Organic Frameworks and Their Membranes. C. Echaide-Górriz, C. Clément, F. Cacho-Bailo, C. Téllez, J. Coronas. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6, 5485-5506.
- Polyamide/MOF Bilayered Thin Film Composite Hollow Fiber Membranes with Tuned MOF Thickness for Water Nanofiltration. C. Echaide-Górriz, J. A. Zapata, M. Etxeberria-Benavides, C. Téllez, J. Coronas. Separation and Purification Technology. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116265>

1.1. Contexto científico

Hoy en día, entre el 10 y el 15% de la energía consumida en el mundo se destina a procesos destinados a la separación de mezclas químicas, como la destilación. Es por ello necesaria la investigación, tanto a nivel académico como industrial, de nuevas formas de separación de mezclas que no involucren transferencia de energía en forma de calor, como la separación molecular a través de membranas.¹ Esta tesis, busca continuar líneas de investigación enmarcadas en esta problemática, mediante el desarrollo de membranas más permeables a algunos disolventes orgánicos y al agua, y selectivas a ciertas moléculas disueltas en estos.

Una membrana es una barrera semipermeable que es capaz de separar uno o más componentes de una mezcla, siendo el retenido la fracción que queda en el lado de la alimentación, y el permeado la que traspasa la membrana. Esta mezcla puede estar compuesta

de solo componentes en estado gaseoso (separación de gases), de solo componentes en estado líquido que pasan a fase gas en el permeado (pervaporación), o de mezclas soluto (partículas o moléculas)-líquido que en el permeado continúan en fase líquida. Un proceso de separación por membranas del último caso recibe diferentes nombres dependiendo del tamaño de los solutos a separar (ver Fig. 1-1), aunque en ocasiones, esta clasificación también responde también a la presión ejercida para llevar a cabo la separación:² ósmosis inversa para partículas de menos de 50 Å (presiones por encima de los 10 bar), ultrafiltración para partículas de entre 50 y 1000 Å (presiones entre 1 y 5 bar), microfiltración para solutos entre 1000 Å y 10 µm (presiones por debajo de 1 bar) y filtración convencional a partir de tamaños de 10 µm (presiones por debajo de 1 bar). Además, en 1984 apareció por primera vez el término nanofiltración, que describe un proceso de condiciones intermedias entre la ósmosis inversa y la ultrafiltración (ver Fig. 1-1).³ Aunque a priori las fronteras entre estos procesos son relativamente ambiguas, comercialmente la nanofiltración tiene razones para existir, ya que estas membranas no separan iones tan ligeros como la ósmosis inversa (el sodio, por ejemplo) y ofrece demasiada resistencia al flujo para separar moléculas tan pesadas como las que se separa mediante la ultrafiltración, pero ofrecen una permeación relativamente alta y un rechazo alto para sales con iones divalentes y moléculas orgánicas relativamente ligeras, como las que se encuentran entre 200 y 300 Da.

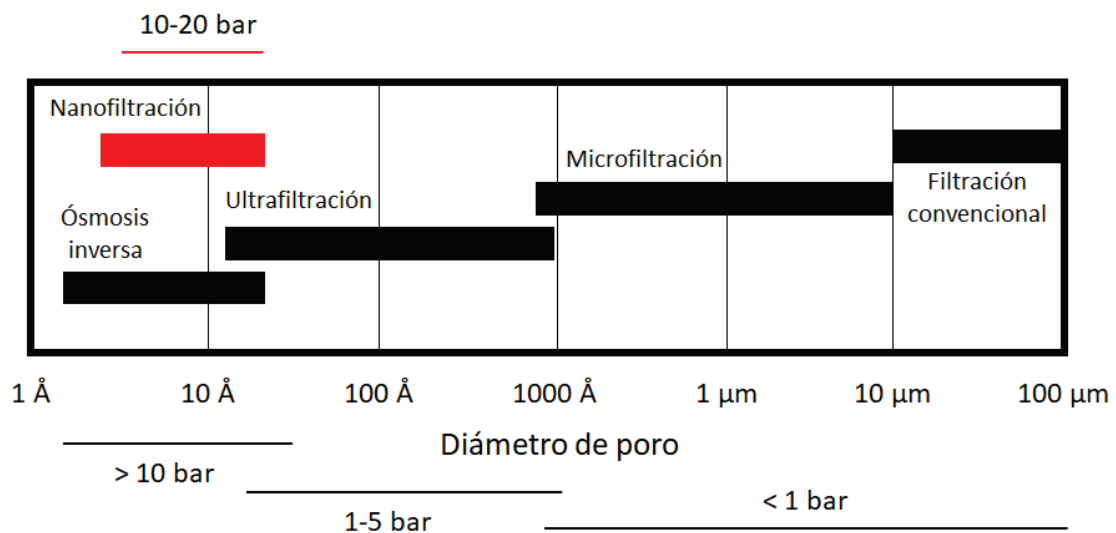


Fig. 1-1. Distintos tipos de procesos de separación soluto-líquido con membranas. Fuera del cuadro, se indican las presiones necesarias para llevar a cabo la filtración de permeado en cada región.²

En 1963, Loeb y Sourirajan publicaron la formación mediante “casting” de membranas planas asimétricas de acetato de celulosa para ósmosis inversa. Ya en años anteriores existían otras películas poliméricas que eran capaces de desalinizar agua. Sin embargo, Loeb y Sourirajan fueron los primeros en obtener un método de síntesis escalable que daba lugar a membranas que podían desalinizar agua marina (concentración de solutos disueltos de hasta 3.5%, aproximadamente 35000 ppm) con un flujo de permeado razonablemente alto, aplicando una presión moderada a la alimentación.⁴ La membrana que en esta publicación prepararon es la que pasó a ser el estándar en la desalinización en todo el mundo.

A partir de entonces, en 1981, Cadotte y cols. sintetizaron la primera membrana compuesta de capa fina (TFC, del inglés *thin film composite*) plana.⁵ Esta membrana consistía en una capa fina (de alrededor de 100 nm de grosor) de una poliamida aromática, que se había sintetizado

mediante polimerización interfacial sobre un soporte poroso asimétrico altamente permeable y sin capacidad retentiva, sintetizado mediante el método publicado por Loeb y Sourirajan.⁴ Ya en 2007, Jeong y cols.⁶ desarrollaron la primera membrana nanocompuesta de capa fina (TFN, del inglés *thin film nanocomposite*), que consistía en una membrana TFC plana en la que habían insertado nanopartículas inorgánicas porosas y cristalinas (una zeolita) en el interior de la capa fina. Desde ese momento, diversos investigadores de varios grupos desarrollaron otras membranas TFN en las que añadían otras nanopartículas como esferas huecas de zeolita,⁷ TiO₂ funcionalizado,⁸ nanotubos de carbono multicapa funcionalizados⁹ y UZM-5.¹⁰ Sin embargo, fue en el Imperial College de Londres, durante una investigación junto con el CREG de la Universidad de Zaragoza, donde se sintetizó la primera membrana TFN en la que se utilizaban MOF como nanopartículas. Sorribas y cols.,¹¹ realizaron la investigación, utilizando los MOF ZIF-8, MIL-53(Al), NH₂-MIL-53(Al) y MIL-101(Cr).

De forma paralela, pero con años de diferencia, se realizaron investigaciones para la síntesis de membranas TFC y membranas TFN sobre las superficies externa e interna de fibras huecas poliméricas. Parthasarathy y cols.¹² y Verissimo y cols.¹³ fueron los primeros en llevarlas a cabo. El interés que suscitan las fibras huecas se debe principalmente a su potencial para construir módulos de membrana de mayor ratio m²·m⁻³, lo que significa que: un módulo con mayor ratio m²·m⁻³ que otro, ocupa un mismo volumen pero es capaz de filtrar más volumen de disolvente en menos tiempo. Además, el proceso de síntesis de la capa fina sobre la superficie externa de una fibra hueca es similar al de las membranas planas, pero en el lumen, no. De hecho, para la síntesis de esta capa en el lumen se debe cambiar de método, recurriendo a uno en el que las disoluciones de síntesis no estén estáticas, sino que se muevan (se bombean). De este modo, si la fibra es lo suficientemente fina, se entra en un régimen de flujo en el rango de la microfluídica, correspondiente a bajos números de Reynolds y Péclet térmico (por debajo de 250 y 1000, respectivamente).¹⁴ Brown y cols.,¹⁵ primero, y Cacho-Bailo y cols. después,¹⁶ lograron sintetizar durante 2014 una capa continua de MOF en el interior de fibras huecas en régimen de microfluídica. Cacho-Bailo y cols.¹⁶, ya constataron en su publicación las ventajas de la microfluídica, siendo el ahorro de reactivos y disolventes, y la naturaleza secuencial de la técnica, las más interesantes. Todo ello se vio reflejado más adelante en las revisiones publicadas en el propio grupo CREG.¹⁷

Las membranas TFC se desarrollaron en un principio para la filtración de disoluciones acuosas, ya que tenía como objetivo optimizar la desalinización de aguas salobres y marinas. Sin embargo, en años posteriores, esta tecnología se aplicó también al tratamiento de dispersiones en disolventes orgánicos. Esta aplicación es más compleja debido a interacciones entre disolventes y polímeros, que no existen cuando se utiliza agua como disolvente. La dificultad en este tipo de filtración, entonces, reside en la búsqueda de polímeros para formar soportes asimétricos porosos y capas finas que sean estables ante el mayor rango de disolventes posible.

1.2. Objetivos

En esta tesis, se quieren sintetizar membranas TFN combinadas con MOF que, aplicadas a la nanofiltración, ofrezcan altos flujos de disolvente y sean altamente selectivas al soluto filtrado, siendo los procesos de producción escalables para su aplicación comercial. Para ello, en primer lugar, se desarrollaron procedimientos de preparación de membranas TFN sobre soportes planos, para a continuación progresar en estrategias para la preparación de este tipo de membranas en el lumen de fibras huecas poliméricas, para lograr así mayor escalabilidad y potencial industrial. Estas estrategias en el interior de fibras huecas se han basado en

innovadoras síntesis por microfluídica que permiten controlar la preparación de las capas y disminuir el uso de reactivos. Además, mediante este método se ha logrado preparar un tipo novedoso de membrana bicapa poliamida-MOF. La aplicación de las membranas desarrolladas en el caso de las fibras huecas se ha planteado principalmente para disoluciones acuosas, ya que las membranas (utilizadas aquí como soportes) que se venden en la industria suelen ser compatibles con pocos disolventes. Sin embargo, el primer desarrollo de la investigación sobre soportes planos está orientado también hacia el tratamiento de disoluciones en disolventes orgánicos. Conociendo los objetivos principales y globales de la tesis, se establecen los objetivos parciales por capítulos (ver Fig. 1-2) a cumplir a lo largo de la tesis:

- Síntesis de membranas TFN planas combinadas con nanopartículas de MOF para nanofiltración de disoluciones orgánicas (**capítulo 4**, ver Fig. 1-2). Estas membranas se combinarán concretamente con MIL-101(Cr), MIL-68(Al) y ZIF-11. Los dos primeros, debido a los ligandos que los forman (ácido tereftálico), tienen carácter hidrófilo; especialmente el MIL-101(Cr), debido a grupos hidroxilo presentes en la estructura. El ZIF-11, por el contrario, aportará carácter hidrófobo a la membrana. Además, el MIL-101(Cr) tiene aperturas de 1.2 y 1.6 nm, que dan acceso a cavidades de 2.9 y 3.4 nm, respectivamente, y una amplia superficie específica de entre 2000 y 3000 m²·g⁻¹,¹⁸ mientras que el ZIF-11 tiene poros muy estrechos (alrededor de 0.3 nm) y una superficie específica mucho más pequeña. Esta diferencia de propiedades puede aportar información relevante sobre cómo estas nanopartículas influyen en el funcionamiento de la membrana.

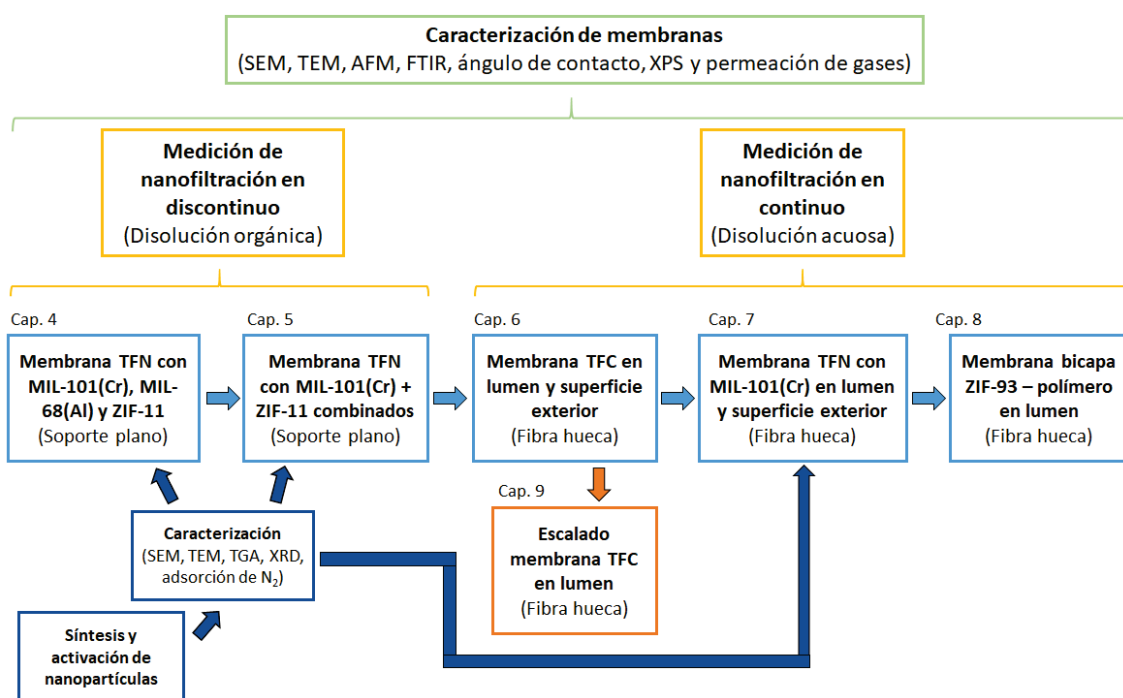


Fig. 1-2. Esquema de la experimentación en la tesis por bloques.

- Estudio del efecto de filtrar solutos de diferentes tamaños disueltos en metanol utilizando la misma membrana TFN plana. Aquí entrarán en juego fenómenos de adsorción soluto-membrana y la solubilidad del soluto en el disolvente, ambos cuantificados mediante los parámetros de solubilidad de Hansen.¹⁹

- Síntesis de membranas TFN planas preparadas combinando en la misma capa dos tipos diferentes de MOF con propiedades físico-químicas distintas para nanofiltración de disoluciones orgánicas (**capítulo 5**, ver Fig. 1-2). En este caso, en vez de añadir los MOF por separado, se combinarán las nanopartículas de MIL-101(Cr) y ZIF-11 para observar el efecto sinérgico entre ambas, dado que, como se acaba de comentar, tienen diferentes propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas así como distinto tamaño de poro.
- Estudio del efecto de la temperatura en la nanofiltración mediante la membrana TFN plana sintetizada con la combinación de ZIF-11 y MIL-101(Cr).
- Polimerización interfacial mediante microfluídica para la síntesis de la capa fina de poliamida en el lumen de fibras huecas de microfiltración cedidas por Polymem (**capítulo 6**, ver Fig. 1-2). El objetivo es comparar esta membrana TFC, en términos tanto de funcionamiento en nanofiltración como de morfología, con otra sintetizada sobre el mismo soporte de fibra hueca, pero con la capa fina en la superficie externa.
- Síntesis de una membrana TFN combinada con MIL-101(Cr) (**capítulo 7**, ver Fig. 1-2) en fibras huecas. Por un lado, con la capa fina polimérica en el lumen de la fibra, y por otro en la superficie exterior de la misma. Como en el objetivo anterior, aquí la capa se forma en el lumen mediante microfluídica y en la exterior mediante el mismo método que las membranas planas. El objetivo es comparar tanto el funcionamiento en la nanofiltración de disoluciones acuosas como la morfología de ambos tipos de membranas sintetizadas.
- Síntesis de una membrana bicapa polímero-MOF sobre un soporte de fibra hueca de poliimida proporcionada por el Centro Tecnológico Tecnalia (**capítulo 8**, ver Fig. 1-2). Primero, se debe sintetizar mediante microfluídica la capa continua de MOF ZIF-93, adaptando la síntesis de lo realizado anteriormente por Cacho-Bailo y cols.²⁰, y sobre esta, la capa de polímero, también sintetizada mediante microfluídica. Se ha escogido el ZIF-93 ya que es hidrofílico y puede sintetizarse mediante microfluídica a temperatura ambiente. Dado que esta estructura bicapa resultó ser interesante en membranas planas para nanofiltración,²¹ aquí se quiere adaptar la síntesis al lumen de una fibra hueca.
- Caracterización de los materiales en polvo y de las membranas sintetizadas mediante diversas técnicas: análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia por transformada de Fourier-reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM), espectroscopia fotoelectrónica emitida por rayos X (XPS), difracción de rayos X (XRD), ángulo de contacto, microscopía de fuerza atómica (AFM), permeación de gases y adsorción/desorción de gases, como ya se indica en Fig. 1-2.
- Por último, durante los tres meses de estancia doctoral en Polymem Membranes Manufacturer, se explora el escalado de la síntesis de una membrana TFC en el lumen de una fibra hueca de polisulfona (**capítulo 9**, ver Fig. 1-2). En vez de realizar la síntesis en una fibra hueca, se lleva a cabo en un módulo de membrana de hasta 10 fibras huecas.

1.3. Estructura de la tesis

La memoria de la tesis consta, aparte del presente **capítulo 1** donde se expone el contexto, objetivos y estructura de esta memoria, de 11 capítulos más cuyo contenido se describe brevemente a continuación.

En el **capítulo 2** se exponen los MOF y sus propiedades, especialmente las relevantes para esta tesis; la tecnología de membranas, exponiendo la clasificación de las mismas, profundizando especialmente en la nanofiltración; los dos principales modelos de transporte considerados en esta tesis, y los fenómenos que limitan la nanofiltración. Después, se expondrá la estructura de las membranas utilizadas, describiendo también la combinación de estas con los MOF y los módulos que las contienen. Finalmente, se explicará la síntesis microfluídica y las ventajas y las razones de por qué se considera para esta tesis doctoral.

En el **capítulo 3** se describirá el proceso experimental de cada bloque de experimentación (todos los bloques representados en el diagrama de la Fig. 1-2). Se enumerarán todas las técnicas de caracterización utilizadas tanto para nanopartículas como para membranas (incluido un experimento de permeación de gases), y se describirán las condiciones de medida (bloque verde en Fig. 1-2). También se hará referencia a la preparación de muestras para aquellos casos en los que resulte relevante. Se describirán las tres plantas de medida que se utilizaron para la nanofiltración (bloques naranjas en Fig. 1-2): la primera fue una planta en discontinuo utilizada con las membranas planas, y la segunda fue una planta en continuo utilizada con las fibras huecas. Finalmente, se describirá, en un apartado diferente, la planta de síntesis y de medición de nanofiltración durante la estancia (marcada en un bloque en marrón en Fig. 1-2).

En los **capítulos 4, 5, 6, 7, 8 y 9** se expondrán los resultados de las investigaciones. Cada uno de estos bloques está representado y marcado en la Fig. 1-2. En el **capítulo 4** se expondrán los resultados de las membranas TFN planas con MIL-101(Cr), MIL-68(Al) o ZIF-11 y en el **5** de las membranas TFN planas con una mezcla de ambos MIL-101(Cr) y ZIF-11. A continuación, se presentarán los **capítulos 6 y 7**, en los que se expondrán, en el primero los resultados de la síntesis de membranas TFC con la capa en el lumen con microfluídica o en la superficie externa de una fibra hueca; y en el segundo los resultados de la síntesis de membranas TFN combinadas con MIL-101(Cr), con la capa fina en ambas superficies de la misma fibra hueca. En el **capítulo 8** se discutirán los resultados de la síntesis de la doble capa ZIF-93 – polímero en el lumen de fibras huecas. Finalmente, en el **capítulo 9**, se mostrarán los resultados de la estancia en Polymem, que son el escalado de las síntesis realizadas en el **capítulo 6**. En cada uno de estos capítulos, se describirán también las caracterizaciones de tanto las nanopartículas de MOF (si han sido utilizadas), como de las membranas obtenidas.

Los **capítulos 10 y 11** corresponden a “*summary and conclusions*” y a conclusiones respectivamente. Finalmente, en el **capítulo 12** se enumera la bibliografía citada en la tesis y las abreviaturas y símbolos utilizados a lo largo del documento.

2. Introducción



Clker-Free-Vector-Images (pixabay.com)

2. Introducción

2.1. Materiales metal-orgánicos nanoestructurados

En la bibliografía, se identifica a los materiales metal-orgánicos nanoestructurados como polímeros de coordinación o como estructuras metal-orgánicas. En inglés se les llama también *metal-organic frameworks*, y de ahí se toma el acrónimo MOF. Sin embargo, los términos MOF y polímero de coordinación no son necesariamente equivalentes. Al menos, así lo indicó O. M. Yaghi, investigador que acuñó el término *metal-organic framework*.^{22,23} Este término implica que el material debe ser robusto y debe tener ligandos susceptibles de modificación química y una estructura geométrica bien definida.²⁴ Los MOF, entonces, están formados por iones o clústeres metálicos coordinados con moléculas orgánicas, denominadas ligandos, mediante enlace de coordinación, dando lugar a una red cristalina porosa que se extiende en dos o tres dimensiones.²⁵ El interés de la comunidad científica en los MOF no ha parado de crecer desde mediados-finales de la década de los 90 debido al amplio abanico de potenciales aplicaciones que estos presentan, como el intercambio iónico,²⁶ fenómenos de adsorción,²⁷⁻⁴⁰ procesos de separación,^{20,41-56} liberación controlada de fármacos,^{57,58} sensores,^{59,60} catálisis heterogénea,⁶¹⁻⁶⁶ luminiscencia⁶⁷⁻⁷⁰ y magnetismo⁷¹⁻⁷³.

Yaghi, junto con su grupo de investigación, en 1995, fue quien identificó a los MOF como redes cristalinas porosas híbridas metal-compuesto orgánico. El primero que desarrollaron fue a partir de una combinación de cobre como metal y 4,4'-bipyridina como ligando.^{22,23} A partir de entonces, se descubrieron muchas otras combinaciones metal-ligando que podrían dar lugar a otras estructuras: diferentes ligandos basados en piridinas, carboxilatos e imidazolatos, entre otros, combinados con metales de transición como zinc, cobre, hierro, aluminio, cromo, manganeso, níquel, cobalto y plata, entre otros.²⁶

Las dos familias de MOF más utilizadas en la tecnología de separación por membranas, clasificadas en función del ligando utilizado son: las estructuras tipo carboxilato, y las tipo imidazolato. Las tipo carboxilato fueron al principio las más comunes, debido a la gran variedad de combinaciones que se lograban sintetizar cambiando la posición y el número de grupos funcionales coordinables (carboxilo) en la molécula (ver Fig. 2-1A), y al control que estos proporcionaban durante la reacción de formación debido a la rigidez de la molécula.²⁵ Por otro lado, las estructuras tipo imidazolato, consisten en coordinaciones entre metales de transición y átomos de nitrógeno provenientes del imidazol (ver Fig. 2-1B). Las principales características de estos son que el ángulo formado entre los metales y el ligando (valor de 145° es similar al formado en el enlace Si-O-Si frecuentemente encontrado en las zeolitas (Fig. 2-1C)).⁷⁴

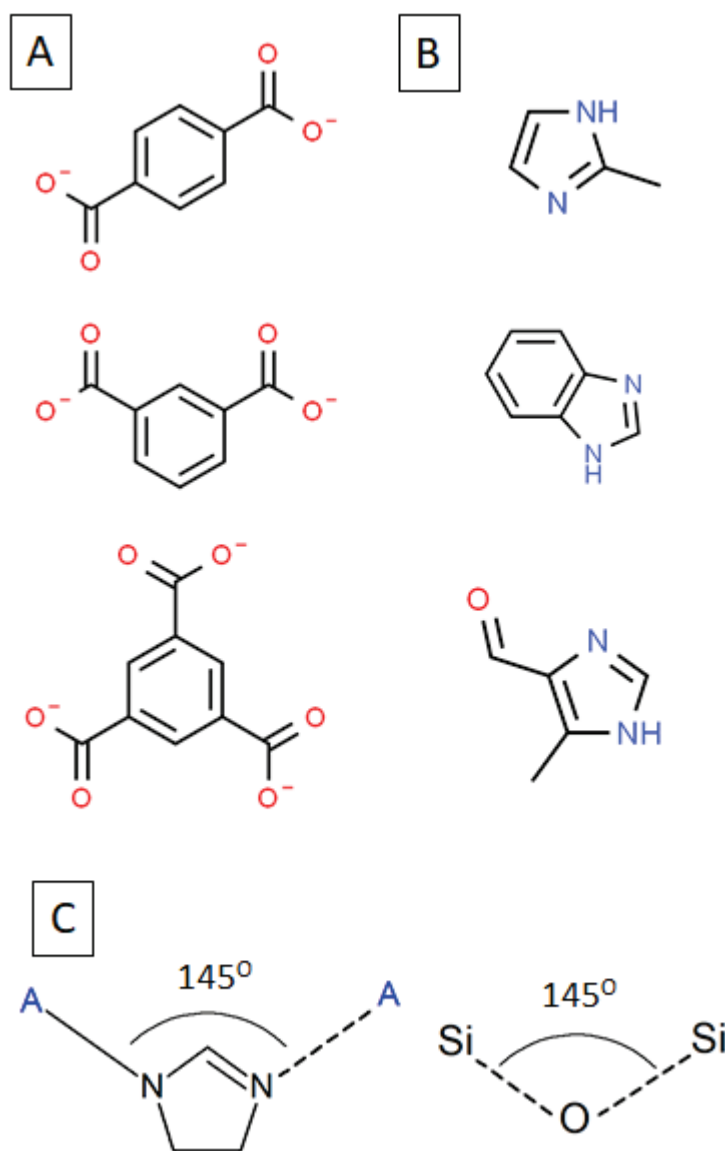


Fig. 2-1. Ligandos tipo carboxilato, de arriba abajo: tereftalato, isoftalato y trimesato (A).²⁵ Moléculas que originan ligandos tipo imidazolato, de arriba abajo: 2-metil-imidazol, benzimidazol y 4-metil-5-imidazolcarboxaldehído⁷⁴ (B) Semejanza entre el ángulo de enlace de las estructuras de MOF tipo imidazolato (ligando-metal, representado este segundo como A) y zeolitas⁷⁴ (C).

En cuanto a las propiedades de los MOF, la amplia variedad de tamaños de poro y propiedades de adsorción, así como las grandes áreas superficiales y porosidad que muestran y el carácter orgánico-inorgánico, probablemente sean las más interesantes en cuanto a su relevancia en membranas poliméricas para separaciones moleculares, como la nanofiltración, ósmosis inversa, separación de gases y pervaporación. Por ejemplo, dentro de la familia de los MOF tipo imidazolato, se encuentran los *zeolitic imidazolate frameworks* (ZIF), caracterizados por tener microporos (diámetros de poro por debajo de los 2 nm) y superficies específicas que pueden llegar a los $1800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.⁷⁴ De hecho, el tamaño de poro de una gran parte de estas estructuras (3-4 Å) suelen estar cerca de los diámetros cinéticos de los gases frecuentemente encontrados en la captura de CO_2 , como puede ser el H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 y CH_4 .¹⁷ En esta tesis, por ejemplo, se utilizarán los ZIF-11 y ZIF-93, que son compuestos formados a partir de las reacciones de Zn^{2+} con benzimidazol (blm) y 4-metil-5-imidazolcarboxaldehído (mlmc), respectivamente (ver Fig. 2-1B). Por otro lado, en la familia de los MOF tipo carboxilato, se

hallan los *Materiaux de l'Institut Lavoisier* (MIL), algunos de ellos caracterizados por tener poros de diámetro mayor (en el límite de microporos-mesoporos) y grandes superficies específicas (de hasta $2500\text{-}3000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).²⁵ En esta tesis se utilizarán los MOF MIL-101(Cr) y MIL-68(Al), ambos con el tereftalato (bdc) como ligando, y los metales Cr^{3+} y Al^{3+} como metales, respectivamente.

Por último, conviene mencionar la gran variedad de modificaciones que los MOF pueden experimentar. Estas vienen tanto de diferentes combinaciones metal-ligando, como las ya mencionadas, pero también pueden cambiar la estructura una vez han sido ya sintetizados. De esta manera, se puede cambiar de un MOF a otro diferente mediante reacción con un nuevo ligando,^{55,75,76} o se puede hacer reaccionar el MOF con un grupo funcional que se une a la estructura ya creada (funcionalización).

2.1.1. ZIF-11

El ZIF-11 es un MOF compuesto por átomos de zinc coordinados con blm (ver Fig. 2-1B y Fig. 2-2B), formando una estructura **rho** (ver Fig. 2-2A). Como en la estructura **sod**, en la red **rho** se forman ventanas romboidales y hexagonales, pero también octogonales. En este caso, tanto las ventanas hexagonales como octogonales tienen una apertura de $3.0\text{ \AA}$, que dan paso a una cavidad de $14.6\text{ \AA}$. Park y cols. sintetizaron y publicaron al mismo tiempo diversos ZIF (desde ZIF-1 hasta ZIF-12), y comprobaron la estabilidad química de los materiales sumergiéndolos en benceno, metanol, agua y una disolución de NaOH en agua durante una semana a la temperatura de ebullición de cada disolvente.⁷⁴

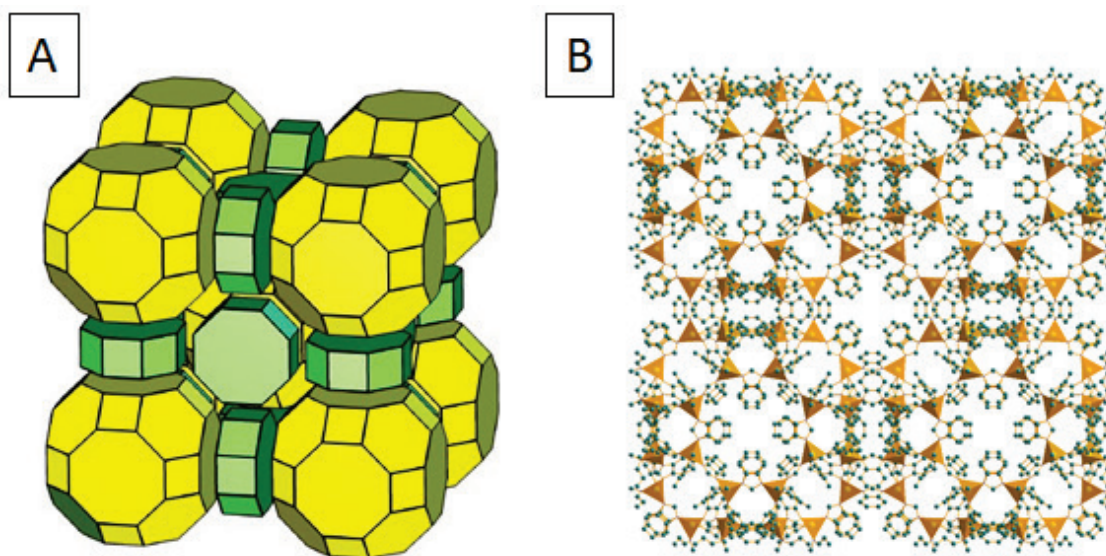


Fig. 2-2. A la izquierda se muestra una representación de la red tipo **rho**, obtenida de ref. ⁷⁷. A la derecha, se representa la estructura de cuatro celdas del ZIF-11, dibujada mediante el programa Diamond® a partir del archivo CIF correspondiente, obtenido de la ref. ⁷⁴. Los átomos de carbono se representan en gris oscuro y los poliedros, que representan la coordinación del átomo de zinc con los átomos de nitrógeno del ligando, en naranja. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

Es de especial relevancia mencionar la evolución de la síntesis de ZIF-11 después de numerosas investigaciones que pretendieron reducir la cantidad de reactivos utilizados para aumentar el rendimiento y cambiar el disolvente de síntesis, de dimetilformamida (DMF), hasta otros más verdes como el metanol.⁷⁸ Sánchez-Laínez y cols. lograron optimizar aún más la síntesis para la versión nanométrica del ZIF-11 reduciendo el tiempo de reacción, y combinando esta etapa

con la separación, ya que ambos procesos se llevaban a cabo durante la primera etapa de centrifugado.⁷⁹

Para esta tesis, el ZIF-11 se utilizará en la forma nanométrica mencionada. Cuando este MOF se sintetiza en forma nanoparticulada, no se obtiene una estructura cristalina por XRD.⁷⁹ Sin embargo, puede ser interesante ver qué efecto tiene en la nanofiltración un MOF con tamaño de poro más pequeño que otros tipo imidazolato utilizados con frecuencia en el desarrollo de membranas para nanofiltración, como el ZIF-8.^{11,80}

2.1.2. ZIF-93

El ZIF-93 es un MOF compuesto por átomos de zinc coordinados con mlmc (ver Fig. 2-1B y Fig. 2-3B), formando una estructura tipo **rho** (ver Fig. 2-3A), similar a la del ZIF-11. En este caso, por el contrario, las ventanas hexagonales y octogonales son de 3.6 Å.⁸¹ Este MOF, no se utilizará para combinar de forma nanoparticulada con las membranas TFC, sino que servirá para sintetizarlo en una membrana bicapa polímero-MOF en forma de capa continua. En el grupo CREG, Cacho-Bailo y cols. ya lograron sintetizar y depositar una capa continua de ZIF-93 en el lumen de fibras huecas para su aplicación en separación de gases.²⁰ Para esta tesis, esta síntesis se modificará para reducir tanto el espesor de esta capa, como su tiempo de síntesis. El interés de este MOF para la nanofiltración de disoluciones acuosas reside en el grupo aldehído del ligando, que otorga a la estructura un carácter ligeramente hidrófilo que podría favorecer la permeación de agua y la síntesis de la capa fina de poliamida encima más que el ZIF-11.

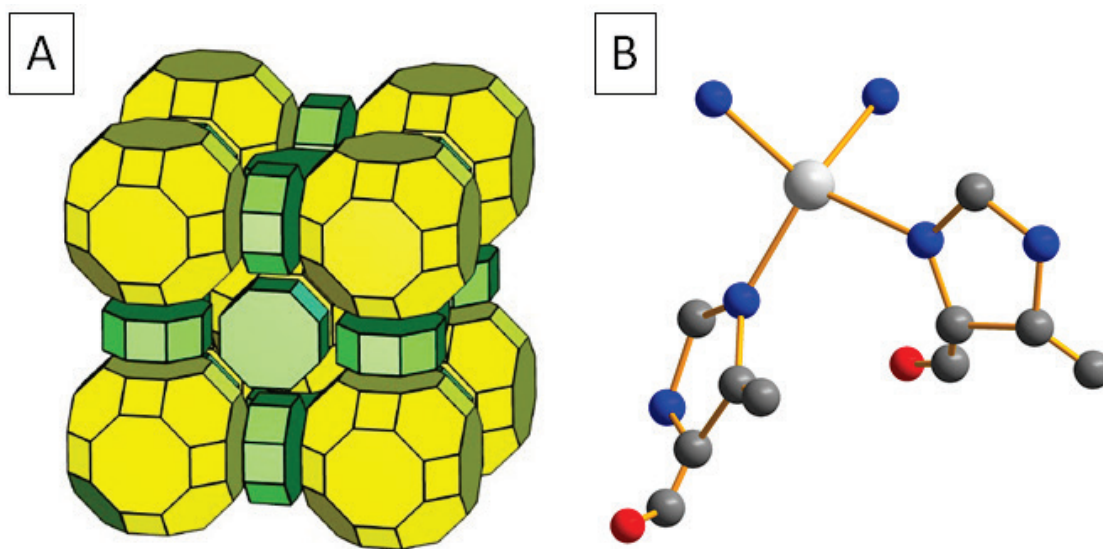


Fig. 2-3. A la izquierda se muestra una representación de la red tipo **rho**, obtenida de ref. ⁷⁷. A la derecha, se representa la unión Zn – ligando que daría lugar a la estructura del ZIF-93, todavía no resuelta y por lo tanto sin un archivo CIF correspondiente. ⁸¹. Los átomos de carbono se representan en gris oscuro; el de zinc, en gris claro; los de nitrógeno, en azul, y los de oxígeno, en naranja. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

2.1.3. MIL-101(Cr)

El MIL-101(Cr) está compuesto por clústeres de cromo trivalente (siguiendo la fórmula $\text{Cr}_3\text{O}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$) coordinados con el ligando bdc (ver Fig. 2-1A y Fig. 2-4A), formando una estructura cubica con aperturas de 1.2 y 1.6 nm (que dan acceso a cavidades de 2.9 y 3.4, respectivamente) en síntesis hidrotermal.¹⁸ Estos tamaños de poro, de tamaño considerablemente mayor que los del ZIF-11 o ZIF-93, dan paso a cavidades interiores de gran volumen ($1.9 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$). Además, el MIL-101(Cr) tiene una superficie específica BET significativamente alta ($2500 - 3000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) y carácter hidrófilo, dado este último por los

grupos hidroxilo del clúster metálico y por el propio ligando. Para la nanofiltración de disoluciones acuosas, concretamente, el carácter hidrófilo dado por el ligando, lo hace también interesante.¹¹

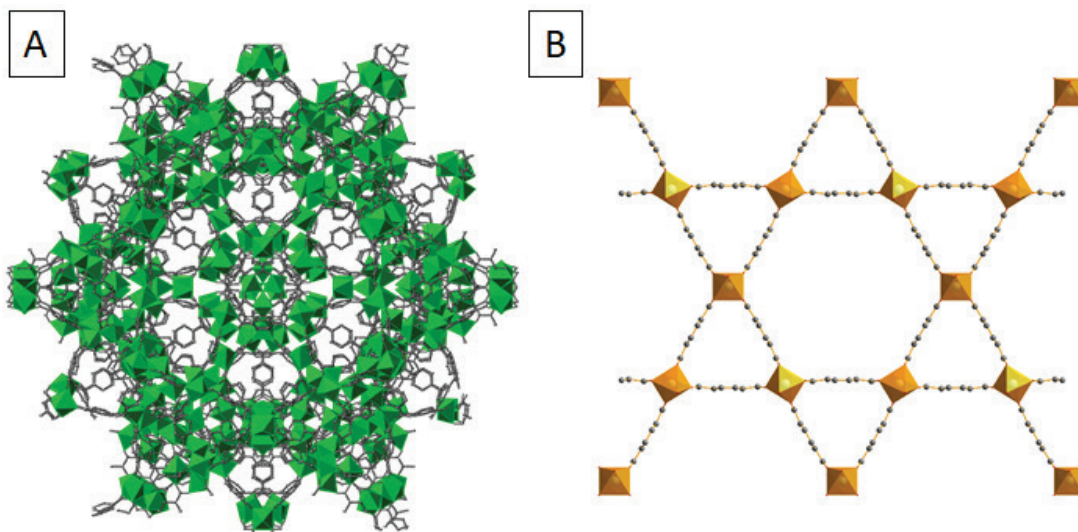


Fig. 2-4. Estructura del MIL-101(Cr) (A). Estructura del MIL-68(Al) (B). En ambos, los átomos de carbono se representan en gris y se omiten los átomos de hidrógeno por claridad. En el MIL-101(Cr), los poliedros verdes representan los clústeres fruto de la coordinación entre los átomos de cromo y de oxígeno del ligando. En el MIL-68(Al), los poliedros naranjas representan la coordinación entre los átomos de aluminio, en gris claro, y el oxígeno del ligando. La estructura del MIL-101(Cr) se ha dibujado a partir del CIF de la ref.⁸² y la del MIL-68(Al) mediante el CIF de la ref.⁸³, utilizando en ambos casos el software Diamond®.

La síntesis de este MOF ha sido ampliamente optimizada, y para este trabajo se considerarán dos métodos de síntesis producto de estas investigaciones previas. Por un lado, se utilizará una síntesis de 30 min, llevada a cabo en microondas con agitación,¹⁸ y, por otro lado, otra diferente de 8 h,⁸⁴ llevada a cabo en estufa sin agitación. La primera, que da lugar a nanopartículas de tamaños por debajo de 100 nm y homogéneamente distribuidos, se utilizará en los capítulos 4 y 7, mientras que la otra, con la que se obtiene MIL-101(Cr) de tamaños entre 100 y 200 nm y distribución más heterogénea (pero con mayor rendimiento), se utilizará en el capítulo 5.

2.1.4. MIL-68(Al)

El MIL-68(Al) está compuesto por átomos de aluminio coordinados con ligandos bdc (ver Fig. 2-1A y Fig. 2-4B) para formar clústeres metálicos octaédricos (fórmula general $\text{MO}_4(\text{OH})_2$, siendo M para metales trivalentes como Ga, In, Fe, Al, Sc y V entre otros),⁸⁵ que se juntan entre sí formando ventanas trigonales y hexagonales. Las segundas, tienen una apertura de 1.8 nm, que dan paso a una cavidad, que tras la síntesis está llena de moléculas de agua, disolvente de síntesis y restos de ligando.⁸⁶ La síntesis original consistió en utilizar vanadio como metal, y bdc como ligando en síntesis solvotermal con DMF. Para este trabajo, se utilizará un método de síntesis desarrollado en el propio CREG por Seoane y cols., mediante el cual se puede obtener MIL-68(Al) utilizando tetrahidrofurano (THF) como disolvente.⁸⁵

Como es común en los MOF, en general, el área BET del MIL-68(Al) es relativamente alta, alrededor de $1400 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, pero no tanto como la del MIL-101(Cr). Sin embargo, puede ser interesante observar cómo influye la presencia de este MOF en la membrana TFN. El MIL-68(Al), además, también tiene un carácter hidrófilo por los grupos hidroxilo de su estructura y

por el propio ligando, siendo interesante, una vez más, para la nanofiltración de disolventes polares.

2.2. Tecnología de separación por membranas

Las membranas son paredes semipermeables selectivas que permiten el paso de algunos componentes de una mezcla, pero no del resto (ver Fig. 2-5A). Las tres corrientes de flujo en una membrana son la alimentación (mezcla de entrada), el retenido (los componentes que no han permeado a través de ella) y el permeado (los componentes que sí han permeado). Para llevar a cabo dicha separación, es necesario aplicar una fuerza impulsora que provoque la transferencia de masa de un lado a otro de la membrana. Según el proceso, esta puede ser de diferente naturaleza (Fig. 2-5B): de gradiente de presión, de gradiente de concentración o presión parcial y de gradiente de potencial eléctrico.

2.2.1. Clasificación según la fuerza impulsora de la separación

Los procesos con gradiente de concentración y potencial eléctrico no están presentes en esta tesis, ni se explicarán en profundidad a lo largo de la memoria. Sin embargo, conviene mencionar los procesos actuales más representativos de ambos tipos. Por ejemplo, la ósmosis natural es el proceso típico en el que la fuerza impulsora es un gradiente de concentración (ver Fig. 2-5B). En este proceso, una membrana hace de pared entre dos compartimentos, ambos contienen sendas disoluciones; una de baja concentración de un soluto determinado, y la otra de alta concentración. Aquí, la fuerza impulsora hace que el disolvente pase del lado diluido al concentrado (sin permitir el paso de soluto) a través de la membrana, hasta igualar las concentraciones de soluto (la fuerza impulsora se haría cero).² La separación de gases (separaciones CO_2/CH_4 o H_2/CO_2)^{20,79,87} y la pervaporación (desalcoholización de disoluciones acuosas)⁸⁸ también son casos típicos. Otro ejemplo de proceso de separación, esta vez gobernado por una fuerza impulsora de potencial eléctrico, es la electrodiálisis (ver Fig. 2-5B). Aquí, una sustancia ionizada en disolución tiende a ser retenida en la membrana, migrando al ánodo si es de carga negativa o al cátodo si es de carga positiva.²

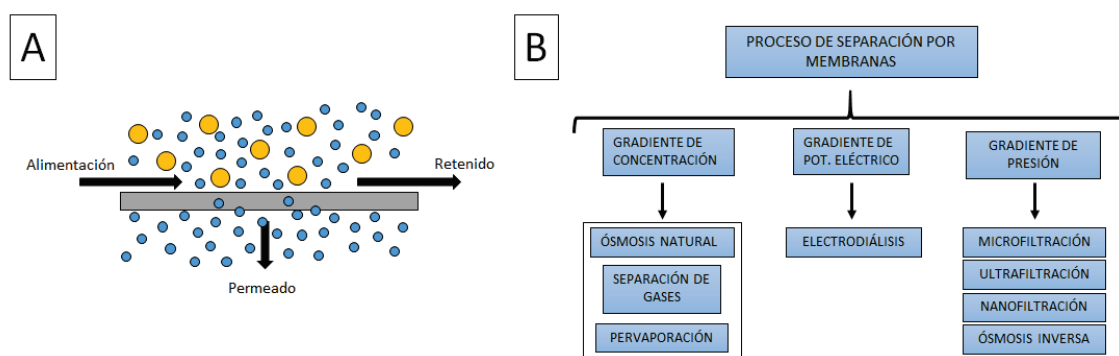


Fig. 2-5. Esquema de proceso de filtración a través de una membrana. Las esferas pequeñas azules representan el componente permeable a la membrana y las grandes y naranjas, el componente que no puede pasar a su través (A). Esquema de clasificación de los procesos de separación (B).

En cuanto a los procesos con el gradiente de presión como fuerza impulsora, cuatro son los principales: microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa; todas mencionadas en la Fig. 2-5B. En todos estos procesos, una diferencia de presión entre el retenido y el permeado fuerza el paso de los componentes permeables a la membrana de la alimentación al permeado. El lado del permeado está a presión atmosférica, y la sobrepresión se ejerce desde la alimentación.²

Las explicaciones que vienen a continuación se centran únicamente en la nanofiltración, y se mencionarán la ultrafiltración y la ósmosis inversa únicamente por ser procesos fronterizos con la primera. Pero antes de entrar en detalle, y ubicar a la nanofiltración dentro de los procesos de separación por membranas, es necesario introducir el concepto de *molecular weight cut-off* (MWCO), como el peso molecular mínimo, a partir del cual la membrana es capaz de separar más del 90% de soluto.³

2.2.2. Nanofiltración

Según algunos documentos de la bibliografía, se define la nanofiltración como un proceso de separación de coloides y disoluciones a través de membranas en el que los solutos tienen un peso molecular de entre 200 y 1000 Da.^{3,11} Sin embargo, muchas otras publicaciones y libros incluyen moléculas/iones a partir de 50 Da en el rango de nanofiltración, por lo que existen membranas de nanofiltración cuyo MWCO está por debajo de los 200 Da.^{2,3,80} De hecho, las fronteras entre la nanofiltración con la ósmosis inversa y la nanofiltración con la ultrafiltración son difusas (Fig. 2-6).

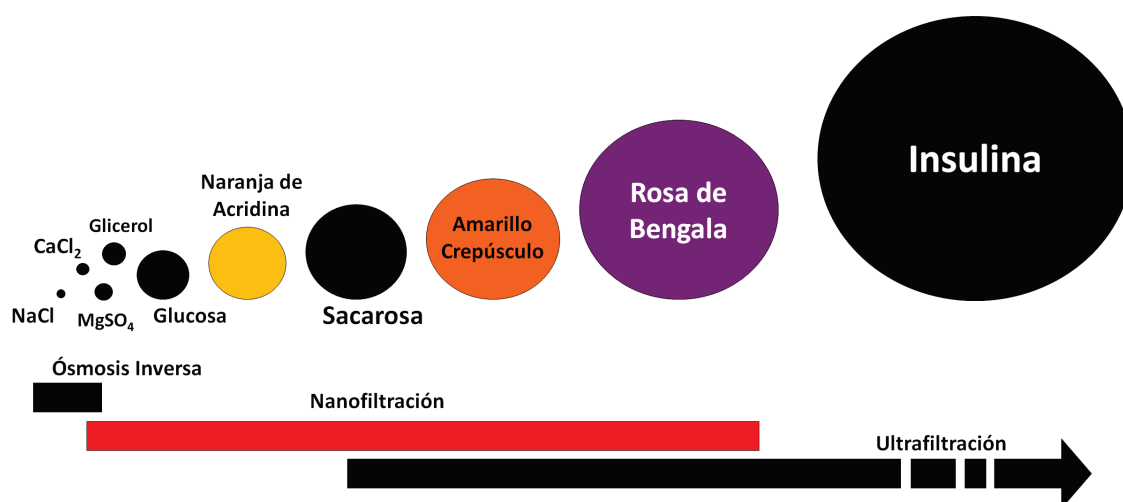


Fig. 2-6. Frontera ósmosis inversa - nanofiltración - ultrafiltración.^{3,89} Naranja de acridina (AO, 265 Da), amarillo crepúsculo (SY, 480 Da) y rosa de bengala (RB, 1017 Da) son colorantes que se utilizarán como solutos modelo en esta tesis.

Existen, además, membranas de ultrafiltración con poros tan pequeños como para tener un MWCO dentro del rango de 200-1000 Da (reteniendo hasta un 90% de sacarosa en agua).⁹⁰ Las características intermedias entre la ósmosis inversa y la ultrafiltración hacen que la nanofiltración separe de manera eficiente iones no demasiado pequeños de manera más rápida y eficiente desde el punto de vista energético que las membranas de ósmosis inversa. Por ejemplo, las membranas para nanofiltración tienen un nicho de mercado muy claro en la separación de cationes divalentes y de aniones como el SO_4^{2-} en la industria de extracción de crudo.⁸⁹

Nanofiltración de disoluciones acuosas. Los polímeros más comúnmente utilizados en el sector comercial de membranas para nanofiltración de disoluciones acuosas son la polisulfona (PSf), el polifluoruro de vinilideno (PVDF) y el poliacrilonitrilo (PAN). Sin embargo, en la ciencia se han utilizado ya muchos otros, como el policloruro de vinilo (PVC) o la polietersulfona (PES)⁹¹⁻⁹³. Pero la nanofiltración también ha surgido como un proceso con gran potencial para el tratamiento de suspensiones coloidales en disolventes orgánicos.

Nanofiltración de disolventes orgánicos (OSN, del inglés, *organic solvent nanofiltration*). La amplia variedad de propiedades químicas que los disolventes orgánicos tienen, hace cambiar variables en el análisis del proceso de separación que en el tratamiento de agua se mantienen constantes. Estas son principalmente interacciones disolvente-polímero y disolvente-soluto. Especialmente la primera puede comprometer la integridad de la membrana en el corto, medio o largo plazo, dependiendo del tipo de disolvente y del polímero utilizados.³ Disolventes como la DMF, el dimetilsulfóxido (DMSO) o el N-metil-2-pirrolidona (NMP), ampliamente utilizados como disolventes universales en la academia y la industria,³ disuelven rápidamente la PSf, el PVDF o el PAN. Por esta razón, la aparición de la OSN ha requerido investigar en la síntesis de polímeros para desarrollar procesos de modificación química que permitiesen hacer polímeros estables ante disolventes orgánicos universales como la DMF, el DMSO o el NMP.

De hecho, en varias publicaciones de la anterior década ya se hicieron membranas en laboratorio con PAN, poliimida (PI) y poliamida (PA), incluyendo en el proceso de síntesis una etapa de entrecruzamiento de cadenas poliméricas.^{94–97} Mediante el entrecruzamiento se logra reducir la reactividad de algunos grupos funcionales de estos polímeros, por lo que se aumenta su estabilidad ante un rango mayor de tipos de disolventes orgánicos. La PI es el polímero más habitual en OSN, especialmente la poliimida P84® y la Matrimid®, ambas comunes también en otros procesos de separación por membranas como separación de gases.^{98–100} Por otro lado, estas PI son las mismas que se utilizan como soporte para sintetizar membranas TFC y TFN para OSN, como se verá en el epígrafe 2.3 de esta introducción.^{11,101–103} Una PA aromática es el material más utilizado para la capa fina de este tipo de membranas, actualmente obtenida de la reacción entre dos monómeros: una diamina y un cloruro de acilo.¹⁰⁴

En la OSN, el funcionamiento de la membrana es un buen indicador de la estabilidad del material ante un disolvente concreto. Esto significa que, si el rechazo del soluto baja con el tiempo de operación, probablemente la membrana pueda estar siendo disuelta. Por suerte es posible predecir las posibles interacciones disolvente-polímero. Se utilizan parámetros de solubilidad, como los parámetros de solubilidad de Hansen (*Hansen solubility parameters*, HSP),¹⁹ utilizados en esta tesis, aunque otros autores de trabajos anteriores han recurrido a los de Hildebrand.^{11,103,105} Estos parámetros se basan en que la energía necesaria para llevar un determinado compuesto de estado líquido a vapor, equivalente a la energía de cohesión (E), consta de la suma de energías de tres fuerzas de interacción intermolecular (Ecuación 1): fuerzas de dispersión atómicas (E_D), fuerzas moleculares dipolo permanente-dipolo permanente (E_P) y las fuerzas moleculares de puente de hidrógeno (E_H).^{106,107}

$$E = E_D + E_P + E_H \quad (\text{Ecuación 1})$$

Además, se define parámetro de solubilidad (δ) como la raíz cuadrada de la energía de cohesión (Ecuación 2, donde v es el volumen molar del compuesto),¹⁰⁵ por lo que la Ecuación 1 se puede reescribir en términos de parámetros de solubilidad (δ_D , δ_P , δ_H son los parámetros de solubilidad asociados a las fuerzas de dispersión atómicas, fuerzas moleculares dipolo permanente-dipolo permanente y a las fuerzas moleculares de puente de hidrógeno, respectivamente, ver Ecuación 3):

$$\delta = \sqrt{\frac{E}{v}} \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (\text{Ecuación 3})$$

Tras varias investigaciones, encontraron que la Ecuación 4 es la que mejor describe la distancia (R_a) entre los tres parámetros de Hansen de dos compuestos, y así calcular lo cerca que se encuentra cada par de fuerzas entre ambos (compuestos 1 y 2 en Ecuación 4).

$$(R_a)^2 = 4(\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2 \quad (\text{Ecuación 4})$$

Naturalmente, cuanto más bajo es R_a , mayor es la interacción entre los compuestos 1 y 2.

2.2.3. Modelos de transporte

Encontrar un modelo matemático que describa la nanofiltración es un trabajo complejo, debido a sus características intermedias entre la ósmosis inversa y la ultrafiltración. Se sabe que la transferencia de materia a través de membranas de ultrafiltración y microfiltración se ajusta al modelo de transporte de flujo a través de microporos y que el transporte a través de membranas de ósmosis inversa se ajusta al modelo de solución-difusión.^{2,3} Aunque en la bibliografía las membranas de ósmosis inversa se consideran “densas” y no porosas, existen, en realidad, espacios libres entre las cadenas poliméricas (en torno a 5 Å, tal y como se desprende de la difracción de rayos X).⁸⁷ Sin embargo, a diferencia de los poros, estos son transitorios, y por lo tanto cambiantes, durante el fenómeno de difusión.² Se sabe que en membranas TFC comerciales para nanofiltración, los espacios libres más grandes de la capa fina superan ligeramente la frontera de los 5 Å, llegando hasta unos 8 Å, pero no queda claro que sean poros o espacios intermoleculares.¹⁰⁸

Modelo de flujo en los poros. Este modelo asume que la permeación del disolvente (J_1) se impulsa mediante un gradiente de presión ($\Delta p = p_0 - p_l$, siendo la posición “0” la presión en la alimentación y la posición “l” la presión en el lado del permeado) por lo que la concentración se mantiene constante a lo largo de la membrana. Este se define mediante la ley de Darcy (Ecuación 5):³

$$J_1 = k \cdot \frac{p_0 - p_l}{l} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde el coeficiente de permeabilidad k contiene factores de la estructura como el tamaño de poro, la porosidad y la tortuosidad y l la longitud (espesor) de la pared que atraviesa. Siguiendo la ecuación de Hagen- Poiseuille la ecuación queda de la siguiente manera:³

$$J_1 = \frac{\epsilon r_p}{8\eta\tau} \cdot \frac{\Delta p}{l} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde ϵ es la porosidad, η la viscosidad del disolvente, τ la tortuosidad y r_p el tamaño de poro. Bien es cierto que dependiendo del disolvente utilizado (por ejemplo, disolventes orgánicos en OSN), estos parámetros pueden cambiar, ya que se pueden dar fenómenos de solubilidad de disolvente en el polímero que modifiquen la estructura de la membrana (dilatación de poros, por ejemplo).

En cuanto a la permeación del soluto a través de la membrana (J_2), existe una aproximación propuesta por Bowen y Mukhtar¹⁰⁹ en la que se sugiere que esta depende de tres términos (Ecuación 7): la difusión a través de poros por un gradiente de concentración con la posición (dc_2/dx), la electrodifusión por un potencial eléctrico ($d\psi/dx$) y la convección con el volumen total de disolución (J_v , en este caso sería J_1) impulsada por el gradiente de presión (ver Ecuación 6). En procesos de nanofiltración como los que se tienen lugar en esta tesis, el segundo término es nulo porque no se aplica ningún campo eléctrico a la membrana.

$$J_2 = -\frac{K_{2,d}D_2dc_2}{dx} - \frac{\frac{z_2c_2K_{2,d}D_2}{RT}Fd\psi}{dx} + K_{2,c}c_2J_v \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde K_2 es el factor de rechazo ($K_{2,d}$ para el término de difusión y $K_{2,c}$ para el de convección; si $K_2 < 1$, el soluto es repelido por la membrana, lo cual da lugar a rechazos altos; si $K_2 \gg 1$, el soluto se adsorbe en o sobre la membrana), D_2 es el coeficiente de difusión de soluto en la disolución, z_2 es la valencia del electrolito y F es la constante de Faraday. Obsérvese que en la Ecuación 6, el gradiente de presión es positivo ($P_0 > P_i$), sin embargo, como en la Ley de Fick,² los términos primero y segundo de la Ecuación 7 llevan el signo negativo porque los gradientes de concentración y potencial eléctrico serán $c_i - c_0 < 0$ y $\psi_i - \psi_0 < 0$, respectivamente. Obsérvese también que, si la membrana repele al soluto, el factor de rechazo es $K_2 < 1$, por lo que J_2 tenderá a cero también (llegará poca cantidad de soluto a la membrana).

Modelo de solución-difusión. Este modelo está basado en la Ley de Fick general (Ecuación 8). Aquí, el transporte de materia depende de un gradiente de un potencial químico que podrá ser de presión, temperatura, concentración o potencial eléctrico.³ En el caso del modelo de solución-difusión se toman dos suposiciones: la primera, los fluidos a un lado y a otro de la membrana (alimentación y permeado, respectivamente) están en equilibrio con el material de la membrana en la interfase. Esto implica que las velocidades de adsorción/desorción del disolvente son siempre más altas que la velocidad de difusión. La segunda, el gradiente de presión a través de la membrana es cero, siendo el valor siempre el más alto en todo su grosor hasta llegar, por lo menos, al lado del permeado, donde su valor cae abruptamente (a presión atmosférica, si el permeado da directamente a la atmósfera libre).³

$$J_i = -\frac{L_i d\mu_i}{dx} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde J_i es la permeación de un componente i a través de la membrana, $d\mu_i/dx$ el gradiente del potencial químico a lo largo del grosor de la misma y L_i es un coeficiente de proporcionalidad que relaciona el fenómeno de transferencia del potencial químico con el material en cuestión.

Sin embargo, en la aplicación de este modelo a casos reales, las condiciones mencionadas pueden cambiar. En la ósmosis inversa, por ejemplo, sí se tiene en cuenta un gradiente de presión, aparte del de concentración en el lado del permeado. De este modo, el potencial químico en cuestión quedaría de la siguiente manera (suponiendo líquido incompresible Ecuación 9):

$$\mu = \mu_i^0 + RT \cdot \ln(\gamma_i' n_i) + v_i(P - P_{i,sat}) \quad (\text{Ecuación 9})$$

Siendo μ el potencial químico, R la constante universal de los gases, T la temperatura, n_i la fracción molar de i , γ_i' el coeficiente de actividad y v_i el volumen molar de i . A través de un balance del potencial químico a lo largo de la membrana, extrayendo de ella la expresión que define el potencial químico en el lado del permeado de la membrana y sustituyéndolo en la Ley de Fick (Ecuación 8), se llega a la expresión siguiente (Ecuación 10):

$$J_1 = \frac{D_1 K_1^L}{l} \left\{ c_{10} - c_{1l} \exp \left[\frac{-v_1(p_0 - p_l)}{RT} \right] \right\} \quad (\text{Ecuación 10})$$

Donde $\frac{D_1 K_1^L}{l}$ es el coeficiente de permeabilidad, c_{10} y c_{1l} las concentraciones del componente 1 en el lado de alimentación y permeado de la membrana, respectivamente, y v_1 el volumen molar del componente 1. La misma ecuación es válida para el componente 2 (soluto).

Aplicación de los modelos en la nanofiltración de disolventes orgánicos o disoluciones acuosas. Aunque no existe un modelo único para describir la transferencia de materia en la nanofiltración, en varias publicaciones se ha observado que a veces uno, otras veces otro o ambos, pueden describir este proceso. La complejidad viene de estudiar antes cuál de los dos se ajusta más a una aplicación concreta.³ See-Toh y cols.⁹⁵, de hecho, observaron cómo ambos modelos podían ajustarse a sus resultados experimentales. El modelo de solución-difusión parecía sobreestimar el rechazo de la membrana de OSN, y el de flujo en los poros, la permeación. Sin embargo, de los dos obtenían conclusiones válidas que confirmaban las hipótesis realizadas al inicio de la investigación.

2.2.4. Fenómenos limitadores en la separación por membranas

Aunque en la puesta en marcha de una planta de filtración por membranas se obtenga unos valores dados de permeación de disolvente y rechazo de soluto, existen fenómenos que limitan la transferencia de materia y que provocarán la disminución de alguno de estos dos parámetros, o de ambos, en el tiempo. Estos fenómenos son la polarización por concentración, el efecto de compresión en la membrana y el ensuciamiento, principalmente. Dependiendo del estado de agregación de los componentes a separar, alguno de ellos no tendrá lugar. No obstante, en el caso de la nanofiltración tienen lugar los tres.

En este apartado se explican brevemente los tres fenómenos y se indica en qué sentido estos pueden afectar a los procesos que se estudiarán en la parte experimental de la tesis.

Polarización por concentración. Este es un fenómeno altamente limitador del funcionamiento de las membranas de nanofiltración. Consiste en la aparición de altas concentraciones de soluto en las inmediaciones de la superficie de la membrana, sin estar necesariamente este adsorbido a ella, aunque sí favorece fuertemente el fenómeno de ensuciamiento que se explicará más adelante. Dado que en la nanofiltración es una diferencia de presión lo que impulsa el transporte, la presión osmótica es un factor que establece un valor mínimo de diferencia de presión a aplicar para iniciarlo. A su vez, la presión osmótica depende de la concentración de soluto a ambos lados de la membrana (permeado y alimentación), de modo que cuanto mayor sea la diferencia de concentración, mayor será la presión osmótica. Por este motivo, la polarización por concentración provoca el incremento de la presión osmótica, y por lo tanto implica, bien la subida de la presión aplicada en la alimentación, bien la disminución de la permeación (dependiente de la presión), si se mantiene la presión aplicada al inicio del proceso de separación.²

Además, la polarización por concentración provoca la obtención de valores de rechazo irreales. Esto se debe a que la concentración de soluto medida en el permeado es la obtenida de la separación de la parte de la disolución situada en las inmediaciones de la superficie de la membrana (más concentrada que la concentración inicial de la alimentación).

La polarización por concentración aparece por la falta de agitación en el lado de la alimentación, es decir, si se incrementa la velocidad de la corriente de alimentación, y por lo tanto el régimen hidrodinámico tiende a turbulento, la polarización por concentración disminuye.¹¹⁰ Este fenómeno ocurre con más intensidad en membranas de fibra hueca, especialmente cuanto menor es el diámetro de estas. Cuanto menor es el diámetro de las fibras huecas (que oscila entre 150 – 1000 μm), aunque se incremente la velocidad de la alimentación, difícilmente se alcanzan valores del número de Reynolds correspondientes al régimen turbulento.

Ensuciamiento. Es un fenómeno en el que el soluto de la alimentación se deposita y adsorbe sobre la superficie de la membrana, provocando a largo plazo una disminución de la permeación del disolvente con los consiguientes cambios en el rechazo del soluto (pudiendo aumentar). En el tratamiento de disoluciones acuosas aparece también el ensuciamiento por microorganismos, aunque este tipo no se considerará para este trabajo.¹¹¹

El ensuciamiento es generalmente un proceso reversible y, de hecho, en algunos procesos de separación industriales existen métodos para combatirlo mediante lavados periódicos de la superficie de la membrana. Sin embargo, actualmente es imposible evitarlo y revertirlo completamente, siendo uno de los factores que reducen la vida útil de la membrana.

Los factores que incrementan el ensuciamiento, al margen de las condiciones hidrodinámicas como baja agitación, son: interacciones favorecidas entre el soluto y la membrana (por ejemplo, cargas eléctricas opuestas o parámetros de solubilidad semejantes), la morfología superficial de la membrana (rugosidad relativamente alta), tendencia del soluto a precipitar, especialmente en mezclas coloidales, o superficies hidrófobas.

Por otro lado, recursos frecuentemente utilizados para reducir el ensuciamiento son: incremento del carácter hidrófilo de la membrana mediante tratamientos oxidantes (láser o plasma de gases como CO₂, NH₃ o aire)¹¹² o mediante la adición de nanoestructuras con carácter hidrófilo¹¹³ y cambios en el pH de la corriente de alimentación para, por ejemplo, modificar la carga eléctrica de la superficie de la membrana y que esta sea opuesta a la del soluto.¹¹⁴

Efecto de compresión. El efecto de compresión es puramente físico y consiste en una disminución del grosor de la membrana como consecuencia de la presión ejercida para impulsar la permeación del disolvente de la alimentación.² Además, los poros de la membrana disminuyen en tamaño, pudiendo ocurrir el colapso de algunos de ellos en procesos de altas presiones como algunos casos de nanofiltración y ósmosis inversa. Este efecto no tiene tanto efecto sobre la capa fina de membranas TFC (explicadas en profundidad en el siguiente epígrafe 2.3) como en su soporte.¹¹⁵

El efecto de compresión de la membrana es un fenómeno inevitable, aunque puede reducirse utilizando materiales más resistentes, que no afecten mucho a la ductilidad de la membrana, o evitando la formación de poros demasiado grandes que puedan colapsar.³

El efecto más común de este fenómeno en el funcionamiento de la membrana es la disminución de la permeación hasta un mínimo, con el consiguiente incremento del rechazo por la reducción del tamaño de poro.³

2.3. Estructura de las membranas y de los módulos de membrana

Un *composite* es una estructura en la que están mezclados dos o más fases diferentes; estas se pueden diferenciar en el material con el que están constituidas o pueden estar hechas del mismo material y ambas seguir una distribución de tamaño de poro diferente. Las membranas TFC que se van a utilizar en esta tesis doctoral constan de dos capas, aunque en el caso de las planas hay una capa inferior más que proporciona resistencia mecánica. Es por la combinación de capas y sus diferentes estructuras porosas la razón por la que en las siglas TFC (o TFN si hay involucradas nanopartículas) figura el término *composite*.

Las membranas TFC planas constan de una capa base (ver Fig. 2-7A), generalmente de polipropileno poroso, cuyo único propósito es el de proveer resistencia mecánica a la

membrana sin influir en la síntesis o en la propia separación. Sobre el polipropileno se deposita una capa asimétrica porosa de un polímero que hará de soporte para la polimerización interfacial de la última capa (la capa ultrafina superior), que es la capa que hace la función de membrana y separa los componentes de la mezcla (ver Fig. 2-7A). En las fibras huecas, la capa asimétrica porosa es la fibra en sí (autosoportada, por lo que no necesita la capa de polipropileno), y bien en el exterior o interior de esta, se sintetiza la capa fina (ver Fig. 2-7B y Fig. 2-7C).

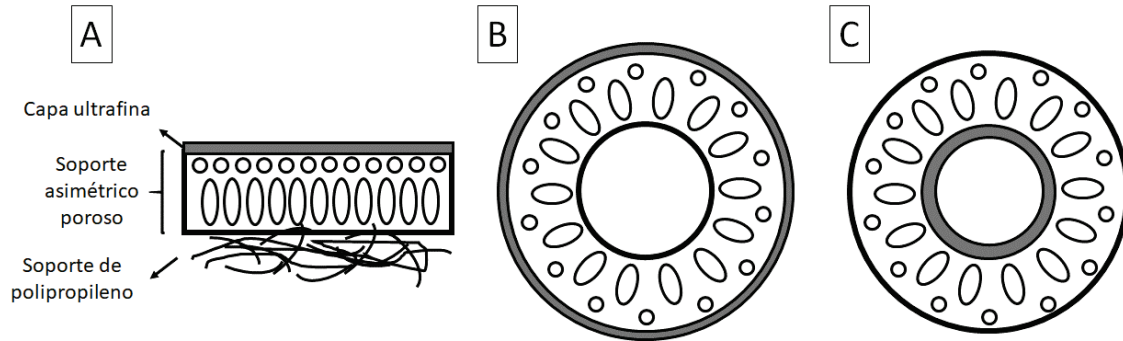


Fig. 2-7. Membrana TFC plana con las tres capas, de arriba abajo: capa fina selectiva (en gris), soporte asimétrico poroso y soporte polipropileno para resistencia mecánica (A). Membrana TFC de fibra hueca con la capa selectiva en la superficie externa (en gris) (B). Membrana TFC de fibra hueca con la capa selectiva en la superficie interna (en gris) (C).

La capa asimétrica porosa se utiliza para otras aplicaciones como una membrana en sí misma, aunque de ella se va a hablar en el epígrafe siguiente (2.3.1).

2.3.1. Membranas o soportes asimétricos porosos

Las membranas asimétricas porosas (*ISA membranes*, del inglés *Integrally Skinned Asymmetric membranes*) consisten en una misma estructura separada en dos partes diferenciadas; una capa fina que tendrá las características necesarias para llevar a cabo el proceso de separación en cuestión, y una red porosa debajo que la soporta. La *skin layer* es la capa superior, donde el tamaño de los poros en la membrana es más pequeño (ver recuadro de Fig. 2-8). Estos podrán ser tan grandes como para que la membrana se pueda utilizar en un proceso de ultrafiltración o microfiltración, o tan pequeños como para utilizarse en ósmosis inversa. La estructura inferior que sostiene la *skin layer* no se caracteriza por tener un tamaño homogéneo de poros, sino por tener una distribución asimétrica ascendente de este a lo largo del espesor de la membrana, llegando a mostrar cavidades enormes, vacías y alargadas que reciben el nombre de *finger pores* (Fig. 2-8). Esta membrana se sintetiza mediante el proceso de inversión de fase que Loeb y Sourirajan utilizaron para la formación de una membrana de ósmosis inversa utilizando acetato de celulosa como polímero.⁴ Como se explica en el epígrafe siguiente, este método provoca una distribución heterogénea del polímero. Se concentra más polímero en la *skin layer* y se diluye más cerca del reverso de la membrana, lo que da lugar a poros pequeños en la zona superior y poros enormes y vacíos en la inferior.

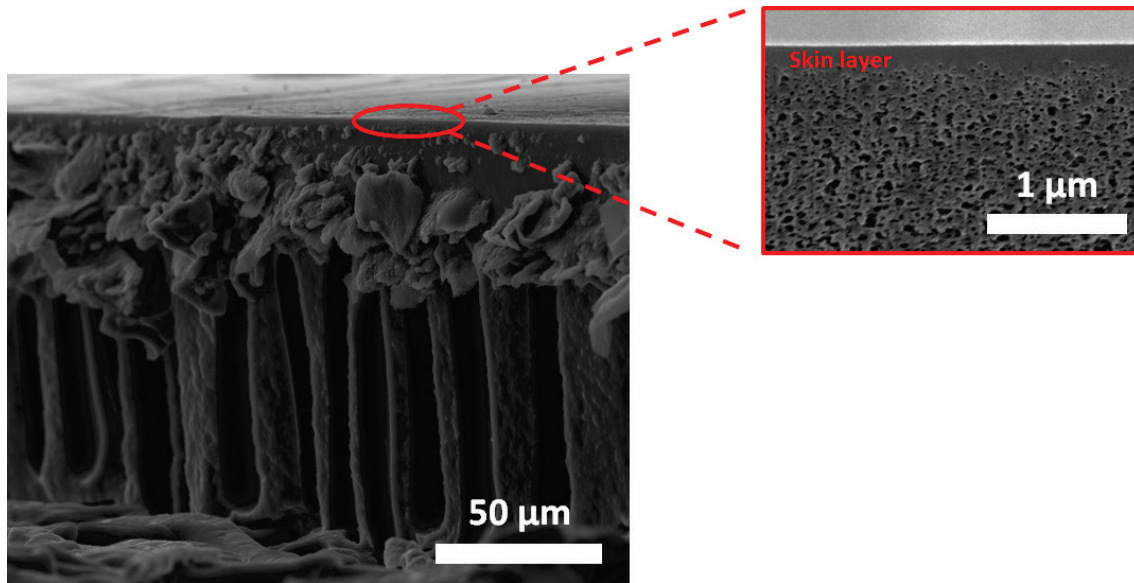


Fig. 2-8. Sección transversal de una membrana asimétrica porosa (izquierda). Se marca con un círculo rojo la zona superficial, de la "skin layer", que se puede observar a más aumentos en el recuadro de la derecha.

Método de fabricación: inversión de fase. Este método consiste en forzar al polímero, inicialmente disuelto en un disolvente afín, a migrar a un segundo disolvente en el que es parcialmente soluble o incluso insoluble. Esto provoca la precipitación del mismo. La disolución de polímero en el disolvente afín se denomina solución de *casting*, y la concentración del primero suele estar entre el 10 y el 30%.

El proceso de *casting* consiste en esparcir mediante un aplicador de película (para lograr una capa de grosor micrométrico homogéneo) una cantidad determinada de la disolución de *casting* sobre el soporte de polipropileno (ver Fig. 2-9). Después, el conjunto preparado se sumerge en un disolvente en el que el polímero es parcialmente soluble o totalmente insoluble que recibe el nombre de baño coagulante o *non-solvent* (ver Fig. 2-9). Es en el seno del baño coagulante en el que comienza el proceso de inversión de fase.

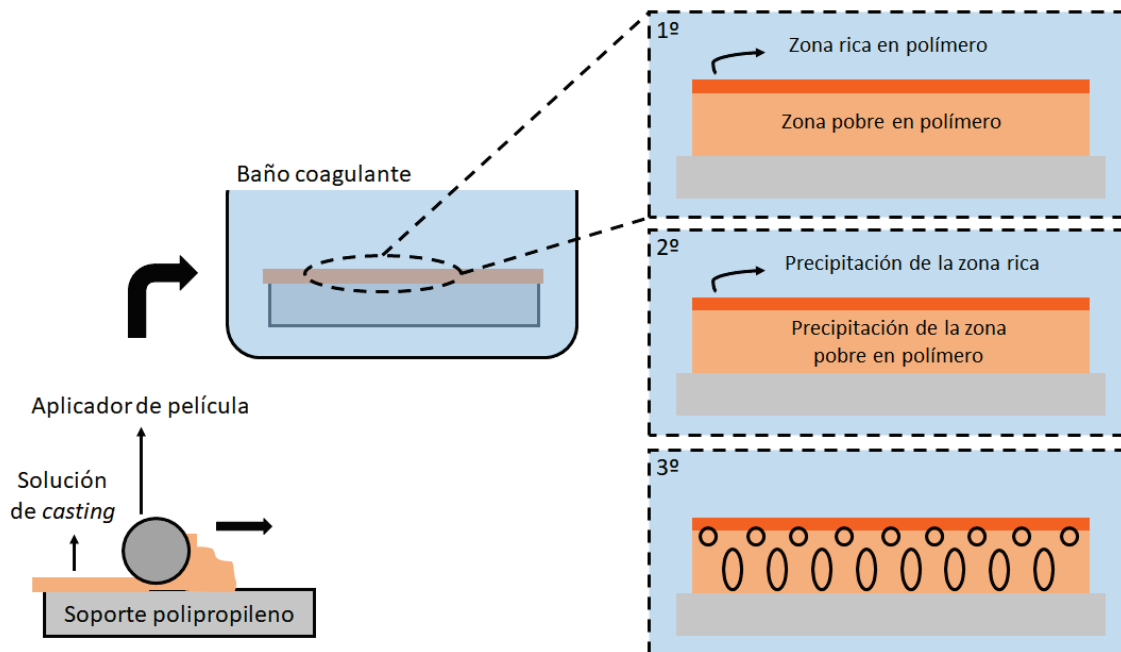


Fig. 2-9. Proceso de inversión de fase.

Durante el proceso, la solución de *casting* se distribuye en una zona rica en polímero (superficial) y una zona pobre en polímero (ver Fig. 2-9). En este momento, el disolvente afín al polímero, pasa al baño coagulante, y como el polímero no es compatible con este, precipita. En la zona rica, como hay una alta concentración de polímero, se forma la *skin layer*. En la zona pobre, sin embargo, al haber una baja concentración de polímero, este se distribuye dejando espacios llenos de *non-solvent* muy amplios que después dan lugar a los *finger pores*.

2.3.2. Capa ultrafina selectiva

Esta capa, que es la que caracteriza a las membranas TFC y TFN, se sintetiza mediante una polimerización interfacial. A continuación, se va a explicar el proceso de síntesis y las características más particulares de esta capa.

Polimerización interfacial. Esta es una polimerización por condensación entre dos monómeros, ambos disueltos en sendos disolventes inmiscibles entre sí, de modo que la reacción ocurra en la interfase entre ambos. La poliamida es el polímero que más comúnmente se suele sintetizar para la preparación de membranas TFC y TFN. Esta se obtiene mediante la reacción entre una diamina y un cloruro de acilo, siendo ambos lineales o aromáticos.

Para lograr que la capa fina quede adherida a un soporte polimérico, es necesario que la polimerización ocurra sobre el mismo. Esto se logra haciendo que una de las fases (generalmente la acuosa) no esté libre encima del soporte, sino que haya difundido en los poros superficiales del mismo. Para ello hace falta que se haya retirado el exceso de disolución acuosa presente en la superficie del soporte. Después, la fase orgánica entra en contacto con el soporte saturado, de modo que la fase acuosa difunda a la superficie, entra en contacto con la orgánica, y ambos monómeros reaccionan en la interfase entre ambas (Fig. 2-10).⁵ En el caso de que se sintetice una membrana TFN, las nanopartículas, presentes en la fase orgánica, precipitan conforme la capa fina se forma, logrando así que estas queden embebidas en el polímero (ver Fig. 2-10).⁶

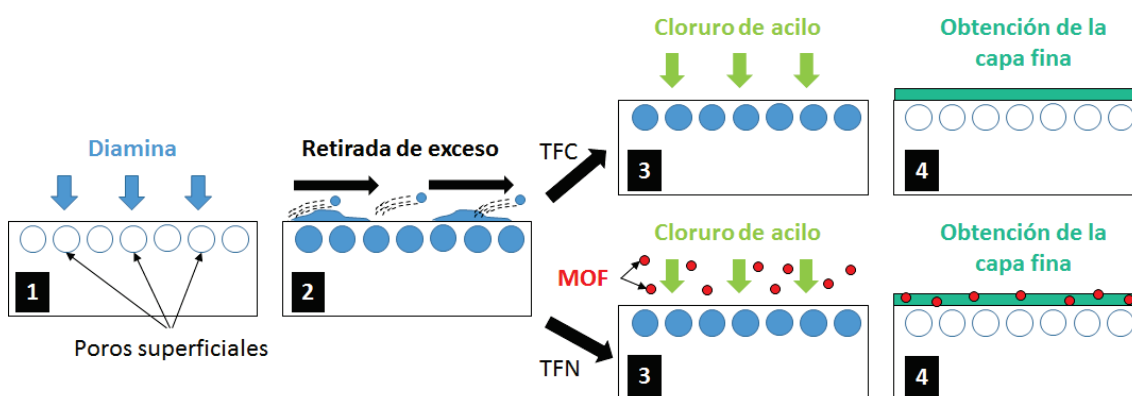


Fig. 2-10. Representación de la polimerización interfacial.

La poliamida que se sintetizará en esta tesis proviene de la reacción por condensación entre la m-fenilendiamina (MPD) y el tricloruro de 1,3,5 – benceno tricarbonilo (TMC, ver Fig. 2-11). Los tres grupos funcionales del TMC permiten la ramificación de la cadena polimérica, dando lugar a un polímero entrecruzado, y por lo tanto, estable ante diferentes entornos químicos y de pequeño espacio intermolecular (ver Fig. 2-11). Como subproducto de la reacción se obtiene ácido clorhídrico, aunque en baja cantidad, y además, se tiende a almacenar en los poros del soporte (debajo de la capa, debido a su baja solubilidad en la fase orgánica).¹¹⁶ Sin embargo,

en recientes investigaciones se ha hipotetizado que este ácido podría tener efectos adversos en la síntesis de membranas TFN combinadas con ciertos MOF.¹¹⁷

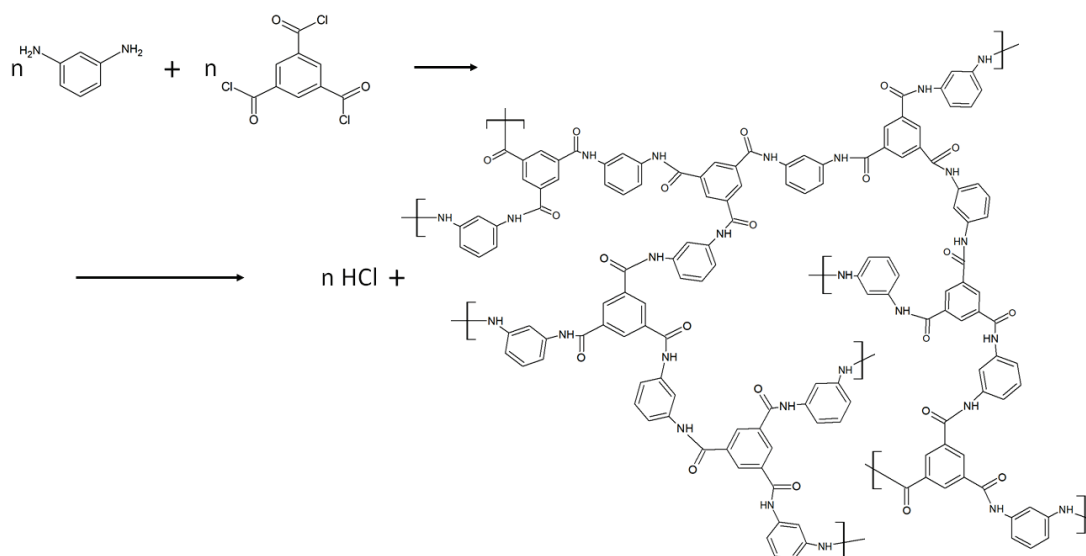


Fig. 2-11. Reacción de polimerización entre el MPD y el TMC para formar la poliamida mostrada a la derecha, con ácido clorhídrico como subproducto de la condensación.

Características de la capa fina. El grosor de esta capa varía entre 80-200 nm, de acuerdo a lo mostrado en la bibliografía,¹¹⁸ en función de las condiciones de la síntesis (uso de aditivos, características físico-químicas de la superficie del soporte y monómeros utilizados, entre otras) y el método de medida. Hay una gran variedad de técnicas aplicables para medir el grosor de la capa fina. Por ejemplo, Lin y cols.¹¹⁸ probaron siete diferentes, concluyendo que la *Scanning Electron Microscopy* (SEM) y *Transmission Electron Microscopy* (TEM) dieron lugar a estimaciones razonables, aunque los resultados solían ser algo sobredimensionados. Sin embargo, las muestras a analizar son relativamente fáciles de preparar. Otras como el *Atomic Force Microscopy* (AFM) son más precisos a la hora de dar un resultado más realista. Estas tres son técnicas que se utilizarán en esta tesis. Otras técnicas que no se utilizaron en esta tesis y que se pueden utilizar para obtener el grosor de la capa fina son *profilometry*, *ellipsometry*, *quartz crystal microbalance* (QCM) y *Rutherford backscattering spectrometry* (RBS).¹¹⁸

Además, la capa no posee una morfología homogénea a lo largo de su grosor, sino que presenta zonas de baja densidad en los límites superiores e inferiores, y una de alta densidad en la zona intermedia o núcleo (referida como *core* en la publicación de Freger).¹¹⁹ Esta segunda zona, de hecho, puede tener un grosor significativamente menor que el total, llegando a oscilar entre los 15 y 30 nm.^{116,119} Sin embargo, cuando se considera el grosor de la capa fina, siempre se toma el total porque la zona de baja densidad también ofrece resistencia al transporte. La diferencia entre ambas zonas es que la de baja densidad puede verse afectada en tratamientos químicos post-síntesis. Un ejemplo es el tratamiento de membranas TFC y TFN con DMF, disolvente que provoca la disolución de pequeños fragmentos de poliamida presentes en dicha zona. El resultado no es perjudicial, sino todo lo contrario; provoca un incremento de la permeación del disolvente por la eliminación de fragmentos que dificultaban el transporte de materia sin comprometer el rechazo de soluto, ya que el núcleo de la capa continúa intacto.¹²⁰

En una sección transversal de la superficie de una membrana TFC, se suele observar la capa fina como una fina línea con protuberancias. Estas protuberancias, se ven en la vista superficial como formas anulares y como glóbulos dispersos.¹¹ Son, de hecho, estas formas las que pueden confirmar, a groso modo, la existencia de la capa fina de poliamida sobre el soporte. Dada esta morfología, la rugosidad de la capa está entre 70 y 100 nm.¹¹⁶ Estos valores son altos o bajos dependiendo de la rugosidad y tamaño de poros superficiales del soporte sobre el que esta se sintetiza; por ejemplo, soportes de P84® para ultrafiltración tienen una rugosidad media de 4.5 ± 0.5 nm y poros de tamaños no visibles en el SEM (< 20 nm),¹⁰³ mientras que soportes de PSf para microfiltración son mucho más rugosos (de 270 a 1600 nm) y tienen poros superficiales mucho más grandes (> 400 nm). Finalmente, cabe remarcar el ligero carácter hidrófilo de la poliamida (con ángulos de entre 70 y 80°), probablemente debido a los grupos amino y al oxígeno del grupo carboxilo (ver Fig. 2-11). Este carácter puede verse modificado por la presencia de los MOF en su seno, adquiriendo a un carácter más o menos hidrófilo dependiendo del carácter de la nanopartícula.

Características superficiales que influyen en la formación de la capa fina. Las características superficiales que más influyen en la polimerización interfacial son la rugosidad del soporte, el tamaño de poro, la distribución de este en la superficie, el carácter hidrófilo/hidrófobo y otros compuestos que estén presentes en la superficie como compuestos viscosos que se suelen introducir en los poros de las membranas para evitar que estos colapsen. Varios autores han investigado la influencia de estos factores en la fabricación de membranas TFC.^{103,116} De hecho un capítulo experimental de esta tesis se dedicará a ello (capítulo 6). No obstante, resulta difícil predecir la influencia de un soporte en la formación de la capa fina. Más aún cuando se introducen nanopartículas en la síntesis.

Cambios en las propiedades de la capa fina si se incluyen nanopartículas embebidas. Como ya se ha dicho, cuando se sintetiza una capa fina con partículas embebidas para dar lugar a una membrana TFN, estas se añaden dispersas en la fase orgánica (disolución con TMC) y precipitan conforme la poliamida se forma. En principio, la presencia de las nanopartículas en la reacción no influye en el grosor final de la capa. Esto quiere decir que en principio es probable que una membrana TFN sea más permeable que una TFC, ya que las nanopartículas pueden crear huecos que disminuyan la resistencia al transporte de disolvente creada por la capa fina. Sin embargo, sí es necesario que las nanopartículas añadidas tengan un tamaño medio menor que el grosor de la capa sin nanopartículas (como se ha dicho, en torno a los 100 nm). Si estas fuesen mayores, se podrían crear defectos en forma de grietas que disminuyesen el rechazo de la membrana al soluto, aunque no necesariamente ocurre.¹⁰¹

En el caso concreto de los MOF, dado su carácter parcialmente orgánico, permiten crear capas finas compuestas minimizando la creación de grietas no selectivas.^{11,121} Además, estas nanopartículas, como ya se ha dicho, pueden obtener propiedades diferentes cambiando los componentes que las forman (o mediante modificación post-sintética⁵⁵), afectando en última instancia a las propiedades de la capa fina. De este modo, la capa fina puede ser sintetizada especialmente para una aplicación donde es conveniente una química superficial de carácter hidrófobo añadiendo un MOF con este carácter, como el ZIF-8 (con 2-metil-imidazolato como ligando),⁸⁰ y de carácter hidrófilo añadiendo un MOF como el MIL-101.¹¹

Al principio se consideraba, dados los resultados, que los MOF podían aumentar la permeación de la capa fina gracias, fundamentalmente, a altas áreas superficiales y a un carácter hidrófilo/hidrófobo adecuado para la aplicación en cuestión.¹¹ Sin embargo, varios estudios posteriores aportaron resultados que evidenciaban cambios en la química de la capa fina (por

la modificación del grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, calculado mediante las relaciones C/N y O/N, obteniendo los porcentajes de C, N y O mediante técnicas como la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X) dados por la presencia de los MOF. Duan y cols.⁸⁰ observaron que el ZIF-8, MOF con microporos de 3.4 Å, podía aumentar de manera significativa la permeación de agua a través de la capa fina. Lo mismo observaron Sorribas y cols.¹¹ al separar metanol de una mezcla de oligómeros. Aunque las moléculas de disolvente cupieran en las aperturas, Duan y cols.⁸⁰ demostraron que el ZIF-8 podía aumentar la permeabilidad de la capa porque hacía disminuir el grado de entrecruzamiento de la poliamida, y por lo tanto aumentaban los espacios intermoleculares. De hecho, cuanto más aumentaba la concentración de ZIF-8 (y de zinc) en la capa, mayor era el incremento de la permeación de agua, pero menor el rechazo de soluto.

En la misma dirección fueron las explicaciones dadas por Van Goethem y cols.¹¹⁷ Ellos profundizaron más en el efecto de disminución del grado de entrecruzamiento de la poliamida con la presencia del ZIF-8. Observaron que este fenómeno podía venir dado por la degradación de alguna de las nanopartículas añadidas, de modo que el Zn^{2+} liberado influyera negativamente en la polimerización de la poliamida (reduciendo el grado de entrecruzamiento). Esta degradación viene explicada por la poca estabilidad del ZIF-8 en medios ácidos.⁷⁴ Este medio es creado en la polimerización por la condensación de HCl durante la síntesis, como ya se ha visto en la Fig. 2-11.¹¹⁶

En cuanto a la fabricación de las membranas TFN a escala industrial, se sabe que a pesar de ser relativamente nuevas (la primera fue sintetizada en 2007, y la primera con MOF como *fillers* en 2013), ya se comercializan. LG, de hecho, ya vende módulos de membranas TFN y los ha utilizado ya en una planta piloto de ósmosis inversa.¹²² Sin embargo, las empresas fabricantes de membranas se enfrentan aún a problemas como la aglomeración de las nanopartículas añadidas, que tienden a crear grietas no selectivas.¹²² Dado que en ocasiones se exige un porcentaje de separación del 99% de los solutos de la alimentación en ósmosis inversa, si una membrana no permite obtener ese porcentaje, puede no ser rentable.¹¹⁰

2.3.3. Módulos de membrana

Desde la construcción de los primeros módulos de membrana comerciales en los años 60 y 70 del pasado siglo, numerosas empresas han invertido recursos en innovar con diseños que hicieran la tecnología de membranas más barata y eficiente. El principal factor, indicador, además, de la capacidad de filtrado que un módulo de membrana tiene, es la relación entre la superficie total disponible para filtrar dentro de éste y el volumen que el módulo ocupa ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$). El primer módulo construido incluía solo membranas planas. Años más tarde se desarrolló un módulo de membranas tubulares, y ya después se diseñaron y comercializaron las versiones modernas del primer y segundo tipos mencionados, que fueron los módulos en espiral y los módulos de fibra hueca.² A continuación, se explicará brevemente cada uno de ellos.

Módulo de membranas planas. Desarrollado por Stern y cols.¹²³ en 1965 y comercializado por la extinta Union Carbide, parte de Dow Chemical desde 2001. El diseño consiste en membranas planas rectangulares apiladas, alternadas con separadores de rejilla laminares metálicos y papel, y perforadas, de modo que dos tubos con sección semicircular se ensamblan a la parte superior e inferior del apilamiento de membranas para recoger el permeado (ver Fig. 2-12A). La pila de membranas se introduce en una carcasa (un tubo de algún material polimérico, como PVC, por ejemplo), de modo que en los espacios entre ambas se encuentra la mezcla de alimentación a presión superior a la atmosférica.²

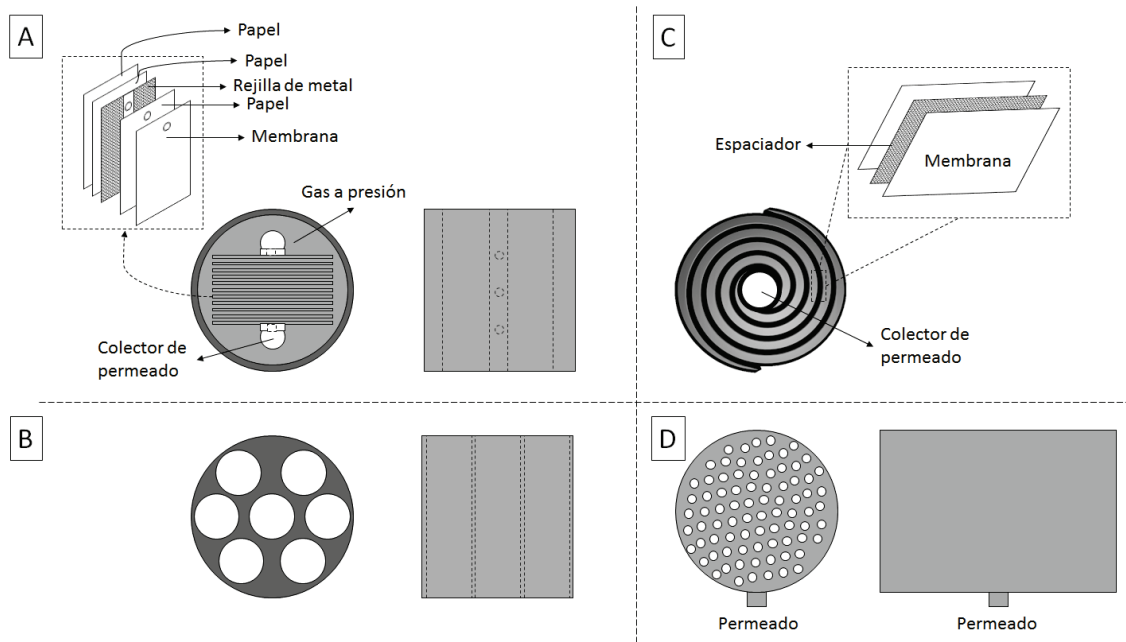


Fig. 2-12. Esquema de módulo de membranas planas (A), módulo tubular (B), módulo en espiral (C) y módulo de fibras huecas (D).

Módulo tubular. Aún comercializados, especialmente para ultrafiltración, estos módulos podían tener hace algunas décadas diferentes configuraciones, pero actualmente se ven más frecuentemente como tubos de entre 0.5 y 1 cm de diámetro interno colocados en paralelo dentro de una carcasa de diámetro mayor (ver Fig. 2-12B). La principal ventaja de esta clase de módulos reside en el bajo ensuciamiento de las membranas y a la baja polarización por concentración, ambas logradas en parte por un régimen hidrodinámico favorable (probablemente turbulento o al menos transitorio). El material de las membranas y sus características físico-químicas son los otros agentes influyentes en las buenas prestaciones del módulo tubular.

Módulo en espiral. Este tipo de módulo se utilizó en sus inicios para diálisis y posteriormente se rediseñaron para comercializarlos en la industria, fabricados por Gulf General Atomic, ahora Fluid Systems. Estos módulos constan de membranas planas, apiladas y alternadas por mallas metálicas y enrolladas en torno a una tubería que hace de colectora de la corriente de permeado (ver Fig. 2-12C). Este conjunto se introduce entonces en una carcasa o tubo, que hará de recipiente del módulo. La alimentación se alimenta a través de la sección transversal de entrada del módulo, siguiendo una trayectoria paralela al tubo colector, y sale por la de salida. Este es el tipo de módulo más utilizado actualmente para ósmosis inversa. Es un módulo relativamente productivo, ya que de los tres explicados hasta ahora, suele poseer la mejor $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, superando los $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$.

Módulo de fibras huecas. Este tipo de módulo es el más reciente de todos y el de mayor relación $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, superando los $10000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$. Existen dos configuraciones. La primera, que es la que se utilizará en esta tesis: cierto número de fibras huecas (mayor o menor dependiendo de la aplicación, normalmente entre 100 y 1000, o incluso más) se colocan en paralelo dentro de una tubería que hará de carcasa (ver Fig. 2-12D). En ambos extremos, se inyecta una resina que selle los espacios entre las fibras y la carcasa. La alimentación se introduce a presión por un lado de la carcasa y el retenido se recoge por el otro. El permeado se acumula entre las fibras y la carcasa porque el filtrado permea desde la superficie interna de las fibras a la

externa. La segunda configuración consiste en la colocación de las fibras en paralelo dentro de una carcasa (igual que la anterior) a través de la única entrada que tiene (en la otra hay un tubo colector). El extremo de las fibras próximo a la salida del módulo (donde está el tubo colector) se sella, y el otro extremo se sella también, pero este en la entrada del módulo. En esta configuración, la alimentación se introduce en el espacio entre la carcasa y las fibras, de forma que la permeación tiene lugar desde la superficie externa de las fibras hacia la interna. El retenido, entonces, se recoge por el tubo colector antes colocado en el módulo, y el permeado se recoge por el único extremo de las fibras abierto a la atmósfera. Los módulos de fibra hueca se caracterizan, como ya se ha dicho, por tener una alta ratio $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, por lo que son muy productivos. Sin embargo, el ensuciamiento de las membranas y la polarización por concentración son más altas que en los otros tipos de módulo, por lo que no es la tecnología estándar para ósmosis inversa o ultrafiltración. Bien es cierto, que muchos esfuerzos se están realizando en la comunidad científica y en la industria para lograr reducir sus puntos débiles.

2.4. Síntesis microfluídica

La microfluídica ofrece un régimen fluidodinámico predecible, ordenado y sencillo de modelar, debido a la predominancia de las fuerzas viscosas sobre las inerciales (valores bajos del Número de Reynolds), y a los fenómenos de transporte de temperatura por difusión sobre la convección forzada (Número de Péclet térmico).^{14,17} Estas condiciones dan lugar a una serie de ventajas interesantes sobre todo en aplicaciones donde tienen lugar reacciones químicas, campo donde la microfluídica tiene mucha presencia desde la publicación del primer microrreactor en 1997 por Srinivasan y cols.¹²⁴

Tabla 2-1. Números adimensionales característicos de la microfluídica, sus fórmulas y sus valores característicos en este régimen.¹⁴ Donde ρ es la densidad del fluido, D la longitud característica, v la velocidad, μ la viscosidad del fluido, C_p el calor específico y k' la conductividad térmica del fluido.

Número adimensional	Ecuación	Valores en microfluídica
Reynolds (Re)	$Re = \frac{\rho \cdot D \cdot v}{\mu}$	<250
Péclet térmico (Pe_L)	$Pe_L = \frac{D \cdot v \cdot \rho \cdot C_p}{k'}$	<1000

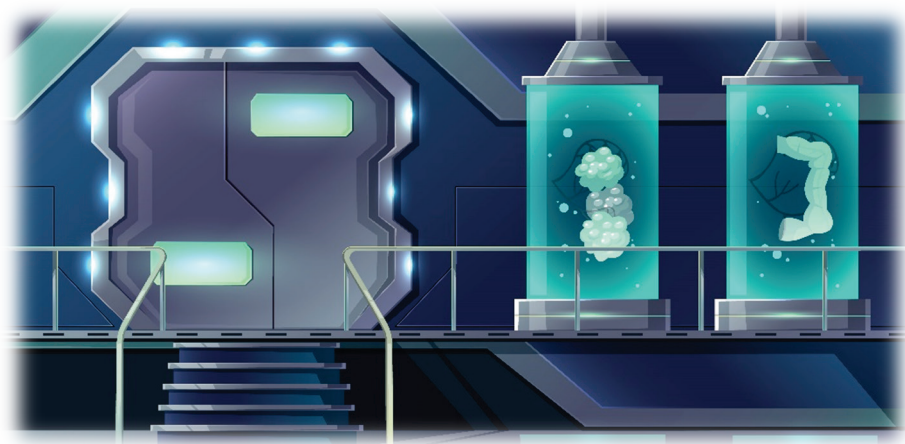
Las ventajas principales de la microfluídica son (i) la baja cantidad de reactivos necesaria para llevar a cabo la síntesis, que va de la mano con (ii) el alto control de la reacción debido a la previsibilidad y al régimen laminar que le caracteriza. (iii) Una consecuencia de la baja cantidad de reactivos es la alta seguridad durante las reacciones químicas, debido a la poca energía liberada en caso de accidente durante una reacción exotérmica. (iv) La microfluídica permite un escalado sencillo de una reacción, ya que este consiste en colocar varios microrreactores en paralelo. Finalmente, (v) la versatilidad de la configuración sencilla de un sistema de microrreactores permite que una serie de reacciones en serie ocurran de forma secuencial en el mismo microrreactor.^{14,17}

En especial para la síntesis de MOF, la microfluídica ha tenido una presencia significativa. En numerosos estudios se han utilizado métodos como la mecanosíntesis, síntesis hidrotermal/solvotermal o la síntesis con microondas que han permitido la obtención de nanopartículas MOF de forma sencilla, aunque con cantidades de reactivos relativamente altas y tiempos de reacción altos. La microfluídica, sin embargo, ha permitido una disminución de ambos parámetros, dando lugar a nanopartículas con una distribución monodispersa del

tamaño de partícula.¹⁷ La misma trayectoria ha tenido la síntesis de capas continuas de MOF. Se han empleado métodos como la cristalización *in situ*, síntesis con microondas, síntesis solvotermal o métodos de contra-difusión para la obtención de dichas capas sobre soportes planos y tubulares. Cacho-Bailo y cols.¹⁶ y Brown y cols.¹⁵ lograron en el año 2015 la síntesis de capas continuas de ZIF-8 en el lumen de fibras huecas poliméricas de pequeño diámetro mediante microfluídica. Ambos consiguieron obtener capas selectivas a la permeación de gases (mezclas de C_3H_6/C_3H_8 con la membrana de Brown y cols.¹⁵ y de H_2/CH_4 y CO_2/CH_4 con la de Cacho-Bailo y cols.¹⁶) que dieron lugar a la obtención de membranas de fibra hueca con otros MOF, como la que se utilizará en esta tesis como soporte: una capa continua de ZIF-93 en el lumen de una fibra hueca de poliimida P84® de 200 μm de diámetro interno.²⁰

En el caso concreto de esta tesis doctoral, las reacciones que tienen lugar en régimen de microfluídica son todas aquellas que transcurren en el interior de fibras huecas de diámetro interno de 250 y 200 μm (menor de los 500 μm indicados por Elvira y cols.¹⁴). Las reacciones que tendrán lugar son la formación de capas de poliamida, haciendo pasar de forma secuencial tres disoluciones diferentes, y la formación de capas continuas de ZIF-93, que servirán como soporte para las primeras. En ambos casos, el microrreactor hace también de soporte para el producto de las reacciones (las capas sintetizadas). Aquí, todas las ventajas mencionadas están presentes, al contrario que los métodos utilizados para la síntesis de estas capas por medio de otros métodos no basados en la microfluídica.^{6,11,21}

3. Parte experimental



Vectorpouch (freepik.com)

3. Parte experimental

3.1. Síntesis de nanopartículas MOF

3.1.1. ZIF-11

Esta síntesis se basó en el método publicado por Sánchez-Laínez y cols.⁷⁹ en 2015, que a su vez tomó como referencia la publicación de Park y cols.⁷⁴ Se prepararon dos disoluciones. La primera se preparó mediante la disolución de 0.24 g de benzimidazol (98%, Sigma Aldrich) en una mezcla de 6.40 g de metanol (99.9%, Scharlau), 9.20 g de tolueno ($\geq 99.5\%$, Sigma Aldrich) y 2.40 g de NH_4OH (Ammonia 25%, Panreac); la segunda, mediante la disolución de 0.22 g de acetato de zinc (99.99%, Sigma Aldrich) en 3.20 g de metanol. Ambas fueron individualmente agitadas y, después, mezcladas para, inmediatamente, llevar la disolución resultante a la centrífuga, que rotó a 10000 rpm durante 7 min. Las nanopartículas obtenidas se activaron mediante tres etapas de lavado y centrifugación a 10000 rpm durante 7 min con metanol fresco y, finalmente, se dejaron secar a temperatura ambiente.

3.1.2. MIL-68(Al)

Esta síntesis se basó en la desarrollada por Seoane y cols. en 2013.⁸⁵ La síntesis consistió en la preparación de una única disolución de 1.40 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$, Sigma Aldrich) y 0.60 g de ácido tereftálico en 32.0 mL de tetrahidrofurano anhidro ($\geq 99.9\%$, Sigma Aldrich), que se llevó a 70 °C. Tras mantener dicha temperatura durante 3 días con agitación constante, la disolución resultante se centrifugó a 10000 rpm durante 15 min, para separar los nanocristales del sobrenadante. Estos, entonces, se lavaron y centrifugaron en dos etapas de centrifugado a 10000 rpm y 15 min con THF fresco. Finalmente, el polvo obtenido se activó mediante calcinación a 300 °C durante 8 h.

3.1.3. MIL-101(Cr) en microondas

Este método de síntesis se tomó de la publicación de Sorribas y cols.¹¹, cuya síntesis adaptaron del trabajo de Khan y cols. de 2011.¹⁸ Las nanopartículas resultantes de esta síntesis se utilizaron en el capítulo 4 y 5 de la memoria. La síntesis siguió un proceso hidrotermal a 180 °C durante 30 min con agitación constante en un microondas Multiwave 3000 de Anton Paar. La disolución introducida en el microondas constó de la mezcla de 0.70 g de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$, Sigma Aldrich) y 0.45 g de ácido tereftálico en 26 mL de agua desionizada. El proceso de activación constó de una primera fase de dos etapas de lavado y centrifugación a 10000 rpm durante 15 min con agua desionizada fresca; una segunda fase de lavado a 200 °C con DMF (99.5%, Scharlau) durante 24 h; un lavado con metanol a 70 °C durante una noche, seguido de dos etapas de lavado y centrifugado a 10000 rpm durante 15 min con metanol fresco, y finalmente un secado final a temperatura ambiente.

3.1.4. MIL-101(Cr) en autoclave

Este método alternativo al anterior lo publicaron Zhao y cols.⁸⁴ basándose en el trabajo anteriormente mencionado de Khan y cols.¹⁸ Esta síntesis en autoclave muestra un mayor rendimiento a la formación del MIL-101(Cr) y permite conseguir lotes mayores que la anterior. La disolución de partida consistió en 2.001 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 0.830 g de ácido tereftálico disueltos en 25 mL de agua desionizada. La reacción transcurrió durante 8 h a 220 °C. El proceso de activación fue idéntico al descrito en el epígrafe anterior.

3.2. Síntesis de membranas

3.2.1. Síntesis del soporte asimétrico

El soporte asimétrico plano que aquí se sintetizó fue utilizado únicamente en los **capítulos 4 y 5** de la tesis. Para el resto de capítulos se utilizaron soportes de fibra hueca que en todos los casos fueron cedidos por otras instituciones.

La solución de *casting* consistió en una mezcla del 24% (w/w) de poliimida P84® en DMF agitada durante una noche o hasta que se disolviera el polímero en su totalidad. Después, se dejó reposar para que todas las burbujas de aire desaparecieran. A continuación, la disolución pasó al aplicador de película Elcometer 4340 Automatic Film Applicator (ver Fig. 3-1A), donde previamente se colocó una lámina de 40 x 30 cm de polipropileno poroso. La cuchilla del aplicador (Fig. 3-1A), ajustada a 250 μm , extendió una porción de la solución de *casting* por toda la lámina de polipropileno a temperatura ambiente. Inmediatamente después, la lámina resultante se introdujo en un baño con agua desionizada (*non-solvent*) durante 15 min a temperatura ambiente. Durante este tiempo tuvo lugar la inversión de fase. En el capítulo 4 de la memoria, se comprueba el efecto de utilizar agua de suministro (de grifo) en vez de desionizada como *non-solvent* en la inversión de fase. No obstante, para el capítulo 5 se utilizó agua desionizada.

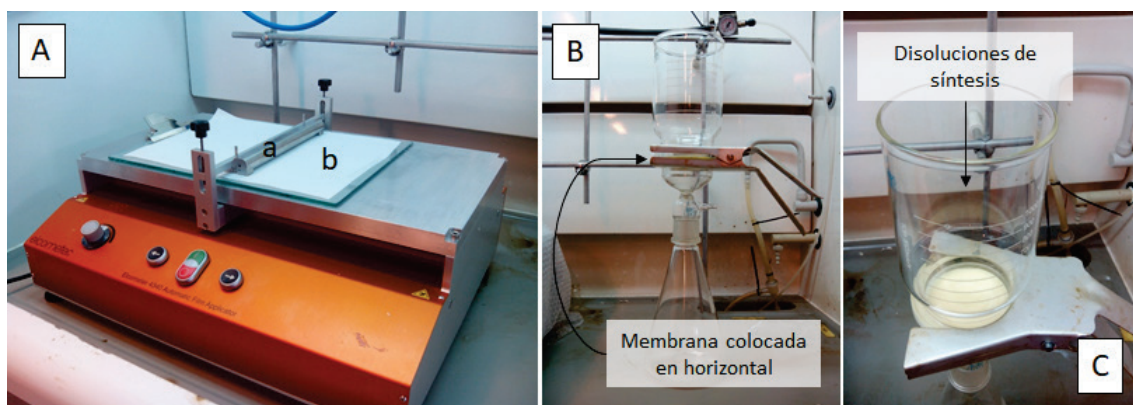


Fig. 3-1. Aplicador de película, paso previo a la inversión de fase, con la cuchilla (a) sobre el papel de polipropileno poroso (lámina blanca, (b) la mitad de recorrido (A). Montaje para la polimerización interfacial con la membrana colocada donde se indica (B). Vista superior del montaje (C).

Una vez obtenido el soporte, comenzaron las etapas de lavado y de entrecruzamiento, las dos a temperatura ambiente. La primera fase de lavado consistió en dos etapas de una hora en las que los soportes formados se sumergieron en un baño de agua desionizada fresca para eliminar los restos de DMF. La segunda fase es de entrecruzamiento. Aquí, los soportes se introdujeron en un baño de 120 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de hexanodiamina (HDA – 98%, Sigma Aldrich) en isopropanol (IPA – 99.5%, Scharlab) durante 16 h. La tercera fase es nuevamente de lavado, para eliminar los restos de disolución del entrecruzamiento. Esta consistió en cuatro etapas de lavado con IPA fresco, cada una de una hora. La cuarta y penúltima fase consistió en sumergir los soportes en una disolución de polietilenglicol (PEG – synthesis grade, Scharlab) en agua desionizada 3:2 en volumen durante una noche. Finalmente, se eliminaron los restos de este último tratamiento mediante papel absorbente.

3.2.2. Síntesis de membranas planas TFC y TFN.

Estas son las membranas utilizadas en los **capítulos 4 y 5** de la tesis. Como ya se explicó en la introducción, la capa fina que caracteriza a las membranas TFC y TFN se sintetiza mediante una

polimerización interfacial a temperatura ambiente entre los monómeros TMC (98%, Sigma Aldrich – disuelto en la fase orgánica) y MPD (99%, Sigma Aldrich – disuelto en la fase acuosa). Los parámetros que toman parte en la reacción son la concentración de TMC en la fase orgánica, la concentración de MPD en la fase acuosa, el tiempo de reacción, la presencia o no de nanopartículas de MOF y el postratamiento aplicado a la membrana, es decir, el tratamiento aplicado a la membrana una vez se ha sintetizado.

En el **capítulo 4** se añadió una variable adicional involucrada en la síntesis del soporte, ya mencionada anteriormente: el uso de agua de suministro o desionizada como *non-solvent* en la inversión de fase. Además, se modificaron otras para observar su efecto en la síntesis de las membranas TFC y el funcionamiento de estas en la nanofiltración: efecto del *non-solvent* en la formación del soporte asimétrico poroso de P84® y, por lo tanto, su efecto en la síntesis de la membrana TFC; el efecto de la concentración de TMC y el tiempo de polimerización; el efecto de dos postratamientos distintos que se explicarán al final del epígrafe, y el efecto de añadir distintos MOF a la capa fina.

En primer lugar, un disco de soporte asimétrico poroso de P84® de 60 cm² se colocó sobre el dispositivo utilizado para la síntesis (ver Fig. 3-1B). Entonces, 30 mL de disolución acuosa (MPD en agua desionizada, ver concentración de MPD en Tabla 3-1) se puso en contacto con el soporte durante 2 min (ver Fig. 3-1C). Después, la disolución en exceso se retiró y se utilizó papel absorbente para retirar delicadamente las gotas aún presentes sobre la superficie del soporte. A continuación, se añadieron 30 mL de fase orgánica (TMC en n-hexano (extra pure, Scharlab), ver concentración de TMC en Tabla 3-1), de modo que estuviera en contacto con la superficie del soporte durante el tiempo establecido (ver Tabla 3-1). Antes de retirar el exceso de disolución, se añadieron 10 mL de n-hexano a la fase orgánica para diluir el monómero y parar la reacción. Después se retiró la disolución en exceso, y se vertieron 10 mL de n-hexano fresco para lavar la superficie de la membrana. Finalmente, se retiró el n-hexano, se vertió agua desionizada para lavar los reactantes solubles en agua y se guardó la membrana en agua desionizada limpia y fresca.

Para sintetizar membranas TFN, los MOF a utilizar (ver Tabla 3-1) se añaden con la fase orgánica en una concentración de 0.2% (w/v). Para dispersar las nanopartículas de MOF en la fase orgánica se aplicaron tres periodos de 5 min de sonicación y 15 min de agitación.

Tabla 3-1. Efectos estudiados en el capítulo 4, parámetros de síntesis de la polimerización interfacial (%TMC, %MPD, tiempo de polimerización, presencia o no de MOF y postratamiento aplicado) y “non-solvent” utilizado en la inversión de fase del soporte asimétrico poroso.

Efecto	TMC (%w/v)	MPD (%w/v)	Tiempo (min)	MOF	Postratamiento	Non-solvent	Código membrana
Non-solvent	0.1	2	1	-	-	Agua de suministro	M0.1/2/1/Tap
	0.1			-	-	Agua desionizada	M0.1/2/1/De
Postratamiento	0.1	2	1	-	-	Agua desionizada	M0.1/2/1/De
				-	Baño DMF		M0.1/2/1/De/b
				-	DMF filtrado		M0.1/2/1/De/f
Concentración de TMC y tiempo de polimerización	0.1	2	1	-	-		M0.1/2/1/De
				-	DMF filtrado		M0.1/2/1/De/f
	0.2		2	-	-		M0.2/2/2/De
				-	DMF filtrado		M0.2/2/2/De/f
MOF	0.1	2	1	-	Ambos	Agua desionizada	M0.1/2/1/De/f
				MIL-101(Cr)			M0.1/2/1/De/M101
				MIL-68(Al)			M0.1/2/1/De/M68
				ZIF-11			M0.1/2/1/De/Z11

Los dos postratamientos considerados se aplicaron según lo indicado en la Tabla 3-1. El baño de DMF consistió en sumergir la membrana en 50 mL de DMF durante 10 min a 20 °C. El DMF filtrado consistió en colocar la membrana en el dispositivo de nanofiltración y hacer permear el DMF a su través a 20 bar y 25 °C durante 10 min. Estos postratamientos se basaron en los utilizados anteriormente por Sorribas y cols.¹¹ y Solomon y cols.¹⁰³

En el capítulo 5, el proceso de síntesis de membranas fue idéntico al del capítulo 4. La diferencia reside en los parámetros de síntesis que se modificaron (ver Tabla 3-2). El mismo postratamiento de baño de DMF que en el capítulo anterior se aplicó a todas las membranas sintetizadas. El filtrado con DMF solo se aplicó a la membrana sintetizada con los dos MOF ZIF-11 y MIL-101(Cr) combinados.

Tabla 3-2. Concentraciones de los monómeros MPD y TMC en sus respectivas fases (MPD – fase acuosa; TMC – fase orgánica). Concentración del MOF en la fase orgánica.

Código membrana	Fase acuosa (% w/v)	Fase orgánica (en n-hexano) (% w/v)
TFC	2	0.1 TMC
TFNZIF11	2	0.1 TMC +0.2 ZIF-11
TFNMIL101	2	0.1 TMC +0.2 MIL-101(Cr)
TFNMIL101-ZIF11	2	0.1 TMC +0.1 ZIF-11 +0.1 MIL-101(Cr)

3.2.3. Síntesis de membranas TFC y TFN en la superficie externa de fibras huecas.

Para este apartado se utilizaron como soporte membranas de fibra hueca PSf para microfiltración, con la *skin layer* en la superficie externa, cedidas por Polymem. Los diámetros interno y externo de las fibras son de 250 y 380 μm , respectivamente. La capa fina de las membranas TFC y TFN se sintetizó en el exterior, por lo que el método experimental es muy similar al indicado en el epígrafe anterior y también transcurre a temperatura ambiente (3.2.2).

Una fibra hueca de 15 cm de longitud se sumergió primero en una disolución acuosa de MPD en agua desionizada (ver concentración en Tabla 3-3) durante 2 min. El exceso de disolución, una vez acabado ese tiempo, se retiró y las gotas aún presentes en la superficie de la fibra se eliminaron delicadamente utilizando papel absorbente. A continuación, la fibra se sumergió, también, en una disolución de TMC en n-hexano (ver concentración en Tabla 3-3) durante 1 min. Se retiró el exceso y se añadieron 10 mL de n-hexano fresco para lavar la membrana y parar la reacción. Finalmente, se añadieron 10 mL de agua desionizada. Entonces, la membrana TFC de fibra hueca se introdujo en un módulo de membrana como el mostrado en la Fig. 3-2A y se sellaron los extremos del mismo con resina epoxi (Araldite de Ceys). De los extremos de la fibra que sobresalen, uno se cortó y selló, mientras que el otro se utilizó como colector del permeado. Como la capa está en la superficie externa de la fibra, la nanofiltración transcurrió de la superficie externa hacia la interna.

Tabla 3-3. Parámetros de síntesis para las membranas de los capítulos 6 y 7. C, concentración de monómero (MPD en fase acuosa, TMC en orgánica); t, tiempo; Q, caudal de alimentación. *¹ tiempo de contacto de la fase acuosa con el soporte. *² tiempo de contacto de la fase orgánica con el soporte.

Código de membrana	Fase acuosa				Fase orgánica (en n-hexano)		
	C (% w/v)	t* ¹ (min)	Q ($\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	Retirada de exceso	C (% w/v)	t* ² (min)	Q ($\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)
TFC outer	2	2	-	Papel absorbente	0.1 TMC	1	-
TFC inner	2	5	70	Lavado con c-hexano (160 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	0.3 TMC	1.5	70
TFNM101 outer	2	2	-	Papel absorbente	0.1 TMC +0.2 MIL-101(Cr)	1	-
TFNM101 inner	2	5	70	Lavado con c-hexano (160 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	0.3 TMC +0.2 MIL-101(Cr)	1.5	70

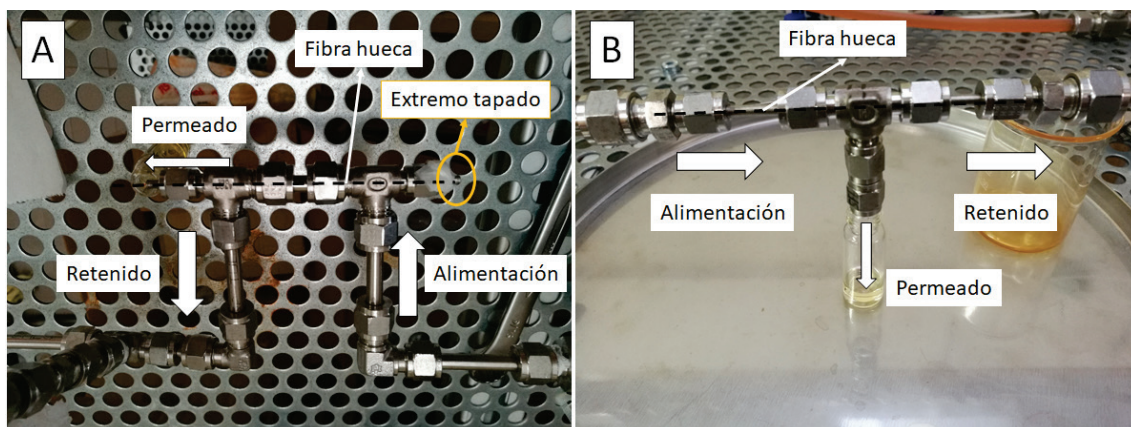


Fig. 3-2. Módulo de membrana para llevar a cabo la nanofiltración desde la superficie externa hacia la interna (para membranas TFC y TFN con la capa fina en la superficie externa) (A). Módulo de membrana para llevar a cabo la nanofiltración desde la superficie interna hacia la externa (membranas TFC y TFN con la capa fina en la superficie interna) (B).

Para la síntesis de las membranas TFN combinada con MIL-101(Cr) se siguió el mismo proceso, solo que en la fase orgánica se añade el MOF a la concentración indicada en la Tabla 3-3. La dispersión de las nanopartículas en el n-hexano se realizó mediante 3 etapas de 5 min de sonicación y 15 de agitación.

3.2.4. Síntesis de membranas TFC y TFN en la superficie interna de fibras huecas.

Como en el epígrafe anterior (3.2.3), los soportes aquí utilizados son las fibras huecas de PSF para microfiltración cedidas por Polymem. Como en este caso la síntesis se realiza en la superficie interna de la fibra, el método es radicalmente diferente a los ya mostrados, aunque también transcurre a temperatura ambiente. De hecho, la síntesis transcurrió en régimen hidrodinámico de microfluídica, ya que los flujos de alimentación mostrados en la Tabla 3-3 a través del diámetro de 250 μm de la fibra corresponden a números de Re menores que 250 y Pe térmicos menores que 1000.¹⁴

El método, entonces, basado en la síntesis publicada en 2003 por Verissimo y cols.,¹³ comenzó con la alimentación de la fase acuosa (MPD en agua, ver concentración en Tabla 3-3) durante 5 min a 70 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ mediante una bomba de jeringa programable (ver Fig. 3-3). Como el exceso de disolución presente en la superficie interna de la membrana no se puede retirar mediante papel absorbente y tampoco es eficaz la utilización de aire comprimido,¹²⁵ se utilizó un líquido no soluble en agua, donde el MPD tampoco es soluble.¹²⁶ La opción más barata, ya utilizada anteriormente,¹²⁵ es el ciclo-hexano. Entonces, después de la disolución acuosa, se hizo pasar ciclo-hexano (c-hexano, Scharlab, extra pure) utilizando otra jeringa diferente (ver Fig. 3-3) durante 1 min a 160 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Después, se bombeó la disolución orgánica (TMC en n-hexano, ver concentración en Tabla 3-3), utilizando una tercera jeringa (ver Fig. 3-3) durante 1.5 min a 70 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Posteriormente, se bombeó c-hexano fresco durante 1 min a 160 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ y, finalmente, agua desionizada fresca, en una cuarta jeringa que sustituye la que contenía c-hexano, durante 1 min a 160 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. La membrana TFC de fibra hueca sintetizada se introdujo, entonces, en un módulo de membrana como el mostrado en la Fig. 3-2B y se sellaron los extremos del mismo con resina epoxi (Araldite® de Ceys).

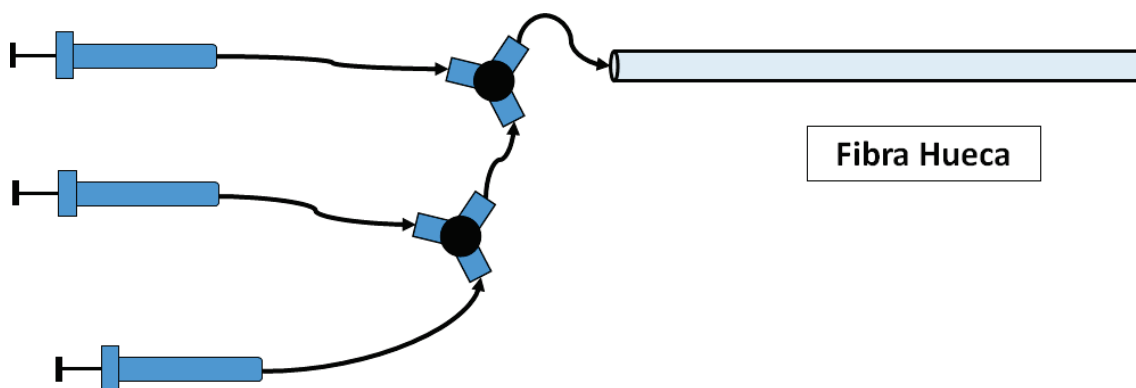


Fig. 3-3. Esquema de la planta de síntesis microfluídica.

Para sintetizar las membranas TFN combinadas con MIL-101(Cr), las nanopartículas de MOF deben ser dispersadas en la disolución orgánica (TMC en n-hexano). Es importante que la jeringa llena con la disolución se coloque en la bomba correspondiente justo en el momento de comenzar la polimerización, para así evitar que el MOF precipite antes de llegar siquiera a la fibra hueca.

3.2.5. Síntesis de membranas de ZIF-93 y bicapa PA-ZIF-93.

Para esta parte se utiliza como soporte las fibras huecas de P84® de 200 y 350 μm de diámetros interno y externo, respectivamente, cedidas por el Centro Tecnológico Tecnalia. La síntesis de estas fibras ya se expuso en detalle en otras publicaciones del CREG.^{20,98}

La síntesis de las membranas de ZIF-93 se basó en la publicada en 2015 por Cacho-Bailo y cols.,²⁰ aunque para esta tesis se ha modificado la concentración de la sal de zinc (de $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) y el tiempo de reacción (se probaron 15, 30, 80, 100 y 120 min). La síntesis transcurrió a temperatura ambiente en régimen de microfluídica, de modo que la instalación utilizada es la misma que en el epígrafe anterior (ver Fig. 3-3). Para esta síntesis, como para la polimerización interfacial, se necesitan tres disoluciones. La primera, de $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Sigma Aldrich) en agua; la segunda, $0.30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de 4-metil-5-imidazolcarboxaldehído (99%, Acros Organics) y $0.30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCOOH (>99%, Sigma Aldrich) en metanol, y la tercera, agua desionizada. En primer lugar, se bombeó agua desionizada durante 10 min para humedecer la membrana y permitir que el agua difundiese en los poros superficiales. En segundo lugar, se bombearon las otras dos disoluciones al mismo tiempo durante el tiempo establecido a $30 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ cada una. Una vez finalizada la reacción, se volvió a bombear agua desionizada para retirar el exceso de reactante y lavar la capa de MOF creada.

Para sintetizar la membrana bicapa PA-ZIF-93 se sintetizó la capa continua de ZIF-93 en primer lugar (tiempo de reacción de 15 min) y después, se sintetizó la capa fina de poliamida mediante el método mostrado en el epígrafe anterior (3.2.4).

De forma paralela, se sintetizó en disolución el ZIF-93 mezclando los componentes utilizados para la formación de la membrana de ZIF-93 con un tiempo de reacción de 15 min (el utilizado para la membrana bicapa). Después se aplicaron dos etapas de centrifugación y lavado durante 15 min a 10000 rpm y el polvo resultante se dejó secar. Este polvo fue utilizado para caracterizaciones posteriores.

3.3. Caracterización de materiales

3.3.1. Difracción de rayos-X (XRD)

El XRD se utilizó para comprobar la cristalinidad de los MOF sintetizados en este trabajo.

Además, para el **capítulo 4 y 7**, se sintetizaron dos composites no soportados de poliamida combinada con MIL-101(Cr) y MIL-68(Al) (este segundo solo para el **capítulo 4**). La síntesis tuvo lugar en las mismas condiciones que las indicadas para la síntesis de membranas TFN (Tabla 3-1), excepto por la concentración de MOF, que para este experimento se dobló (0.4% en vez de 0.2%). El objetivo de analizar por XRD estos composites era comprobar si la cristalinidad de las nanopartículas se modificaba con la polimerización.

El equipo utilizado fue un D-MAX 2500 Rigaku X-ray diffractometer con un ánodo rotatorio de cobre operando a 40 kV y 80 mA a una longitud de onda de 1.5418 Å. Este equipo pertenece al servicio de difracción de rayos X y análisis por fluorescencia del Servicio General de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza.

3.3.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

La TGA permitió comprobar la temperatura de degradación de las nanopartículas de MOF utilizadas. Además, para el **capítulo 5** se sintetizaron unos composites no soportados, obtenidos a partir de la mezcla en un vaso de precipitados con agitación de las dos disoluciones (fase acuosa y orgánica) utilizadas para las membranas TFC y TFN (epígrafe 3.2.2). La temperatura de degradación de los composites aquí obtenidos también se midió mediante TGA.

El equipo era un Mettler Toledo TGA/SDTA 851e System perteneciente al CREG, usando aire como atmósfera, y una velocidad de subida de temperatura de 10 °C·min⁻¹, hasta 850 °C. La temperatura máxima de análisis en el **capítulo 8** (para medir la temperatura de degradación del ZIF-93) fue de 700 °C.

3.3.3. Adsorción de N₂

Se midió la isoterma de adsorción de nitrógeno de todas las nanopartículas de MOF sintetizadas, excepto para el ZIF-11. El volumen de poro se calculó con el volumen adsorbido a una presión relativa cercana a la de saturación (0.98). La superficie específica se obtuvo mediante el método Brunauer-Emmet-Teller (BET).

Los experimentos tuvieron lugar a -196 °C bajo presión relativa variable. El equipo utilizado fue un Micromeritics Tristar 3000 del CREG. La desgasificación previa a la adsorción de nitrógeno tuvo lugar a 200 °C durante 8 h.

3.3.4. Espectroscopia infrarroja con ATR (FTIR – ATR)

En el **capítulo 4**, el FTIR-ATR se utilizó para detectar posibles interacciones entre las nanopartículas de MOF y la capa de poliamida en membranas TFN y entre la capa de poliamida y el soporte de poliimida P84®, así como posibles cambios moleculares tras los postratamientos con DMF. Para separar las señales de los MOF del resto de la membrana TFN, a esta se le sustraía la señal dada por la membrana TFC.

El equipo utilizado, ubicado en el INA, fue un Bruker Vertex 70 Spectrophotometer con un detector DTGS y un ATR Golden Gate de diamante. El intervalo de número de onda medido en todos los casos fue entre 500 y 4500 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹.

3.3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y rayos-X de energía dispersada (EDX)

En los **capítulos 4, 5 y 7** de la memoria, la microscopía SEM se utilizó para obtener imágenes de las nanopartículas de MOF y de este modo estimar el tamaño de partícula medio y sus morfologías. Además, en los **capítulos 4, 5, 6, 7 y 8** se obtuvieron imágenes superficiales como transversales tanto de los soportes planos y de fibra hueca, como de las membranas TFC y TFN. Para obtener imágenes de las secciones transversales, era necesaria una preparación de muestra más elaborada que para obtener las superficiales. En el caso de membranas planas, simplemente era necesario cortar un área pequeña (1 cm x 1 cm) y cortarla en dos mitades después de haberla sumergido en nitrógeno líquido. En el caso de fibras huecas, como son especialmente delgadas y frágiles (ambas de PSf y de P84®), era necesario soportarlas en un tubo de acero de 1/8" con resina para después sumergirlas en nitrógeno líquido y cortarlas manualmente, sin que sufriesen ningún esfuerzo de cizalla.

En cuanto al EDX, en el **capítulo 5** se utilizó para detectar la presencia de los metales Zn y Cr, presentes en los MOF ZIF-11 y MIL-101(Cr), respectivamente, en membranas TFN combinadas con ambos MOF. De esta manera, se lograba estimar, por un lado, la concentración de ambos átomos en la superficie y, por otro, la dispersión de estos en la membrana.

En el **capítulo 7**, el EDX se utilizó para detectar la presencia de Cr del MIL-101(Cr) en la superficie en la sección transversal de las membranas TFN de fibra hueca.

El equipo utilizado fue un microscopio FEI Inspect F20 del Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) de la Universidad de Zaragoza con un voltaje de aceleración entre 10 y 20 kV con spots de entre 2.5 y 2.5 nm.

3.3.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) y espectrometría de rayos-X de energía dispersada (EDS)

En el **capítulo 4**, la microscopía TEM se utilizó únicamente para observar la morfología de nanopartículas de MOF dispersas y medir sus tamaños de partícula.

En el **capítulo 5**, se observó mediante TEM nanopartículas de MIL-101(Cr) y ZIF-11 dispersas en la propia poliamida (capa fina). En este caso, la preparación de las muestras era más laboriosa. Se sintetizaban las membranas TFN con ambos MOF combinados utilizando un soporte de P84® defectuoso. Como en algunas zonas la capa fina no se adhería adecuadamente, algunos fragmentos quedaban en suspensión en el agua desionizada, utilizada al final de la síntesis para el lavado. En este momento, se utilizaba una rejilla de TEM de cobre para atraparlos. Estas mismas muestras se analizaron además mediante STEM y EDS, para así detectar la presencia de átomos de Zn y Cr, del ZIF-11 y MIL-101(Cr), respectivamente, además de medir su concentración y observar su dispersión.

En el **capítulo 6**, se embebieron las membranas TFC, con la capa fina en la superficie externa o interna, en resina y se obtuvieron lamelas de grosores menores a 100 nm mediante microtomía. Estas lamelas se observaron mediante TEM para observar la superficie transversal de ambas capas finas.

En el **capítulo 7**, se llevó a cabo un proceso de preparación de muestras similar al utilizado en el capítulo 5, pero en este caso con las membranas TFN combinadas con MIL-101(Cr) con la

capa fina en la superficie exterior o interior. Además, se realizó difracción de electrones para la capa desprendida sintetizada en el interior de la fibra.

El equipo era un microscopio electrónico de transmisión FEI Tecnai T20 con un voltaje de aceleración de 30 kV. Los análisis de STEM y EDS se llevaron a cabo mediante un microscopio FEI™ Tecnai G2 F30 a 300 kV. Ambos equipos pertenecen al LMA de la Universidad de Zaragoza.

3.3.7. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

En el capítulo 6, se utilizó para medir la rugosidad de las capas externa e interna (lumen) de la fibra hueca de PSf cedida por Polymem. Para la capa externa, se midió la rugosidad media de tres superficies de 10x10 μm, y de estas se obtuvo una media. Para la interna, se hizo el mismo proceso, pero esta vez en tres áreas de 30x30 μm, 10x10 μm y 4x4 μm. A través de esta técnica, se obtuvo también una distribución de tamaño de poro en ambas superficies (como en la microscopía SEM).

En el capítulo 7, se hizo el mismo proceso, solo que se tomaron los valores de rugosidad media calculados en el capítulo anterior para cada superficie y, además, se añadieron dos modelos 3D, uno de la superficie interna y otro de la externa (de 10x10 μm cada uno), realizados mediante el programa Gwyddion.

El equipo utilizado fue un VEECO Multimode 8 con *tapping mode* usado en condiciones ambientales ubicado en el LMA de la Universidad de Zaragoza. Como cantiléver, se utilizó un monocristal de silicio y antimonio, proporcionado por NT-MDT Spectrum Instruments.

3.3.8. Ángulo de contacto

El carácter hidrófilo/hidrófobo de las membranas TFC y TFN planas de los capítulos 4 y 5 se midió a través del ángulo de contacto. Se realizaron tres mediciones en tres lugares diferentes de cada membrana.

El equipo utilizado fue el Krüss DSA 10 MK2 perteneciente al CREG. El fluido puesto en contacto con la superficie de las muestras fue agua desionizada

3.3.9. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Dado que la espectroscopia XPS permite detectar la presencia de átomos y su concentración en la superficie de la muestra (el haz solo penetra 10 nm), se utilizó para detectar la presencia de los metales que forman parte de los MOF en las membranas TFN sintetizadas en el capítulo 4. A partir del XPS se podía cuantificar la cantidad de átomos de un metal determinado en relación al resto presente en la muestra, y a partir de estos, se podía estimar la concentración de nanopartículas de MOF presentes en la capa fina. Los átomos que se tenían en cuenta para el cálculo eran el metal correspondiente, el carbono, el oxígeno y el nitrógeno. A partir de la Ecuación 11 que se muestra a continuación, se lograba estimar la proporción de MOF presente.

$$\%MOF = \frac{\%M \cdot m_{at}(M) \cdot \frac{m_{molec}(MOF)}{m_{at}(M)}}{\%M \cdot m_{at}(M) + \%C \cdot m_{at}(C) + \%O \cdot m_{at}(O) + \%N \cdot m_{at}(N)} \quad (\text{Ecuación 11})$$

Donde los términos %M, %C, %O y %N representan la proporción en %atómico de cada uno de los elementos metal, carbono, oxígeno y nitrógeno en la muestra. Los términos $m_{molec}(MOF)$, $m_{at}(\text{elemento})$ representan la masa molecular relativa del MOF en cuestión y la masa atómica relativa del elemento en cuestión.

El XPS también se utilizó para medir la cantidad de átomos de C, N y O en membranas de los **capítulos 6 y 8**, de modo que se podían calcular las ratios C/N y O/N, que permiten estimar en términos relativos (por comparación entre membranas) el grado de entrecruzamiento de la capa de poliamida.

El equipo utilizado, perteneciente al LMA, fue un espectrómetro Kratos Axis Ultra, empleando una fuente de rayos-X monocromática Al K α (1486.6 eV) a 10 mA y 15 kV con una potencia de 150 W. Las muestras se analizaron a temperatura ambiente. La superficie analizada fue de 0.11 x 0.11 mm, a una presión de 10⁻¹¹ bar.

3.3.10. Espectrometría UV-vis

La concentración de permeado y retenido en todos los ensayos de nanofiltración de los **capítulos 4, 5, 6, 7 y 8** se midieron mediante espectrometría UV-vis. Se han utilizado tres colorantes diferentes como soluto a lo largo de la tesis y a cada uno de ellos le corresponde una longitud de onda de máxima absorción: rosa de bengala (RB – Sigma Aldrich, 95%), de 1017 Da, amarillo crepúsculo (SY – Sigma Aldrich, 90%), de 452 Da y naranja de acridina (AO – Acros Organics, 55%), de 265 Da, con longitudes de onda de máxima absorción de 546 nm, 480 nm y 291 nm, respectivamente.

Para medir la concentración de colorante a través de la espectrometría UV-vis, era necesario que este estuviese en agua desionizada. Dado que en los **capítulos 4 y 5** la nanofiltración se realizaba utilizando metanol como disolvente, las muestras de permeado de 3 mL se dejaban secar totalmente. Después, se añadían 3 mL de agua desionizada. En los **capítulos 6, 7 y 8**, como la nanofiltración transcurría ya en agua, no era necesario este paso. En estos tres últimos capítulos, las muestras a analizar tenían volumen variable, porque dada la poca superficie de membrana disponible, se analizaba únicamente la cantidad acumulada en una hora de experimento.

La relación entre la concentración de colorante y la absorbancia dada por el equipo se establecía mediante una recta de calibración, basada a su vez en la ecuación de Beer-Lambert (Ecuación 12).

$$A = \epsilon' \cdot l' \cdot c \quad (\text{Ecuación 12})$$

Donde A es la absorbancia, ϵ' es la absortividad de las especies absorbentes, l' la longitud atravesada por la luz en el medio y c la concentración de las mismas.

3.4. Experimentos de nanofiltración

3.4.1. Membranas planas.

El módulo de membrana utilizado para medir el funcionamiento de la membrana era un módulo Sterlitech HP4750 (Fig. 3-4A), en el que se introducía como alimentación una disolución de 20 mg·L⁻¹ de colorante en metanol. Las condiciones del proceso eran agitación constante (esencial para minimizar fenómenos de polarización por concentración y ensuciamiento), 20 bar de presión (creados por nitrógeno gas a presión) y 25 °C de temperatura. La filtración transcurría en discontinuo, es decir, la alimentación se introducía en el módulo (ver Fig. 3-4B) y el proceso continuaba hasta que la permeación se estabilizaba (30 min).

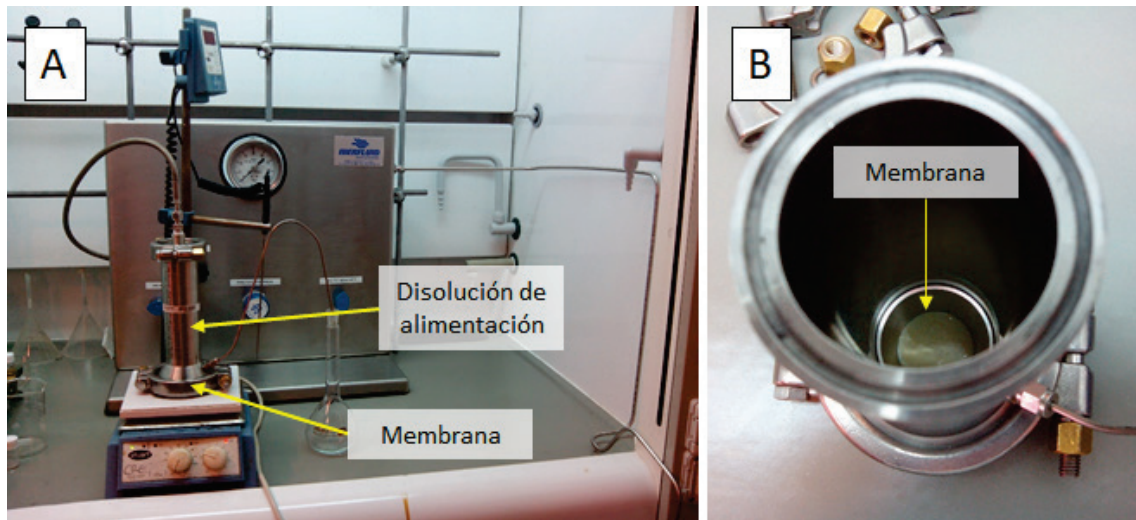


Fig. 3-4. Instalación de nanofiltración en discontinuo, con el módulo de membrana y el circuito de nitrógeno a presión detrás (A). Vista del interior del módulo de membrana, con la membrana colocada en el fondo (B).

El flujo de permeado se calcula mediante la Ecuación 13, la permeación mediante la Ecuación 14 y el porcentaje de rechazo del colorante, mediante la Ecuación 15.

$$Q = \frac{V}{A \cdot t} \quad (\text{Ecuación 13})$$

$$\text{Permeación} = \frac{Q}{\Delta p} = \left[\frac{L}{m^2 \cdot h \cdot bar} \right] \quad (\text{Ecuación 14})$$

$$\text{Rechazo (\%)} = \left(1 - \frac{c_{\text{permeado}}}{c_{\text{retenido}}} \right) \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 15})$$

Donde **Q** es el caudal en $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ de permeado, **V** el volumen de permeado tomado como muestra, **A'** el área de la membrana expuesta a la filtración, **t** el tiempo y **c_{permeado}** y **c_{retenido}** las concentraciones de soluto en el permeado y retenido, respectivamente.

3.4.2. Membranas de fibra hueca.

En este caso, el proceso de separación transcurre en continuo. Esto significa que una bomba (Wanner Hydra-cell pump), en este caso de desplazamiento positivo, impulsa la alimentación a través de un lado de la fibra hueca (por el espacio entre la fibra y el módulo o por el lumen, según el módulo que se utilice – Fig. 3-2A o Fig. 3-2B) y sale en forma de retenido por el otro, habiendo perdido por el camino la parte de disolvente que ha difundido a través de la membrana en forma de permeado.

La instalación utilizada se componía de un depósito abierto a la atmósfera (10 L) lleno de la disolución de alimentación (Fig. 3-5), de nuevo con $20 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ de colorante en disolvente (agua desionizada, en este caso). La bomba succiona esta disolución y la impulsa hacia la primera intersección, pasando por el amortiguador de presión (cuyo cometido es convertir el bombeo a pulsos de la bomba en un bombeo de presión constante), donde la línea se divide en un *by-pass*, regulado mediante una válvula, que se dirige de vuelta al depósito, y la línea del módulo de membrana, que comienza con un manómetro, sigue con un termopar y continúa con el módulo de membrana. En este punto, la alimentación pasa a ser retenido y este abandona el módulo de membrana para pasar por el manómetro de salida y por una válvula que permite regular la presión dentro del módulo. Finalmente, la disolución vuelve al depósito del que ha comenzado.

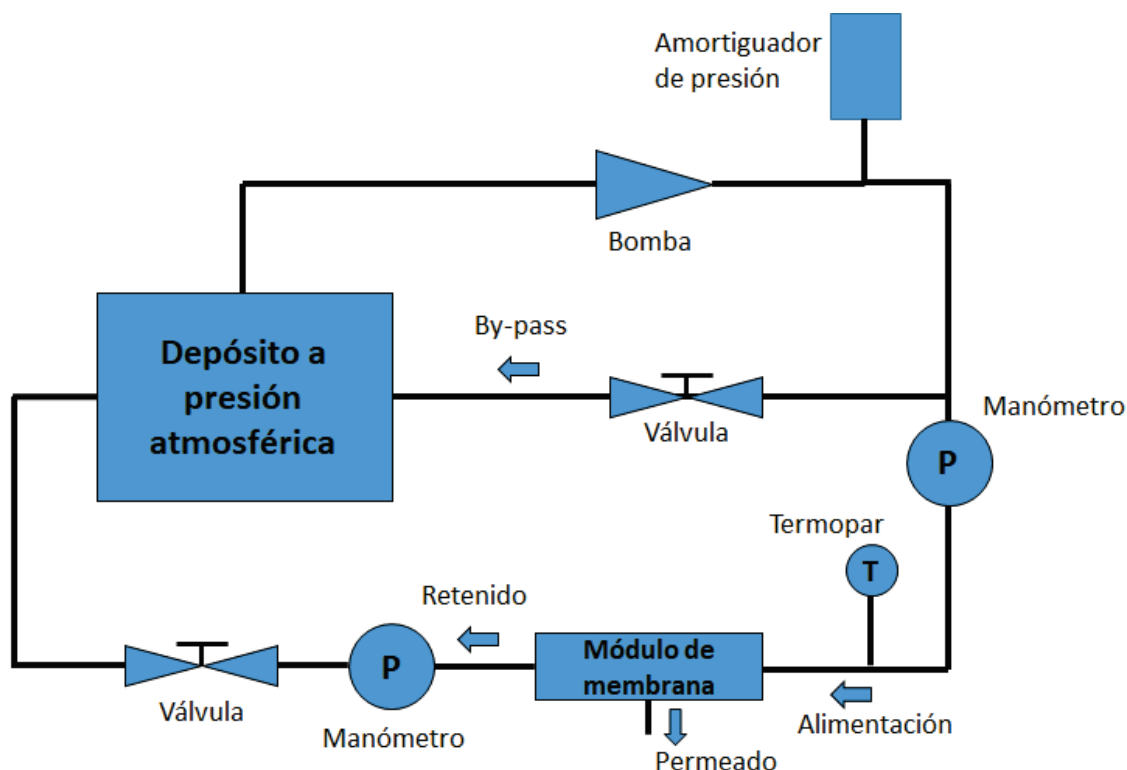


Fig. 3-5. Instalación de nanofiltración en continuo.

La presión en el módulo era de 8 bar para membranas TFC y TFN y de 4 bar para las mediciones de los soportes asimétricos porosos de fibra hueca. La temperatura de trabajo era de 20 °C, regulada mediante un baño termostático que, mediante un serpentín, enfría o calienta el depósito. La pérdida de carga a través del módulo de membrana se puede estimar restando las presiones indicadas por los manómetros colocados antes y después del módulo.

Los experimentos transcurrieron durante 6 h, tomando muestras de permeado cada hora para los experimentos de los **capítulos 6 y 7** (y obtener permeación y rechazo de cada hora), y cada dos horas para los experimentos del **8** (en este caso, en el rechazo se agrupaban las muestras en un solo vial para medir el rechazo medio del experimento). Las ecuaciones utilizadas para el cálculo de permeaciones y rechazos fueron las Ecuaciones 13, 14 y 15, tomando como concentración de permeado la obtenida de las muestras y de retenido la tomada al final del experimento de su rama correspondiente en la instalación de la Fig. 3-5.

3.5. Experimento de permeación de gases

Para el **capítulo 8**, se alimentó una mezcla equimolar de H_2/CH_4 , a 35 °C y 180 °C, dentro de la membrana a $20 \text{ cm}^3(\text{STP})\cdot\text{min}^{-1}$ para medir la permeación a través de la membrana basada en ZIF-93 sintetizada durante 120 min. Un gas de barrido (He a $10 \text{ cm}^3(\text{STP})\cdot\text{min}^{-1}$) generó la fuerza impulsiva para llevar a cabo la permeación de la mezcla de alimentación (la diferencia de presión total es siempre cero). La permeación se midió en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ y se obtuvo de la media logarítmica de la diferencia de presión parcial de cada gas a través de la fibra. El factor de separación (α) se obtuvo como el cociente de las permeaciones de ambos gases. La membrana sintetizada durante 120 min fue la seleccionada porque su morfología era la más cercana a la sintetizada durante 80 min de Cacho-Bailo y cols.²⁰

3.6. Modelado matemático

El modelado se realizó para el proceso de nanofiltración del **capítulo 6**, con el fin de comparar sus resultados con los resultados experimentales, y entender así el proceso de filtración en las membranas. El programa utilizado para el modelo fue el COMSOL Multiphysics 5.3 Software. Este es uno de los programas de modelado más completos utilizados en la CFD (del inglés, *Computational Fluid Dynamics*), debido a su amplio rango de aplicaciones, a la interfaz sencilla y directa, y a la posibilidad de personalizar el modelo.

Para las fibras huecas utilizadas en este capítulo, se consideró un régimen de flujo laminar. Las ecuaciones utilizadas fueron la de conservación del momento para régimen laminar, asumiendo fluido incompresible (Ecuación 16) y la ecuación de conservación de la masa (Navier-Stokes, Ecuación 17).³

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \nabla \cdot \left[-p\mathbf{I} + \eta(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T) - \frac{2}{3}\eta(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} \right] + \mathbf{F} \quad (\text{Ecuación 16})$$

$$\nabla \cdot (\rho\mathbf{u}) = 0 \quad (\text{Ecuación 17})$$

Siendo ρ la densidad del líquido, $\mathbf{u}$ el vector velocidad del fluido en la dirección axial (normal a la sección de la fibra/tubo), p la presión, η la viscosidad del fluido, $\mathbf{T}'$ la matriz inversa de las tres componentes de la velocidad en cada una de las tres direcciones del espacio y $\mathbf{F}$ es cero en este capítulo.

3.7. Experimentos en Polymem

En esta última parte experimental de la tesis, se quiso explorar estrategias de escalado de la síntesis que se llevó a cabo en el capítulo 6 de la memoria (explicada en el epígrafe 3.2.4). Esta síntesis consistió en la fabricación a pequeña escala industrial de membranas TFC con la capa de poliamida sintetizada en el lumen de los soportes de fibra hueca. La novedad consiste en la síntesis de forma simultánea de 10 membranas TFC como las sintetizadas de forma individual en el capítulo 6.

3.7.1. Materiales utilizados

Las fibras huecas de polisulfona utilizadas como soporte fueron fabricadas por Polymem. Estas fibras, diseñadas para procesos de ultrafiltración, tienen la *skin layer* en el lumen. En este caso, los módulos de membrana contruidos constaban de 10 fibras huecas, de 15 cm de longitud cada una.

Se consideraron un total de 5 estrategias de escalado, todas llevadas a cabo a temperatura ambiente. En algunas de ellas, primero se colocaban y sellaban las fibras en un módulo de PVC y después se realizaba síntesis. En otras era al revés, es decir, el mismo orden que se ha seguido en los **capítulos 6, 7 y 8**: se llevó a cabo la síntesis y después, las fibras resultantes se colocaban y sellaban en el módulo.

En la polimerización interfacial se utilizó MPD y agua destilada (2% (w/v)) para la fase acuosa, y TMC y n-hexano (0.3% (w/v)) para la orgánica, además de c-hexano como disolvente intermedio.

3.7.2. Estrategias para el escalado de la síntesis

La primera estrategia (“bombeado con carcasa”, ver Tabla 3-4) consiste en bombear las disoluciones de síntesis a través del módulo de membrana, es decir, con las fibras ya colocadas y selladas en el recipiente de PVC (la “carcasa”). En la segunda, se utiliza la misma

configuración, solo que esta vez las diez fibras no están en el módulo de membrana, sino que este se construye después de la síntesis (“Bombeado sin carcasa”, ver Tabla 3-4). La instalación para estas dos estrategias se muestra en la Fig. 3-6. A diferencia de la síntesis original mostrada en el epígrafe 3.2.4, aquí fue necesario vaciar el módulo de membrana en la primera estrategia tras haber bombeado la fase acuosa. Si no se hiciera este paso, en la entrada y salida del módulo se formarían volúmenes muertos de esta disolución, que el c-hexano no sería capaz de arrastrar, y que reaccionarían con el TMC de la fase orgánica, formando tapones de poliamida.

Tabla 3-4. Estrategias de escalado. El término “carcasa” hace referencia al recipiente de PVC donde se introducen las fibras huecas y que, por lo tanto, hace de módulo de membrana.

Estrategia de escalado	MPD (% w/v)	TMC (% w/v)	t (min)	Códigos
Bombeado con carcasa	2	0.3	1.5	M13-M15, M18
Bombeado sin carcasa	2	0.3	1.5	Mx1-Mx2
Vacío con carcasa	2	0.3	1.5	Mv1-Mv3
Vacío sin carcasa	2	0.3	1.5	Mv4, Mv5
Síntesis de cada fibra una a una	2	0.3	1.5	M30-M31

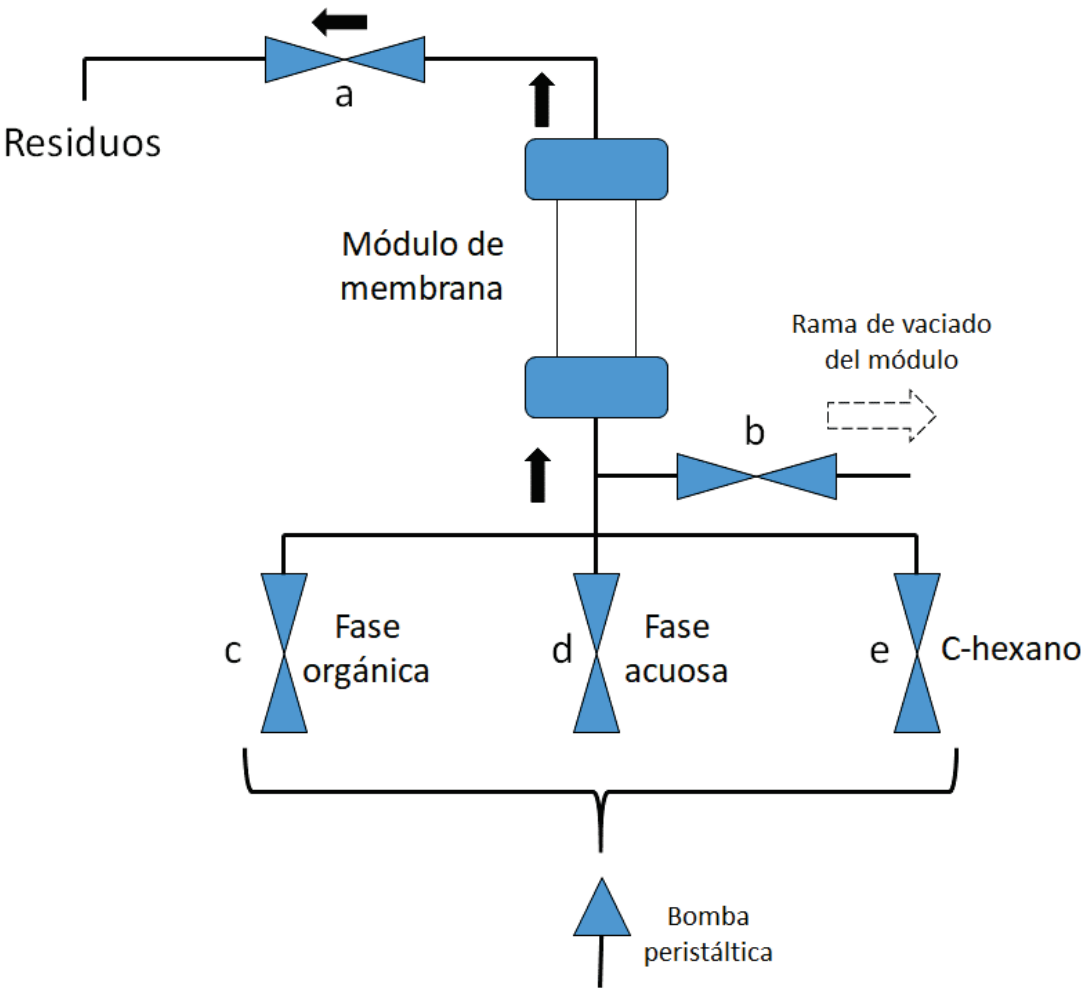


Fig. 3-6. Instalación para las estrategias primera y segunda de escalado. La bomba peristáltica bombea a través de la línea c, d o e, dependiendo de qué disolución bombee. La línea a permite el paso de la disolución hacia el recipiente de residuos y hace efecto de vacío para permitir el vaciado del módulo a través de la línea b tras haber bombeado la fase acuosa.

Para la tercera estrategia, las disoluciones no se bombean a través de las fibras, sino que se hace vacío desde la salida del módulo (ver Fig. 3-7), haciendo así que pasen a su través (“Vacío con carcasa”, ver Tabla 3-4). La cuarta estrategia consiste en utilizar la misma configuración, pero con las membranas fuera del módulo de membrana (“Vacío sin carcasa”, ver Tabla 3-4).

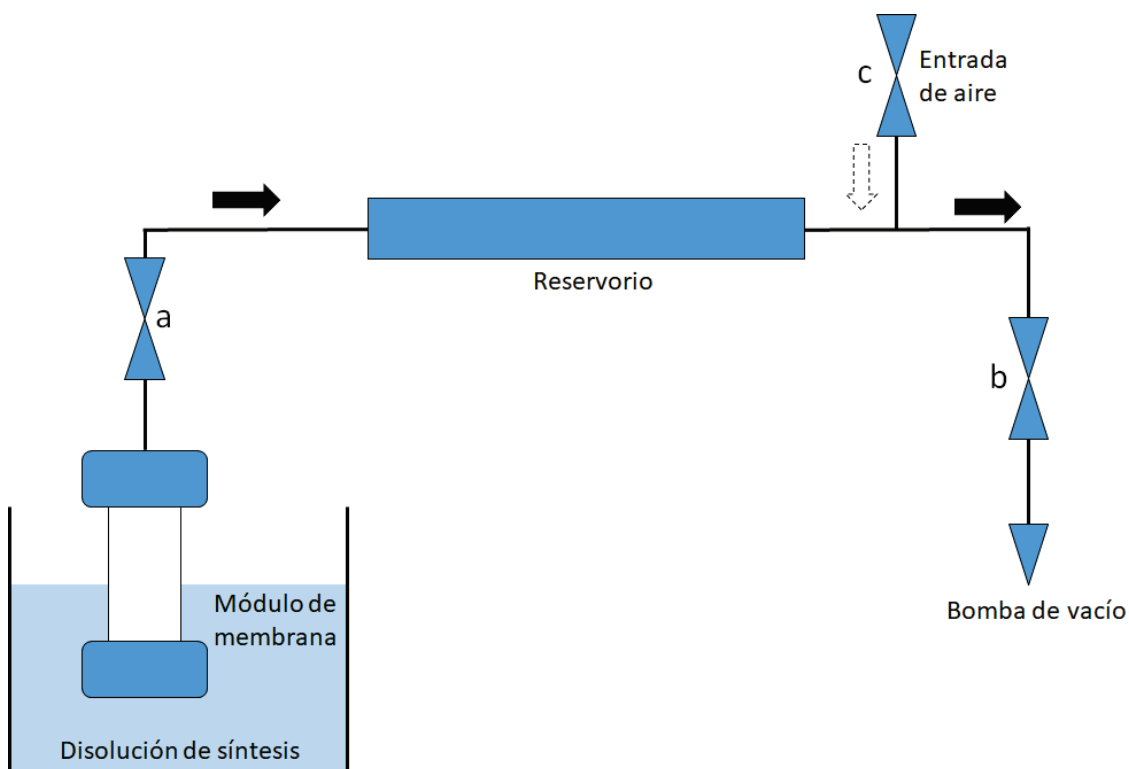


Fig. 3-7. Instalación para las estrategias tercera y cuarta. La bomba de vacío se activa y se abre la válvula b (con la a cerrada), de modo que se crea vacío en el reservorio. Se cierra entonces la válvula b, y se abre la a paulatinamente. En este momento, se alimenta el módulo con la disolución con la disolución en la que esté sumergido (fase acuosa, c-hexano o fase orgánica). Entre una disolución y otra, con la válvula a abierta, se abre la c para dejar pasar el aire y así eliminar el vacío. De este modo, la disolución alimentada, vuelve al recipiente de salida y se pasa a alimentar la siguiente.

Para la quinta y última estrategia (“Síntesis de cada fibra una a una”, ver Tabla 3-4) se utiliza una tercer montaje más simple que los primeros (Fig. 3-8). Aquí las disoluciones no se alimentan mediante una bomba ni a vacío, sino que se utiliza una jeringa. Esto quiere decir que la alimentación es manual. Además, las fibras se sintetizan una a una; no las diez a la vez. Tras la síntesis, las diez fibras se introducen en un módulo de membrana y se sellaron con resina epoxi (Araldite de Ceys). Con la síntesis una a una se pretende eliminar variables presentes en las cuatro estrategias, como la sobrepresión de las dos primeras o el bajo control del vacío de las dos siguientes.



Fig. 3-8. Esquema de la quinta estrategia.

Cada una de las cinco estrategias de escalado explicadas buscaba fijar condiciones que, durante la experimentación, se identificaron como contribuciones potencialmente perjudiciales para la obtención de una capa fina de poliamida en el lumen homogénea y densa

en las 10 fibras. En la Tabla 3-5, a continuación, se relaciona cada una de estas condiciones con una estrategia de escalado concreta, siendo el “Bombeado con carcasa” la estrategia de referencia. En esta tienen lugar todas las condiciones que se quieren eliminar con el resto de estrategias. Las condiciones son:

- Flujo homogéneo de disolución de síntesis por todas las fibras. Durante la polimerización interfacial, las tres disoluciones implicadas han pasado de forma homogénea por todas las fibras. Esto se logra cerciorándose de que todas las fibras están rectas dentro del módulo y ninguna de ellas es más larga que el resto. Si no es así, las fibras más cortas podrían ser un camino preferencial al paso de la disolución sobre las más largas.
- Evitar la filtración de las disoluciones de síntesis a través de la fibra por efecto de una sobrepresión lumen – superficie externa. Si existe una filtración de las disoluciones, los poros superficiales ya no harán de reservorios de la fase acuosa, por lo que no se formará la capa fina.
- Control individual. Síntesis de cada fibra TFC por separado, asegurando la homogeneidad de condiciones de síntesis en todas ellas.

Tabla 3-5. Relación entre las estrategias de escalado y las condiciones que se fijan en cada una de ellas.

Estrategias de escalado	Condiciones fijadas
Bombeado con carcasa	-
Bombeado sin carcasa	*Flujo homogéneo
Vacío con carcasa	*Sin filtración
Vacío sin carcasa	*Sin filtración *Flujo homogéneo
Síntesis de cada fibra una a una	*Control individual

3.7.3. Planta de nanofiltración

Todos los módulos de membrana sintetizados se midieron en una instalación de nanofiltración en discontinuo (Fig. 3-9). La disolución escogida para el test fue una mezcla de CaCl_2 en agua desionizada a una concentración de 600 ppm. Las condiciones de medición fueron entre 5 y 6 bar de presión, temperatura ambiental y tiempos cortos de no más de 5 min (variaba en función del tiempo que tardaba el reservorio en vaciarse). El permeado se recogía en un vial durante el tiempo de medición y, por diferencia de pesada (vial lleno – vial vacío), se obtenía el volumen recogido (asumiendo que la densidad de la disolución era la del agua desionizada). Con el volumen obtenido, se obtenía el valor de permeación mediante la Ecuación 14. Para obtener la concentración de sal tanto en el retenido como en el permeado se utilizó un conductímetro. Mediante una recta de calibrado se relacionaron la conductividad de la sal en agua y su concentración. Una vez halladas las concentraciones, se utilizó la Ecuación 15 para obtener el rechazo del módulo de membrana.

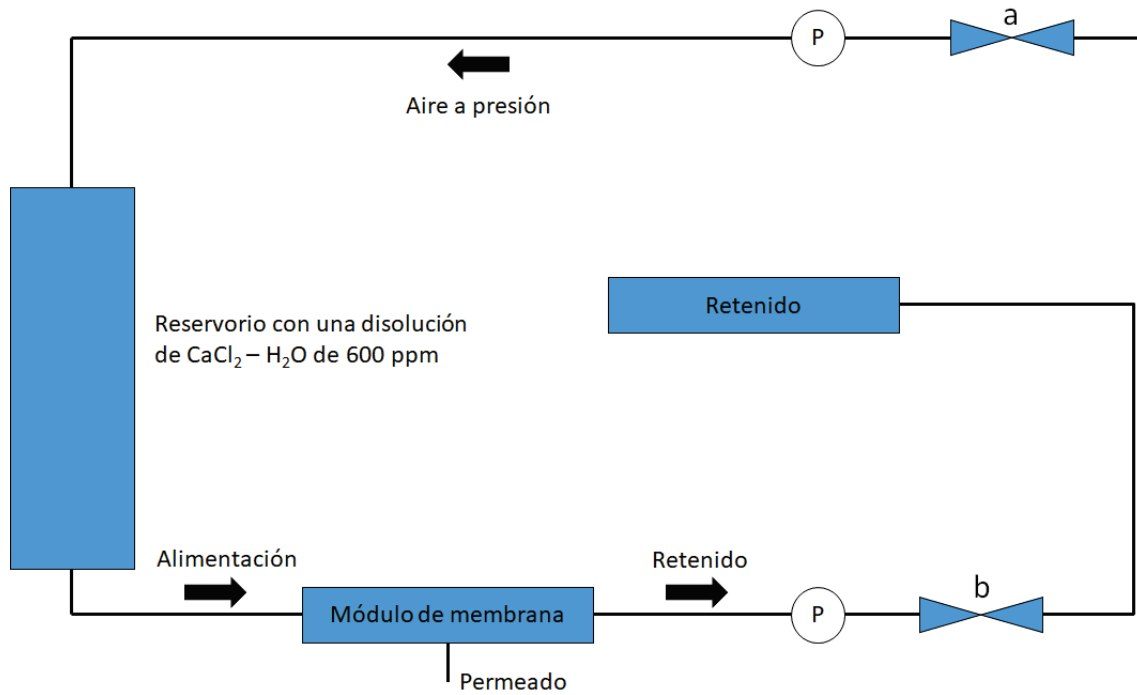
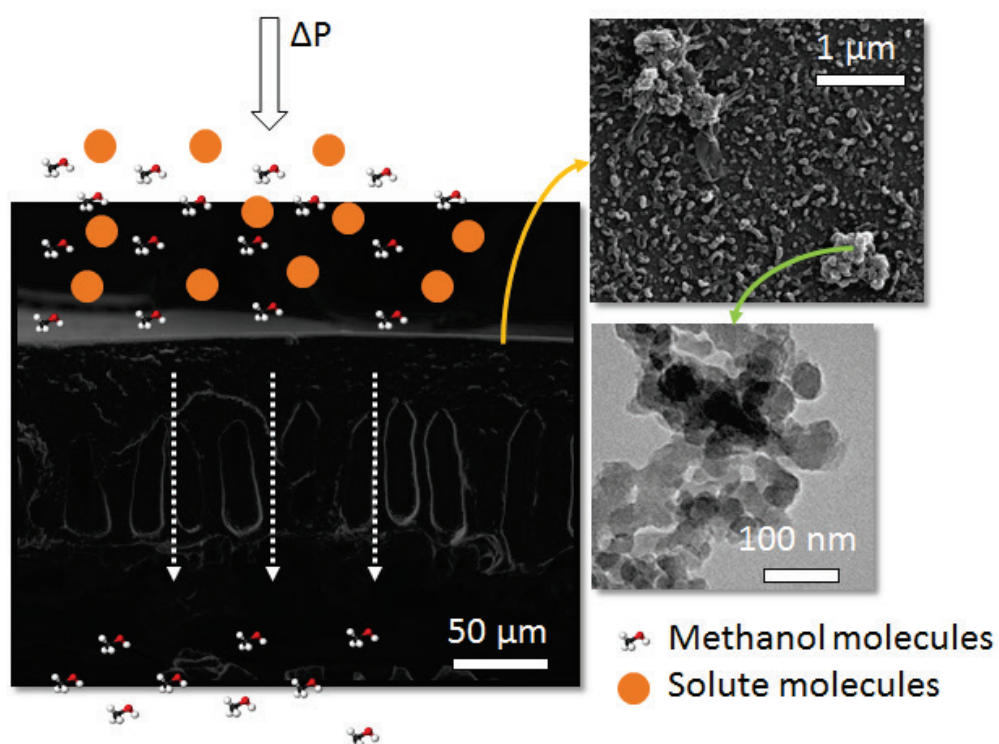


Fig. 3-9. Planta de medición de nanofiltración en discontinuo. La válvula *a* se abre para permitir el paso de aire comprimido, que empuja la disolución de CaCl_2 en agua desionizada a través de las fibras cuando se abre la válvula *b*. La válvula *b*, además, permite regular la presión dentro del módulo de membrana. El test acaba cuando se ha bombeado toda la disolución del reservorio.

4. MOF nanoparticles of MIL-68(Al), MIL-101(Cr) and ZIF-11 for thin film nanocomposite organic solvent nanofiltration membranes



Thanks to RSC Advances, from the Royal Society of Chemistry. This chapter is an adaptation of the publication:

MOF nanoparticles of MIL-68(Al), MIL-101(Cr) and ZIF-11 for thin film nanocomposite organic solvent nanofiltration membranes. C. Echaide-Górriz, S. Sorribas, C. Téllez and J. Coronas. *RSC Advances*, 2016, **6**, 90417–90426.

4. MOF nanoparticles of MIL-68(Al), MIL-101(Cr) and ZIF-11 for thin film nanocomposite organic solvent nanofiltration membranes

4.1. Introduction

Organic solvent nanofiltration (OSN) aims at separating molecules from specific organic solvents economically as well as efficiently. Nanofiltration was first applied to water treatment in several industries where the rejected molecule sizes were between those in reverse osmosis and ultrafiltration processes.³ It is worth mentioning that OSN also performs well in organic solvent applications: e.g. in the production of xanthophylls, a yellow pigment obtained from corn, or in the Max-DewaxTM process developed by Exxon Mobile for solvent lubricant dewaxing.³ However, the main drawback of OSN is that the membranes used in this process are only stable in a small range of organic solvents. In addition, OSN adds more complexity to the performance characterization, because more interactions between solvent, solute and membrane materials take place. In contrast processes such as ultrafiltration and microfiltration, which do not take place at a molecular level, are easily characterized because less interactions are considered.³

In some OSN processes, asymmetric membranes are used. Nevertheless, these are limited in terms of flux when certain organic solvents are fed.³ In other cases, thin film composite (TFC) membranes are used. These membranes consist of three layers:¹²¹ a non-woven support at the bottom, an intermediate layer, which is an asymmetric porous support, and an ultrathin film selective layer at the top of the membrane. The asymmetric porous support, first developed by Loeb and Sourirajan in 1963 for reverse osmosis applications,⁴ can be made from a wide range of materials such as polyimide (PI) or polysulfone, among others.³ Materials stable in organic solvents must be used in OSN. Polyimide supports are generally used.^{11,127} The ultrathin selective layer is synthesized by the interfacial polymerization method (IP), making two monomers react on the surface of the porous support, or via coating.¹²¹ With the IP method this layer is dense and usually made of polyamide (PA), as a result of a reaction between an amine and an acyl chloride, although some other materials have also been used (polyether amide or polyurea amide).³

In order to increase the permeate flux through the membrane without affecting the rejection, thin film nanocomposite (TFN) membranes were first developed by Jeong et al.⁶ in 2007. Zeolite NaA was dispersed in an organic phase, so that during the formation of the PA layer the zeolite nanoparticles (NPs) were embedded inside it. The result was a high increase in the permeate flux through the new membrane while maintaining the rejection of the bare polymer membrane. In subsequent studies, other inorganic fillers such as hollow zeolite spheres,⁷ functionalized TiO₂,⁸ functionalized multiwalled carbon nanotubes⁹ and UZM-5¹⁰ were incorporated into TFN membranes. These studies were followed by the preparation of TFN membranes embedding metal-organic framework (MOF) NPs. In fact, Sorribas et al.¹¹ first developed this idea by adding MIL-101(Cr), ZIF-8, MIL-53(Al) and NH₂-MIL-53(Al) to the synthesized membrane, while Wang et al.¹²⁸ added ZIF-8 to a composite membrane in order to improve a dye removal process.

MOFs are hybrid organic-inorganic solid compounds with zeolite-like (porous) structures. These structures consist of the union of metallic clusters by organic linkers; this union gives many possible combinations between metals and organic compounds to form particles with

different textural and chemical properties, usually highly porous and flexible. The main goal of incorporating MOFs into TFN membranes is to create selective cavities and paths in the thin film layer that may increase the solvent flux, maintaining the high rejection. Tunable MOF properties of interest for OSN applications are porosity, pore size and hydrophobicity. These properties have proved to be very influential in membrane performance. In particular, high porosity has been found to increase solvent permeance through the TFN membrane.¹¹ In contrast, MOF hydrophobicity might influence the OSN process depending on the feeding solvent. MIL-101(Cr) has been shown to be the MOF that gave the best performance, combined with a post-treatment that consisted of filtration with dimethylformamide (DMF).¹¹

The present study continues to focus on the development of MOF-polymer mixed membranes for nanofiltration. Besides MIL-101(Cr),¹¹ MOFs are included that have never before been used in TFN membranes for OSN applications, such as ZIF-11 and MIL-68(Al). MIL-101(Cr) and MIL-68(Al) materials, both included by carboxylate species, were first synthesized by Ferey et al.⁸² and Barthélet et al.⁸⁶ respectively. Nanosized imidazolate ZIF-11 was first reported by Sánchez-Laínez et al.,⁷⁹ based on the previous synthesis of ZIF-11.⁷⁴ The main objective is to find new MOFs that could improve the membrane performance in OSN applications, and to study how the prepared TFN membranes behave with organic solvents with different properties, such as ethers (THF) and ketones (acetone). Ketones have never before been used with MOF- based TFN membranes. Finally, membrane performance is evaluated with solutes of different sizes and properties (from 265 to 1017 Da).

4.2. MOF characterization

SEM and TEM showed similar crystal morphologies to those described in the literature for each MOF (see Fig. 4-1)^{18,79,85} as well as adequate average particle sizes of 70 ± 6 and 79 ± 10 nm for MIL-101(Cr) and ZIF-11, respectively, and 103 ± 15 nm for MIL-68 (Al) (see Table 4-1).

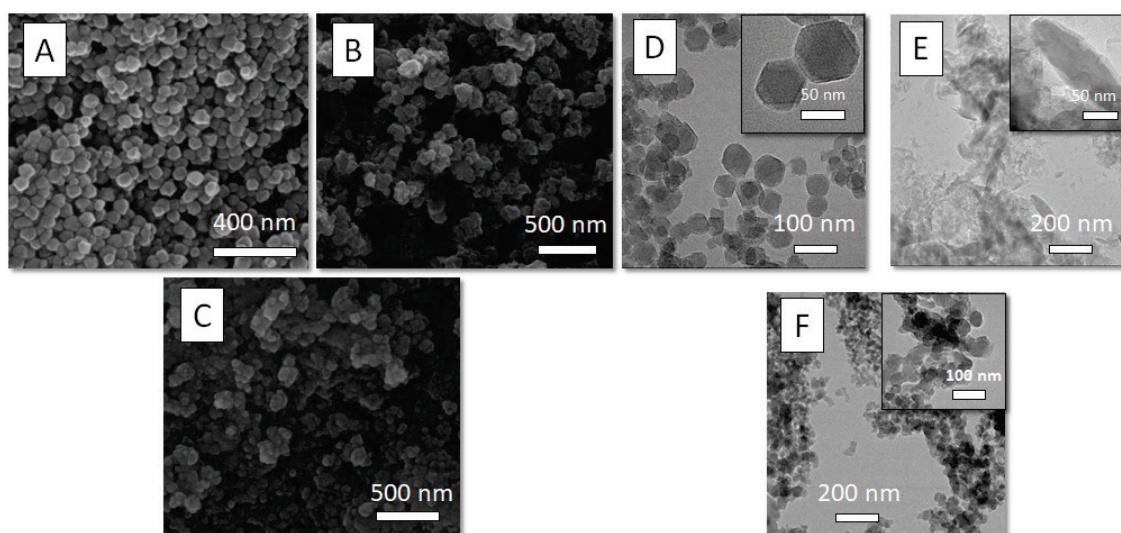


Fig. 4-1. SEM images of MOF particles. MIL-101(Cr) (A), MIL-68(Al) (B) and ZIF-11 (C). TEM images of MOF particles. MIL-101(Cr) (D), MIL-68(Al) (E) and ZIF-11 (F).

Table 4-1. Particle size and textural properties of MOFs.

	Size (nm) ^a	Specific surface (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ ·g ⁻¹)	Pore diameter (nm)	Cavities (nm)
MIL-101(Cr)	70 ± 6	2597 ± 31	1.8	1.2 – 1.6 ¹⁶	2.9 – 3.4 ¹⁶
MIL-68(Al)	103 ± 15	1394 ± 23	1.1	0.6 – 0.64 and 1.6 – 1.7 ¹⁷	-
ZIF-11	79 ± 10	-	0.11 ^b	0.3 ¹⁴	14.6 ¹⁴

^aValues correspond to the average of particles measured in SEM images.

^bPore volume for ZIF-11 was obtained by carbon dioxide adsorption at 0 °C and using the Dubinin-Radushkevich equation to the low pressure region.⁷⁹

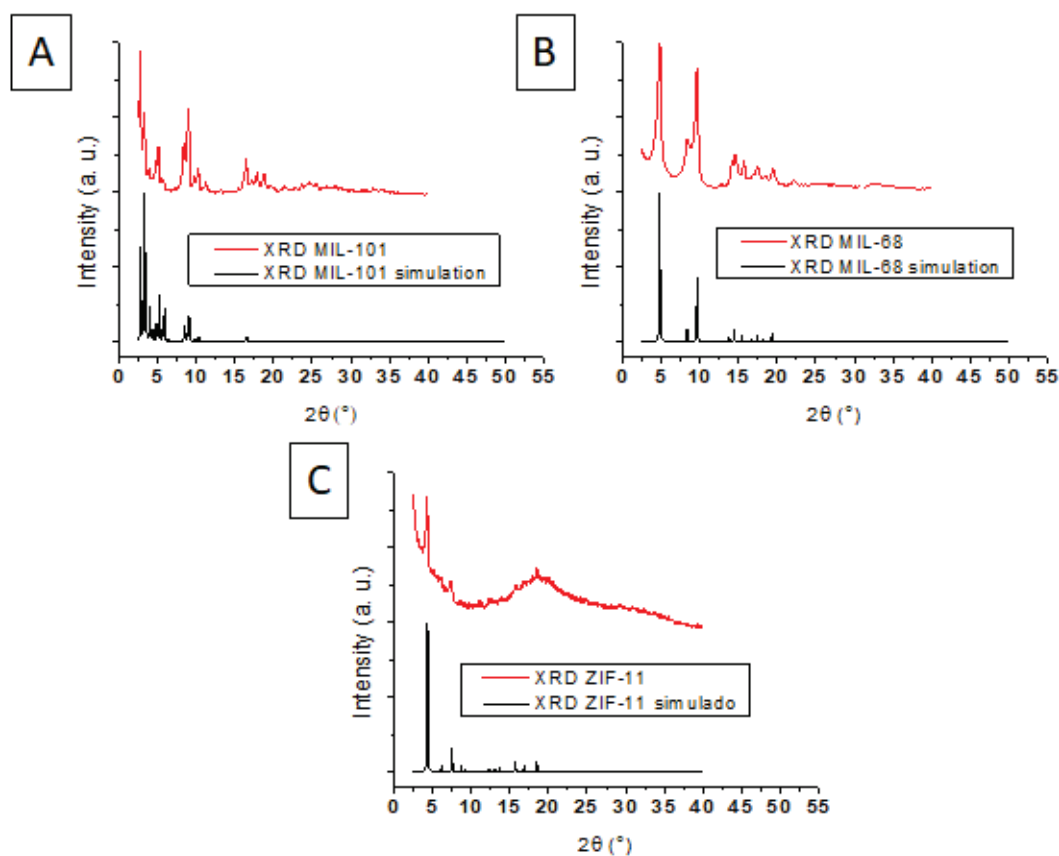


Fig. 4-2. XRD patterns of MIL-101(Cr) (A), MIL-68(Al) (B) and ZIF-11 (C). In this case, the observed peaks correspond to the presence of a small amount of crystalline ZIF-11.⁷⁹

The MIL-101(Cr) and MIL-68(Al) crystalline structures were confirmed by XRD analysis (Fig. 4-2A and Fig. 4-2B). It is worth mentioning that the nanosized ZIF-11 was not crystalline like typical micro-sized crystals, as the XRD analysis showed (Fig. 4-2C); however, most of the chemical and adsorption features of ZIF-11 were also found in the nanosized ZIF-11.⁷⁹

TGA (Fig. 4-3) and nitrogen adsorption analyses indicated that the solvent and unreacted linkers were washed out after the whole synthesis process, i.e. the MOF nanoparticles were correctly activated. Table 4-1 shows the BET specific surface areas (2597 and 1394 m²·g⁻¹ for

MIL-101(Cr) and MIL-68(Al), respectively) obtained by the BET method and the pore volumes. The specific surface area of the ZIF-11 could not be measured by nitrogen adsorption, since its pores were smaller than the nitrogen kinetic diameter.

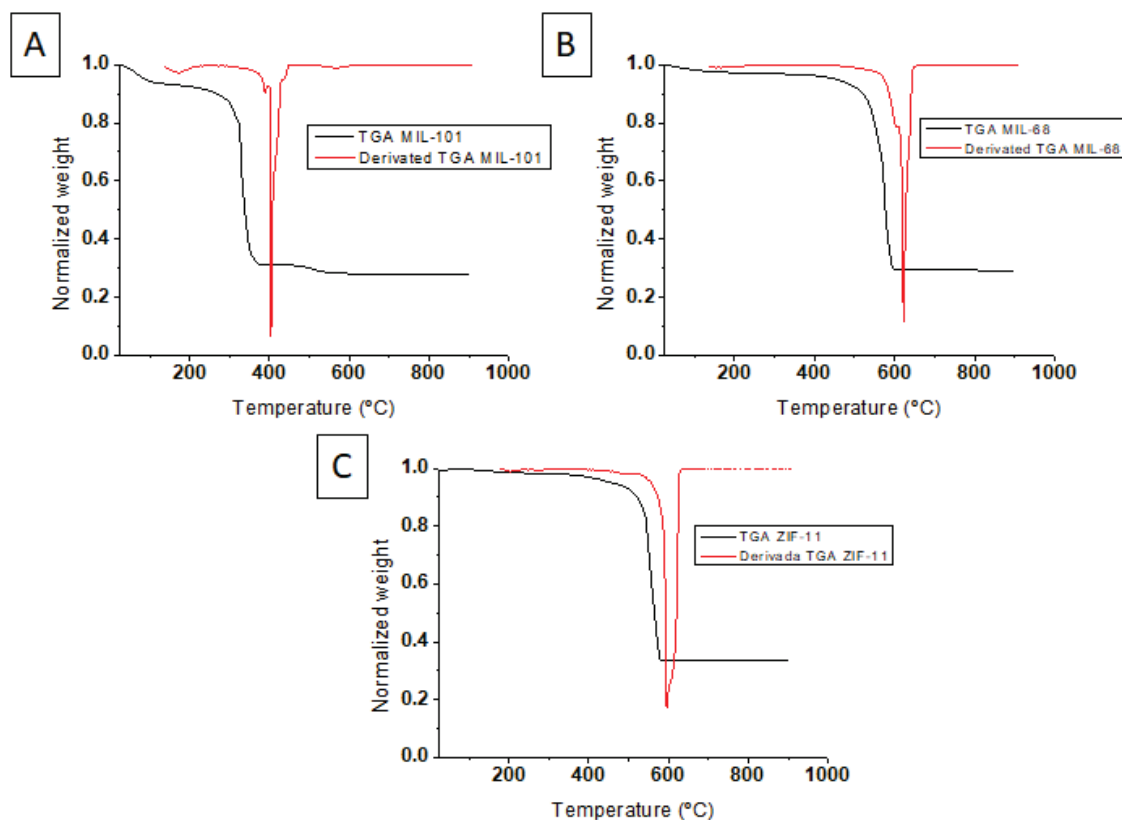


Fig. 4-3. TGA curves of MIL-101(Cr) (A), MIL-68(Al) (B) and ZIF-11 (C).

4.3. Effect of support on OSN performance

Obvious differences were encountered when the PI support was synthesized in tap water (hardness about 25 °fH due to the presence of calcium and magnesium salts, °fH corresponding to French degrees of hardness) and deionized water. When a tap water bath was used as a non-solvent in the phase inversion process, the support obtained did not correspond to the expected asymmetric porous support with evident finger-like macropores along the cross section (Fig. 4-4A). In fact, this cross section revealed a homogeneous texture, which contrasts with that of a support whose phase inversion took place with deionized water as the non-solvent (Fig. 4-4B, with evident finger-type macropores). In addition, the surface of the non-asymmetric support (Fig. 4-4C) seems to be formed by larger pores than the asymmetric one (Fig. 4-4D). These differences had already been found in research conducted by Yang and Liu.¹²⁹, who studied the effect of salts dissolved in a non-solvent during the phase inversion. As they demonstrated, the diffusion rate of the non-solvent as well as the driving force through the polymer dope solution cast decreased with the salt concentration. This effect might have slowed down the polymer precipitation, leading to a homogeneous pore size distribution.

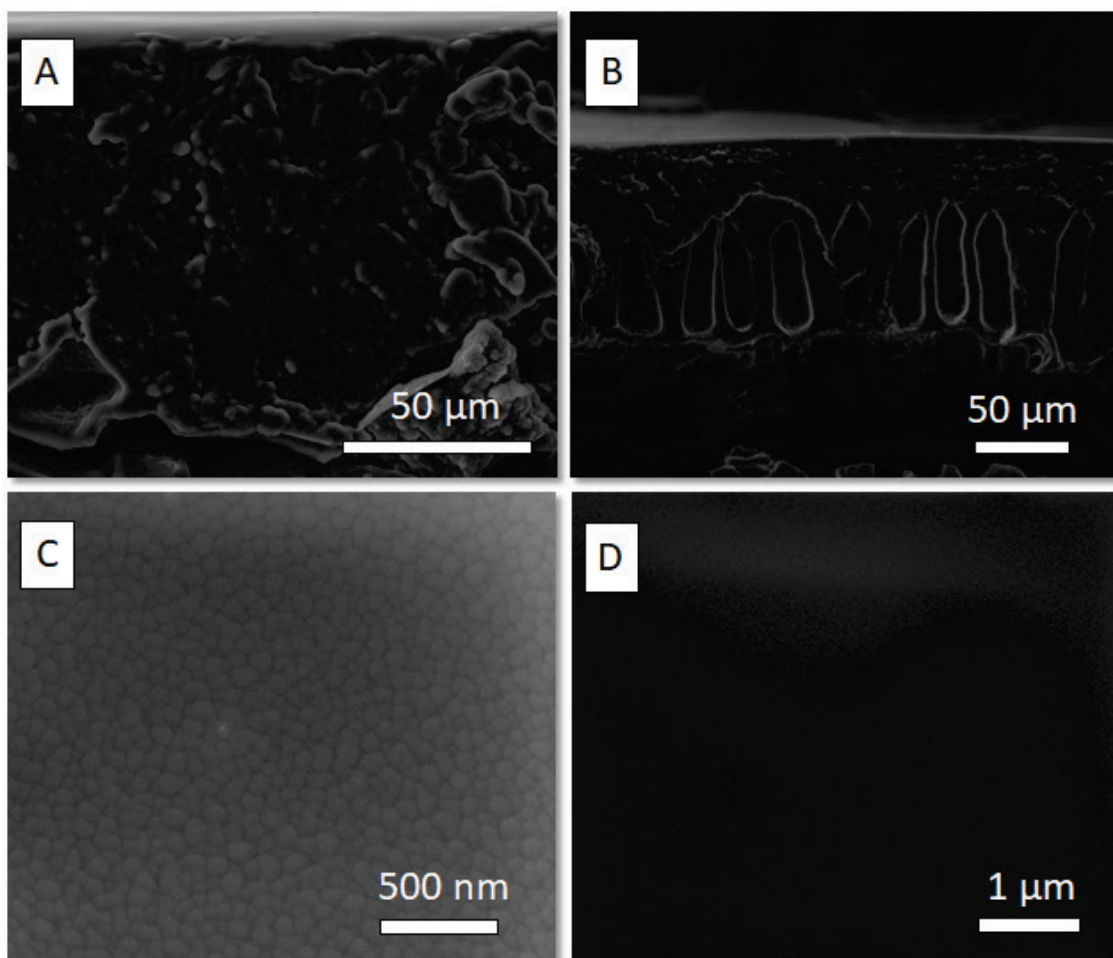


Fig. 4-4. SEM images of the cross section of a P84® support prepared with tap water (A) and deionized water (B). SEM images of the surface area of the same support prepared with tap water (C) and deionized (D).

The differences described between both types of support have a strong effect on the OSN performance. The sub-layer finger type appearance with a denser layer on top as seen in Fig. 4-4B above is consistent with the lower transport resistance of the PI P84® support. In agreement with this, the permeance was higher when the TFC membrane was obtained with a porous support prepared with tap water as a non-solvent than when using deionized water (3.0 and $1.5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, respectively). Moreover, membranes made from supports prepared in tap and deionized baths showed differences in Sunset yellow (SY) rejection: 51.7% and 87.0% respectively (see Fig. 4-5A). In conclusion, the membrane made from a support prepared in tap water was more permeable but less selective. The morphologies described above and the results obtained in the OSN suggest that when the interfacial polymerization was carried out, the amine was not retained inside the superficial pores of the support synthesized with tap water as the non-solvent liquid. In other words, its surface was not dense enough to act as a reservoir for the MPD. Therefore, when the organic phase was in contact with the surface of the support in order to let the interfacial polymerization occur, the PA thin film was not able to be formed continuously and homogeneously and the results obtained were less reproducible (larger error bar in Fig. 4-5A). Hereafter, all the reported membranes were prepared using deionized water as a non-solvent.

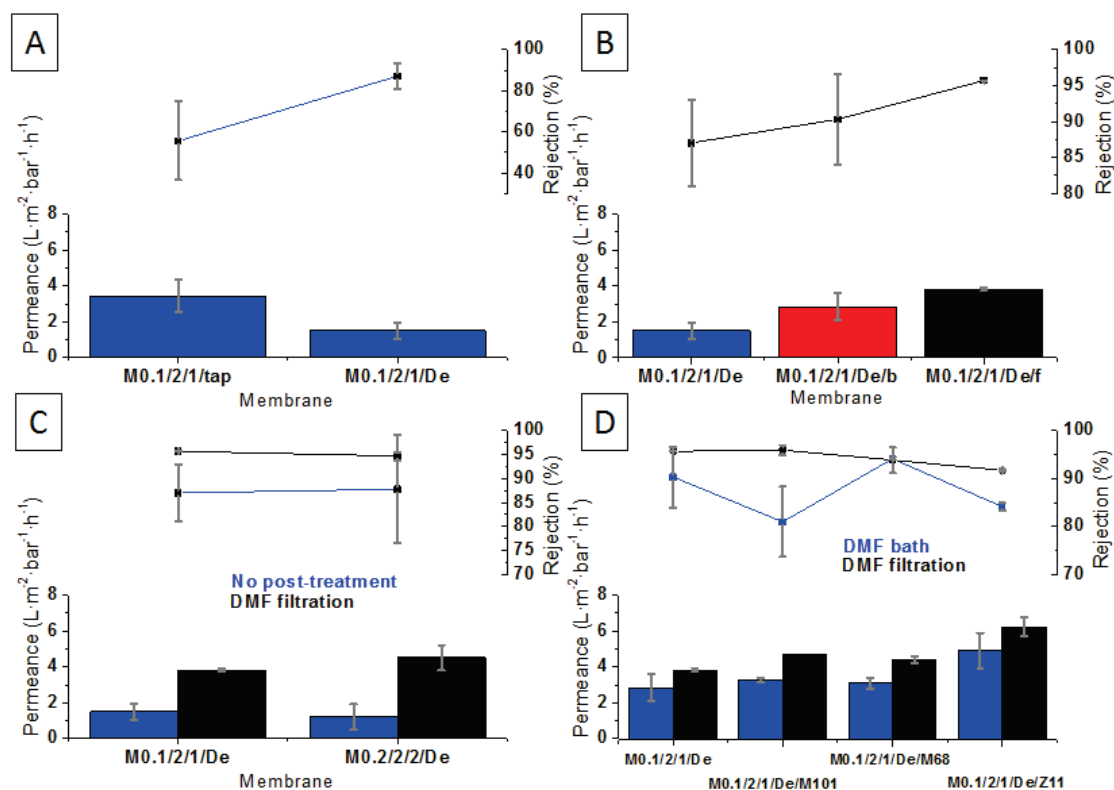


Fig. 4-5. OSN performance effect of: support, M0.1/2/1/tap (TFC membrane synthesized with a support using tap water as non-solvent) and M0.1/2/1/De (TFC membrane with a support made using deionized water as non-solvent) (A); post-treatment, M0.1/2/1/De (with no post-treatment), M0.1/2/1/De/b (with DMF bath as post-treatment) and M0.1/2/1/De/f (with DMF filtration as post-treatment) (B); TMC concentration, M0.1/2/1/De and M0.2/2/2/De (TMC concentration and polymerization time doubled) (C) and type of MOF (D). In all cases SY (452 Da) in methanol was filtered.

4.4. Effect of post-treatment on OSN

The results obtained in this study show the same tendency as those reported by Sorribas et al.¹¹ Both bath and filtration DMF post-treatments improved the OSN performance of TFC membranes. The highest permeance and rejection were obtained when the DMF filtration post-treatment was applied. When the DMF bath was used, the permeance increased from 1.5 to 2.8 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, while with DMF filtration the increase was from 1.5 to 3.8 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ (see Fig. 4-5B). Analogously, the rejection increased from 87.0 to 90.3% and from 87.0 to 95.7% when DMF bath and filtration were carried out, respectively (see Fig. 4-5B).

The increase in permeance can be explained in terms of Hansen solubility parameters (HSP).^{106,107} These parameters are δ_D , δ_P and δ_H for dispersion or London interaction, polar interaction and hydrogen bonds, respectively. The similarity between PA and DMF HSP, obtained calculating the parameter R_a (see Table 4-4), means that the solvent may dissolve low molecular mass fragments of PA, as Solomon et al.¹²⁰ reported. Consequently, the resistance to mass transport through the membrane decreased, and the permeate flux increased. This effect occurred mostly at the surface of the membrane when a DMF bath post-treatment was applied, but intensified through the entire membrane thickness with DMF filtration.

The increase in rejection, on the other hand, was due to the contribution of three different effects. Firstly, a swelling effect provoked in the membrane when contacts with DMF, leading to a compression effect that tends to remove imperfections and defects in the top layer.¹²⁰

Secondly, a process of surface defect healing by surface tension driven pore collapse, as reported by Mukherjee et al.¹³⁰ Finally, dissolved PA monomers during the DMF filtration treatment, with minimum molecular mass of up to 271 Da,¹²² rejected by the PA thin film might heal small defects in the selective film.

4.5. Effect of concentration of TMC and polymerization time on OSN

The results obtained show differences in permeance and rejection when the TMC concentration as well as the polymerization time were doubled and no post-treatment was applied, although slight changes were observed when DMF filtration post-treatment was carried out (see Fig. 4-5C).

The effect of the TMC concentration in membranes with no post-treatment applied follows the same tendency as that previously observed by Ahmad and Ooi,¹³¹ who showed how pore size and thin film effective thickness decreased when the TMC concentration increased with a constant MPD concentration.

Furthermore, Chai and Krantz¹⁰⁴ studied the formation of the PA concluding that the TMC concentration influenced the reaction mechanism when the MPD concentration was constant. They observed that the TMC diffusion controlled the process when its concentration was low (below 0.02%), and that the MPD diffusion through the formed PA film controlled the process when the TMC concentration was high (above 0.02%). In contrast, the influence of the MPD concentration on the reaction mechanism for a given TMC concentration is mostly focused on the orientation of the PA thin film growth. This effect becomes very clear when the MPD concentration is low (0.02%): the TMC diffusion rate is higher than that of the MPD, so the first monomer diffuses faster than the second through the PA thin layer, and therefore the thin film grows towards the aqueous phase. Chai and Krantz¹⁰⁴ also observed that high TMC concentrations can benefit the film cross-linking, making the process self-controlled. This is of interest because the thin film thickness will not depend on the reaction time beyond a certain time. Finally, the MPD concentration can also influence cross-linking and, although Chai et al.¹⁰⁴ observed that the thin film thickness is not affected by MPD concentration, it could affect the membrane stability and solute rejection when filtering organic solvents.

Nevertheless, as mentioned before, DMF post-treatment tends to equalize membrane performance in OSN regardless of the TMC concentration. According to these results, high concentrations of TMC and MPD are required, in agreement with Chai and Krantz¹⁰⁴ However, higher TMC concentrations gave rise to worse membrane performances and higher deviation in rejection when no post-treatment was carried out as well as less rejection when DMF filtration was applied, as Fig. 4-5C shows, thus the best synthesis conditions, chosen for the remaining study, were 0.1 wt% of TMC with 1 min of interfacial polymerization.

4.6. Membrane characterization

The SEM results show the presence of PA on the top of the TFC membranes (Fig. 4-6A), which forms ring-like structures over the flat surface of the porous support. These structures also appeared in TFN membranes, synthesized in the presence of MOFs MIL-68(Al), MIL-101(Cr) and ZIF-11 (Fig. 4-6B, Fig. 4-6C and Fig. 4-6D, respectively), thus the corresponding top selective PA layers seem to be formed. As reported in the literature,⁸⁰ during interfacial polymerization PA tends to wrap every single particle, even those which may have some agglomeration. The presence of MOFs in the membrane surface (about 10 nm deep) was also confirmed by XPS characterization (Table 4-2). MOF contents in the top PA thin film were

estimated to be 11.4, 17.5 and 0.9 wt% in case of MIL-101(Cr), MIL-68(Al) and ZIF-11, respectively. The low amount of ZIF-11 detected by XPS suggests a filler distribution mostly inside the PA layer and somewhat below the surface.^{80,132}

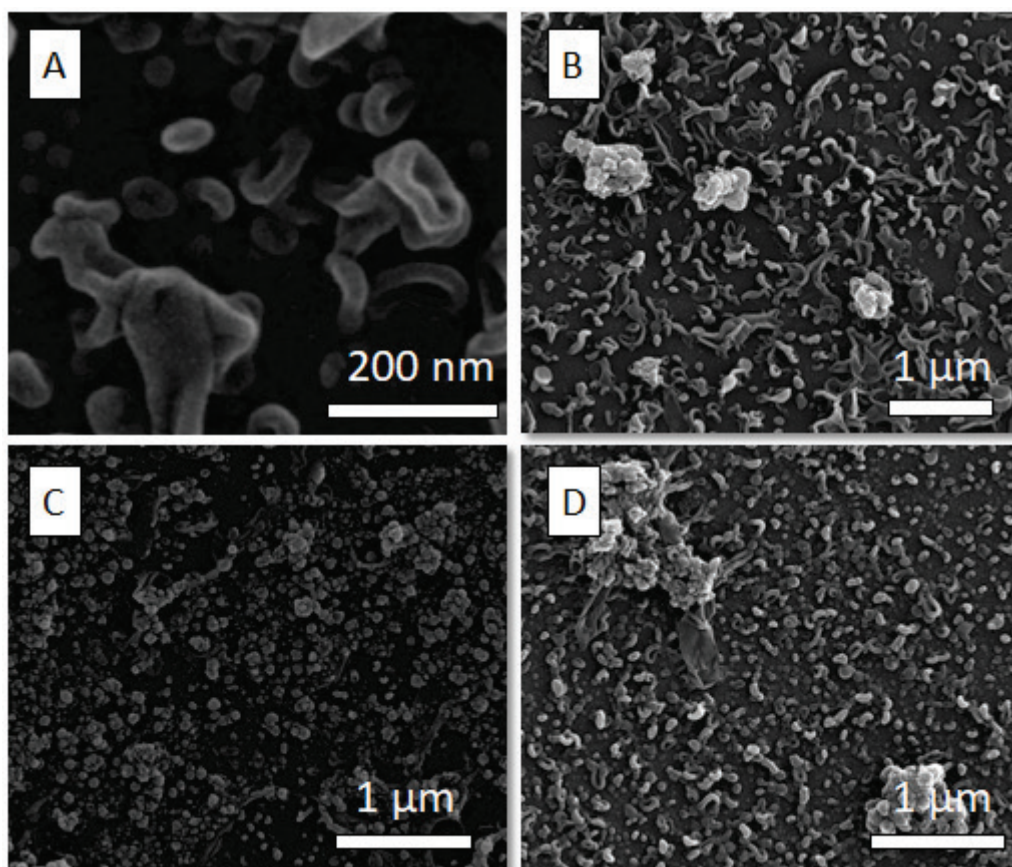


Fig. 4-6. SEM of TFC membrane (A), of TFN – MIL-68(Al) (B), of TFN – MIL-101(Cr) (C) and of TFN – ZIF-11 (D).

Table 4-2. Atomic compositions of elements in TFN membranes by XPS. Average and standard deviation values were obtained from measurements in two different sample areas

	%Metal	%C	%O	%N	MOF (wt%) ^a
TFN – MIL-101(Cr)	1.3 ± 0.0	71.9 ± 0.0	18.8 ± 0.0	8.0 ± 0.0	11.4 ± 0.0
TFN – MIL-68(Al)	2.1 ± 0.0	70.0 ± 0.0	18.3 ± 0.0	9.6 ± 0.0	17.5 ± 0.0
TFN – ZIF-11(Zn)	0.1 ± 0.0	73.8 ± 0.0	16.2 ± 0.0	9.8 ± 0.0	0.9 ± 0.0

^aMOF contents were estimated from composition of metals as reference (see equation 11).

Regarding FTIR-ATR, characterization peaks at 1642 and 1532 cm⁻¹ in a porous P84® support corresponded to C=O stretching and C-N stretching, respectively (see the peaks highlighted in purple in Fig. 4-7A). Both bonds were formed by the cross-linking treatment. The peak at 1090 cm⁻¹, which corresponds to a C-H stretching bond, belongs to the PEG ether group (see the peaks highlighted in light green in Fig. 4-7A).¹¹ PEG disappeared after interfacial polymerization, so its peak does not appear in the FTIR-ATR spectrum of the forming TFC. These results are evidence of the two chemical treatments applied during the porous support preparation. When TFN membranes were analyzed, some new peaks appeared due to the presence of MOFs in the selective thin layer. MIL-101(Cr) and MIL-68(Al) TFN membranes exhibit a peak at 1413 cm⁻¹ (more clearly after subtraction of the TFC membrane spectrum, see

Fig. 4-7B-C) due to the presence of linker COO⁻ groups.^{11,85} Other intensities corresponding to the MOF spectra did not appear in the TFN spectra because the concentration of crystals in the PA thin film is too low to be detected by FTIR. Finally, no intensities could be identified from the membrane containing ZIF-11 (especially its highest intensity at around 750 cm⁻¹, see Fig. 4-7D), probably due to the low MOF concentration in the PA thin film.

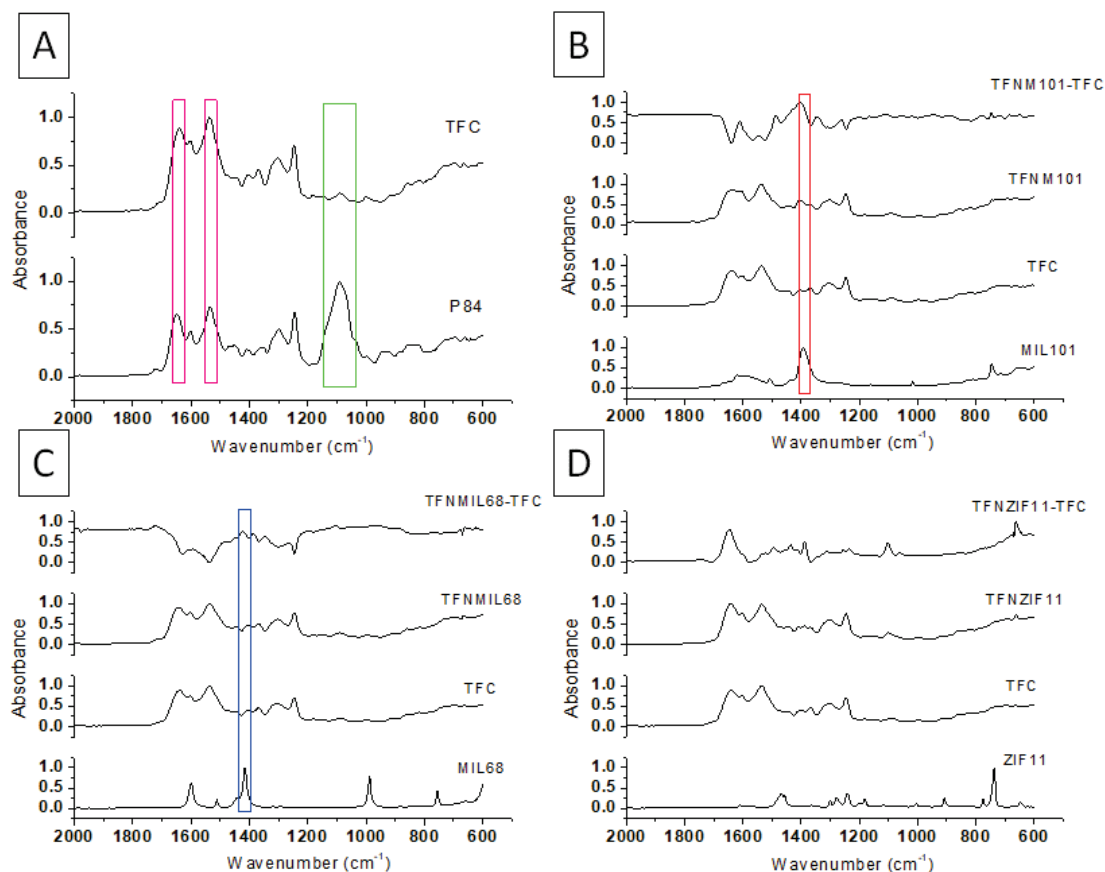


Fig. 4-7. FTIR-ATR analysis of MOFs, P84[®] support, TFC membranes, TFN membranes and the TFN membranes spectra after subtraction of the TFC membrane spectrum. A corresponds to P84[®] and TFC membrane comparison, B to MIL-101(Cr), C to MIL-68(Al) and D to ZIF-11.

Regarding the XRD characterization of MOF-PA composites similar in composition to TFN membranes, the main intensities of both MIL-101(Cr) and MIL-68(Al) are present in the corresponding XRD patterns (see Fig. 4-8). This allows to infer that the IP did not alter the crystallinity of the MOFs. The ZIF-11-PA composite was not analyzed due to the lack of crystallinity of this MOF as said above (see Fig. 4-2C).

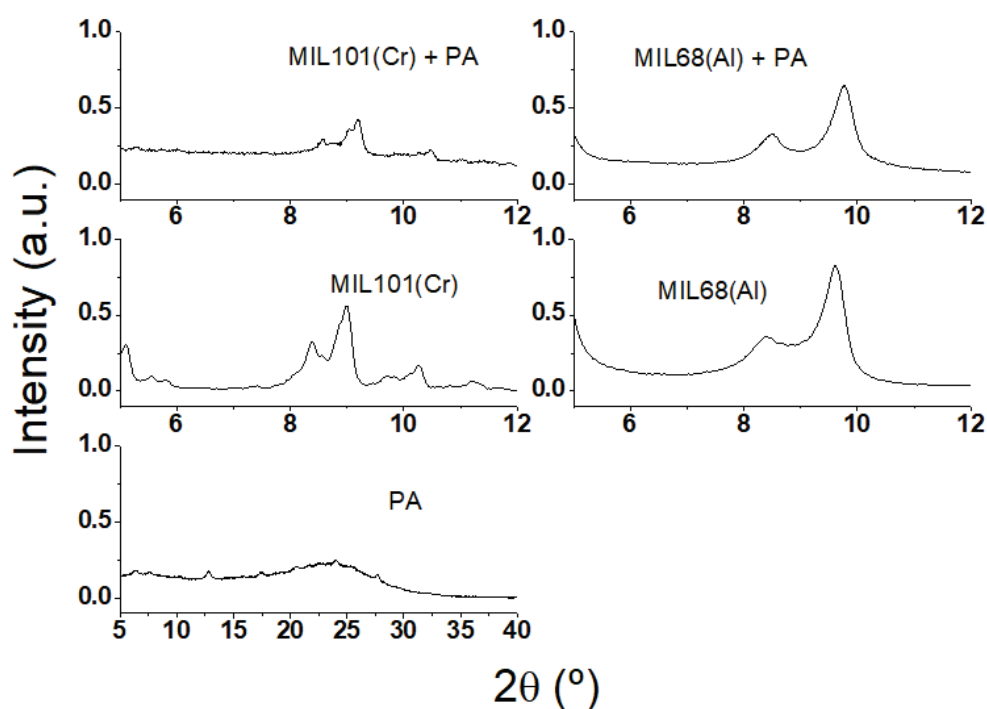


Fig. 4-8. XRD patterns of PA and MIL-101(Cr) and PA and MIL-68(Al) composites, MIL-101(Cr) and MIL-68(Al) crystals and bare PA.

4.7. Effect of MOFs on OSN

As shown in Fig. 4-5D, the addition of ZIF-11 and MIL-101(Cr) to TFC membranes increased their permeance; however, that of MIL-68(Al) generated a slight change in the OSN performance. In every case, the effect of the post-treatment was observed. In both Fig. 4-5B and Fig. 4-5D, it can be seen that the permeances and corresponding rejections followed the same trends when the two different post-treatments were applied. The best performances were obtained when the DMF filtration post-treatment was applied: over 90% of rejection and the highest permeances (3.8 to $6.2 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$) for each TFN membrane. The highest permeance ($6.2 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$) was obtained by using a TFN membrane synthesized with ZIF-11 and treated with DMF filtration. Since Sorribas et al. reported that 0.2% of MOF in the hexane solution gave rise to the best results,¹¹ this determines the best parameters of the membrane synthesis according to the effects studied.

As previously reported,¹¹ the MIL-101(Cr) increases the methanol permeance due to its intrinsic high porosity; mainly determined by the specific surface area and porous volume (see Table 4-1). Methanol molecules can permeate through either the MOF pores because of its small size (see Table 4-4) below that of the MIL-101(Cr) pore size (see Table 4-1), or through spaces between MOF particles when small agglomerates are present in the TFN membrane. Transport mechanism of methanol through the hollow spaces created by MOF MIL-68(Al) should be similar to that through MIL-101(Cr) because the textural properties of both MOFs are not so different (see Table 4-1). In the case of both MILs, the transport mechanism of methanol through bare PA areas corresponds to the so-called solution-diffusion mechanism, but the transport mechanism through the MOFs is based on diffusion through their pores. On the contrary, methanol molecules cannot diffuse through the ZIF-11 pores because the

methanol kinetic diameter (see Table 4-4) is above the pore diameter of this MOF (see Table 4-1). Consequently, the effect of ZIF-11 on the TFN membrane transport is justified based on the chemical interactions that influence the structure of the PA thin film, changing the PA cross-linking. This hypothesis was already postulated by Duan et al.,⁸⁰ who tested different concentrations of ZIF-8 on TFN membranes and concluded that ZIF-8 decreased the degree of cross-linking in the PA thin film. When the cross-linking decreases, the solvent permeance increases, but the solute rejection may diminish.⁸⁰ Besides, the creation of voids in the ZIF-11-PA interfaces cannot be ruled out, which would increase the solvent permeance, even though high compatibility between MOFs and polymers have been reported.¹¹ Finally, the formation of small agglomerations of ZIF-11 (embedded in PA) may create selective spaces between particles, some of them large enough to allow the solvent permeate through them.

As Sorribas et al. proved,¹¹ in the TFN membrane, the PA thin film grows on the nanoparticles, so these are completely coated by the polymer. Since it was already demonstrated that the PA formation is limited by the transport of the monomers during the interfacial polymerization,¹⁰⁴ the film formed on the nanoparticle keeps the same thickness as the PA thin film grown in a TFC membrane. Consequently, the nanoparticles increase the effective area showed by the membrane, increasing the solvent permeance.

Using ZIF-11 as a filler, the permeation increased when the nanoparticles were added because better MOF-polymer interaction was achieved, probably due to the hydrophobic character of ZIF-11. This hydrophobic character of ZIF-11, as compared to MIL-101(Cr) and MIL-68(Al), was evidenced by contact angle measurements (see Table 4-3). In consequence, hydrophilic carboxylate based MIL-101(Cr) and MIL-68(Al) interact more strongly with polar methanol molecules than ZIF-11, thus their flows tend to decrease as compared to composite membranes synthesized with ZIF-11. Sorribas et al.¹¹ observed this effect comparing membrane performance when filtering THF and methanol. Nevertheless, the permeance when using MIL-101(Cr) was still high because of the high porosity of this MOF; although its hydrophilic character slowed down methanol transport, which is based on MOF pore diffusion.

Table 4-3. Contact angle measurements.

Membranes	Contact angle (°)
TFC	71 ± 2
TFN ZIF-11	72 ± 3
TFN MIL-101	57 ± 4
TFN MIL-68	60 ± 3

4.8. Effect of solvents

A TFC membrane and a TFN membrane synthesized with ZIF-11 were tested with four different solvents: water, methanol, THF and acetone. As can be seen in Fig. 4-9, the solvent permeances through both membranes follow the same pattern: acetone > water > methanol > THF. The permeances were higher with ZIF-11-TFN than with TFC membranes. The same membrane was used in each case to filtrate the four solvents (first water, second methanol, third THF and finally acetone).

The differences in permeances may be explained by a combination of factors such as the solvent polarity (it is important to remember that ZIF-11 enhances the hydrophobicity of TFC membranes, as the contact angle measurements revealed), the solvent-selective layer polymer

(PA) interactions (estimated by HSP comparison) and the kinetic diameters of the solvent (see Table 4-4). According to the relative permittivity values, THF is likely to be the least polar solvent of the four used. However, the THF flow is the lowest of all of them. This unexpected result is explained by its kinetic diameter (which is the highest) and by the low interaction between the solvent and the selective PA layer, according to the HSP calculation for both of them (the lower the Ra value calculated, the better the solubility, i.e. the interaction). On the other hand, the acetone flow is the highest in both membranes, which is explained by the weak polarity of the molecule, the small kinetic diameter (in relation to the rest of the solvents) and the significant interaction with PA. High permeances were obtained for methanol and water because of their small kinetic diameters, in spite of their low interaction with PA in terms of HSP.

The effect of the presence of ZIF-11 in the membrane was likely to be the strongest with acetone, although it was relevant with THF and methanol. However, when water was fed the permeance with or without ZIF-11 tended to remain unchanged. The hydrophobic character enhanced by the presence of the MOF, which made the thin film less hydrophilic, can explain this phenomenon. Yang et al.¹³³ explained the permeance of organic solvents by solvent-membrane interactions such as hydrogen bonding. This may also apply in this case since the permeance of solvents with lower hydrogen bonding HSP (δH in Table 4-4) increased after losing some hydrophilicity when ZIF-11 was added.

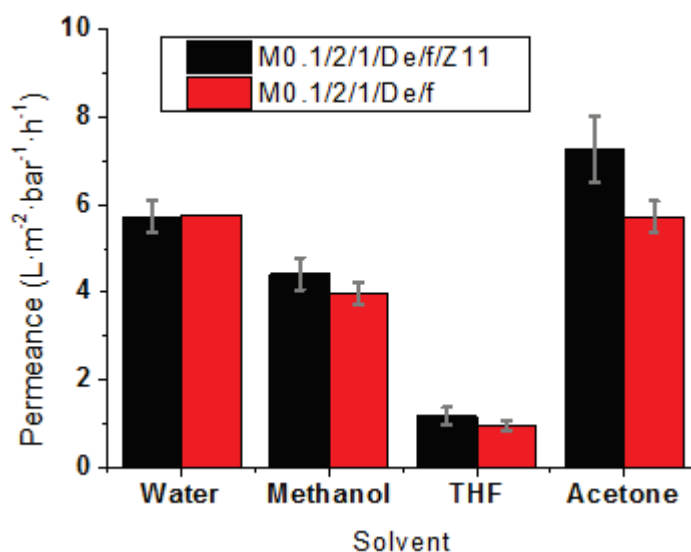


Fig. 4-9. Effect of solvent in OSN using TFC membrane (red) and TFN membrane with ZIF-11 (black), both with DMF filtration post-treatment applied.

Table 4-4. Solvent properties. Relative permittivity, related to molecule polarity. Hansen parameter differences (Ra) calculated as described in Hansen,¹⁹ obtained by using HSP of each solvent and PA.

	Relative Permittivity ³⁰	Kinetic diameters (Å) ³¹⁻³³	δ_D (MPa ^{0.5})	δ_P (MPa ^{0.5})	δ_H (MPa ^{0.5})	Ra – solvent/PA (MPa ^{0.5}) ^a
Methanol	33.0	3.6	15.5	10.4	7.0	15.5
DMF	38.2	5.5	15.1	12.3	22.3	4.0
THF	7.5	6.3	15.5	16.0	42.3	6.6
Acetone	21.0	4.6	16.8	5.7	8.0	5.3
Water	78.4	2.7	17.4	13.7	11.3	35.0
PA	-	-	18.0	11.9	7.9	0

^aCalculated according to $Ra^2 = 4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2$ where δ_{D1} , δ_{P1} and δ_{H1} and δ_{D2} , δ_{P2} and δ_{H2} are sets of parameters corresponding to PA and solvent, respectively.

4.9. Effect of solutes

As in the previous solvent study, the membrane that showed the best performance was compared to a TFC membrane. However, in this case both membranes were fed with three consecutive solutions, starting with an Acridine orange (AO, 265 Da)-methanol solution, followed by a SY (452 Da)-methanol and ending with a Rose Bengal (RB, 1017 Da)-methanol solution.

As can be seen in Fig. 4-10, the methanol permeance in both types of membranes when AO was filtered were lower than when SY was filtered in the clean membranes (Fig. 4-5D). These differences can be explained by two facts. Firstly, the HSP values of AO show relatively stronger interactions with bare PA and benzimidazol (blm), which is a ZIF-11 linker (Table 4-5). Paseta et al.¹³⁴ discussed the interactions between ZIF-8 and caffeine by comparing the HSP of caffeine and ZIF-8 linker instead of ZIF-8 itself because of general MOF HSP unavailability. In contrast, SY interactions with both PA and blm seem to be much weaker. This suggests that more extensive fouling taking place during the filtration process and in consequence, the methanol permeance would decrease when filtering AO and the successive solutes. Secondly, as mentioned by Jhaveri and Murthy¹³⁵ superficial hydrophilicity in membranes tends to decrease fouling phenomena. In this case, as ZIF-11 decreases the hydrophilic character of the membrane (Table 4-3), some additional tendency to fouling would be expected with this filler as compared to the bare membrane or TFN membranes containing less hydrophobic MOFs as fillers.

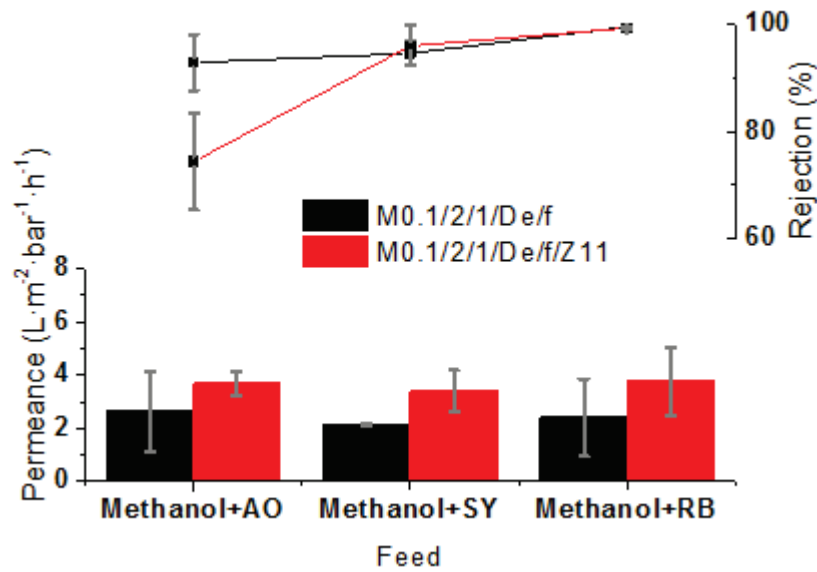


Fig. 4-10. Effect of solute in OSN using TFC membrane (black) and TFN membrane with ZIF-11 (red), both with DMF filtration post-treatment applied.

Table 4-5. HSP of solutes, PA and benzimidazole (blm).

	δ_D (MPa ^{0.5})	δ_P (MPa ^{0.5})	δ_H (MPa ^{0.5})	Ra (solute/PA – MPa ^{0.5})	Ra (solute/blm – MPa ^{0.5})
AO	20.2	3.2	6.4	9.9	12.6
SY	23.1	17.8	24.1	20.0	14.3
RB	25.1	3.6	9.7	16.5	14.5
Aromatic PA	18.0	11.9	7.9	0	-
Benzimidazole	20.6	14.9	11.0	-	0

AO rejection became less reproducible and slightly lower than the rest of the solutes when a ZIF-11 containing membrane post-treated with DMF was tested. This could be due to an increase in the non-selective transport. Here, the effects of DMF filtration did not have the same consequences for the AO rejection as they had when SY was filtered (Fig. 4-5D). In other words, membrane compaction, pore collapse and redistribution of PA monomers did not heal the top selective layer of PA so as to increase AO rejection.

However, the presence of ZIF-11 has a relevant impact on methanol permeance, which was enhanced when SY and RB were filtered, according to the HSP of all the agents involved in the filtration of AO, SY and RB dissolved in methanol through a membrane synthesized with or without ZIF-11 (Table 4-5). The differences in solvent permeances may be caused by the interactions between AO and PA and benzimidazole (lowest Ra values in Table 4-5). The weaker interactions in terms of HSP when SY and RB were filtered enhanced the methanol permeance.

4.10. Conclusions

Nanofiltration permeance of methanol has been improved by adding MOFs (MIL-101(Cr), MIL-68(Al) and ZIF-11) to thin film nanocomposite (TFN) membranes and applying posttreatments such as bath and filtration of DMF. The presence of ZIF-11 clearly increased the methanol permeance, even compared to the other two MOFs tested. Besides, the presence of ZIF-11 and the application of DMF filtration produced a similar effect on all the organic solvents and solutes tested by nanofiltration. However, the methanol permeance was lower when filtering AO than when filtering SY. Interactions between the solutes and polymer as well as with the ZIF-11 linker, discussed in terms of Hansen solubility parameters (HSP), are probably responsible for the decrease in methanol permeance when filtering AO. Fouling phenomena could also contribute to the permeance decreases observed. Finally, interactions between the solute and membrane can decrease permeance, thus the same membrane did not exhibit the same behaviour when the solute was changed.

The results obtained show that besides the importance of MOF porosity in OSN permeance with TFN membranes, the modification of the membrane hydrophilicity can also play an important role. This effect was observed when the four different solvents (water, methanol, acetone and THF) were tested since different results were obtained with TFC membranes and TFN membranes synthesized with ZIF-11. The solvent permeances through both membranes are in the following order: acetone > water > methanol > THF. The permeances were higher with the ZIF-11 TFN than with the TFC membranes. In addition, the hydrophilicity effect was combined with interactions explained by the HSP and the kinetic diameter values of the molecules.

4.11. Acknowledgements

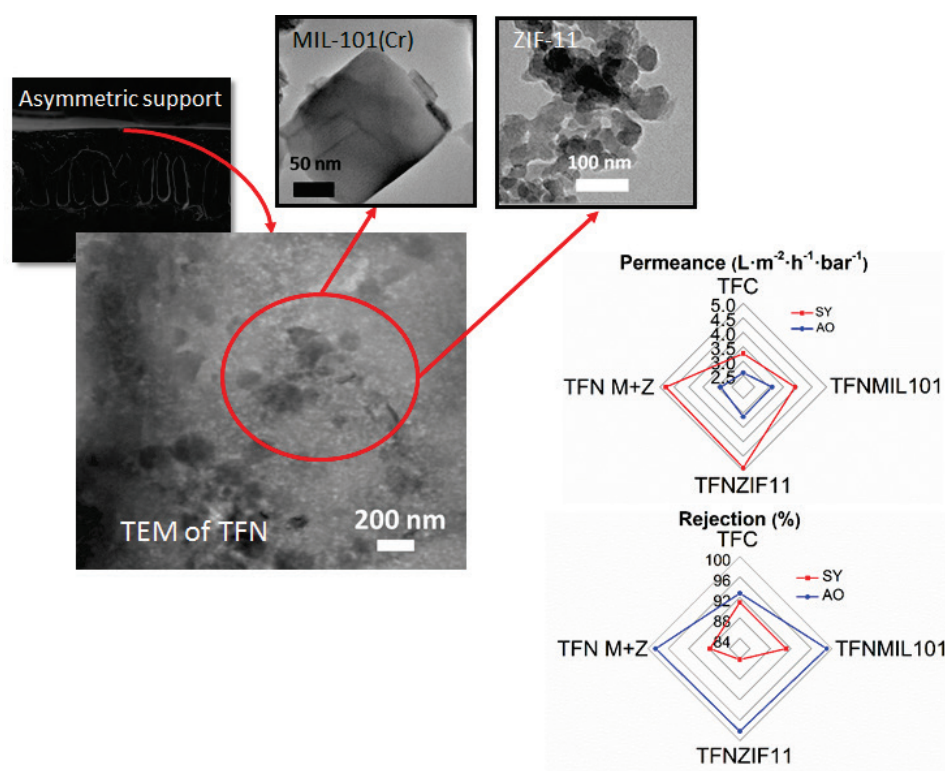
Thanks to:

- Financial support from the Spanish MINECO and la Agencia Estatal de Investigación (AEI): MAT2013-40556-R.
- Aragon Government: DGA, T05.
- European Social Fund: DGA, T05.
- Servicio General de Apoyo a la Investigación SAI (Universidad de Zaragoza).
- Laboratorio de Microscopías Avanzadas at the Instituto de Nanociencia de Aragón (LMA-INA) for their instruments and expertise.
- Prof. Dr. Steven Abbott for the Hansen solubility parameters of dyes.

Thanks to RSC Advances, from the Royal Society of Chemistry. This chapter is an adaptation of the publication:

MOF nanoparticles of MIL-68(Al), MIL-101(Cr) and ZIF-11 for thin film nanocomposite organic solvent nanofiltration membranes. C. Echaide-Górriz, S. Sorribas, C. Téllez and J. Coronas. RSC Advances, 2016, **6**, 90417–90426.

5. Simultaneous use of MOFs MIL-101(Cr) and ZIF-11 in thin film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration.



Thanks to Dalton Transactions, from the Royal Society of Chemistry. This chapter is an adaptation of the publication:

*Simultaneous use of MOFs MIL-101(Cr) and ZIF-11 in thin film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration. C. Echaide-Górriz, M. Navarro, C. Téllez and J. Coronas. Dalton Transactions, 2017, **46**, 6244–6252.*

5. Simultaneous use of MOFs MIL-101(Cr) and ZIF-11 in thin film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration

5.1. Introduction

In this work, two different types of nanosized MOFs have simultaneously been incorporated in the same TFN membrane for OSN application, and the performance of the resulted membrane has been compared with that of a TFC membrane and those of TFN membranes obtained with MIL-101(Cr) or ZIF-11 alone. A successful outcome has been obtained from the synergistic effects of both MOFs. MIL-101(Cr) is a hydrophilic carboxylate type MOF with 12-16 Å apertures connected to cages of 29 and 34 Å,⁸² while ZIF-11 is a hydrophobic imidazolate type MOF with 14.6 Å pores connected through 3.0 Å apertures.⁷⁴ Both have already been used for OSN with good results.^{11,102} The resultant TFN membranes have been post-treated with DMF and tested with sunset yellow (452 Da) and acridine orange (265 Da) solutes to compare their expected distinct interaction with conventional TFN membranes. The TFN membrane operation was tested in a 6 h OSN process, where its performance and stability was periodically observed. Other researchers such as Sorribas et al.¹¹ and Solomon et al.¹⁰³ carried out this type of test, proving the membranes stability against several solvents (DMF, THF and methanol), what is of paramount importance from the point of view of the OSN industrial application. Besides, this is the first time that this type of MOF combination has been applied to TFN membranes. Previously, Zornoza et al.,¹³⁶ Valero et al.¹³⁷ and Jeazet et al.¹³⁸ combined nanoparticles of different nature to form MOF-based mixed matrix membranes for gas separation, also obtaining interesting results.

Moreover, in the field of aqueous nanofiltration through commercial polymeric membranes, the effect of temperature on the corresponding structure and process performance is a crucial parameter.^{139,140} A major goal in the removal of waste effluents containing organic colouring agents and other contaminants produced by several manufacturing industries is to study the OSN processes at relatively high temperature, especially in relation to the pulp, paper, sugar and textile industries.¹³⁹ A second novelty of this work corresponds to the study of the effect of temperature up to 55 °C in the OSN performance of TFN membranes. We report on their stability and high selectivity during the whole temperature cycle. Indeed, the effect of temperature was widely observed in nanofiltration and reverse osmosis processes of aqueous feeds.^{139–141} Nevertheless, here we report for the first time the effect of temperature in a nanofiltration process of an organic feed, which consists of methanol and a dye.

5.2. MOF and membrane characterization

SEM and TEM images showed similar crystal morphologies to those described in the literature for each MOF (see Fig. 5-1A, Fig. 5-1a, Fig. 5-1B, Fig. 5-1b).^{79,84} The average particle sizes were 173 ± 15 nm and 79 ± 10 nm for MIL-101(Cr) and ZIF-11, respectively, suitable for a good interaction with the polymer in the TFN membranes.

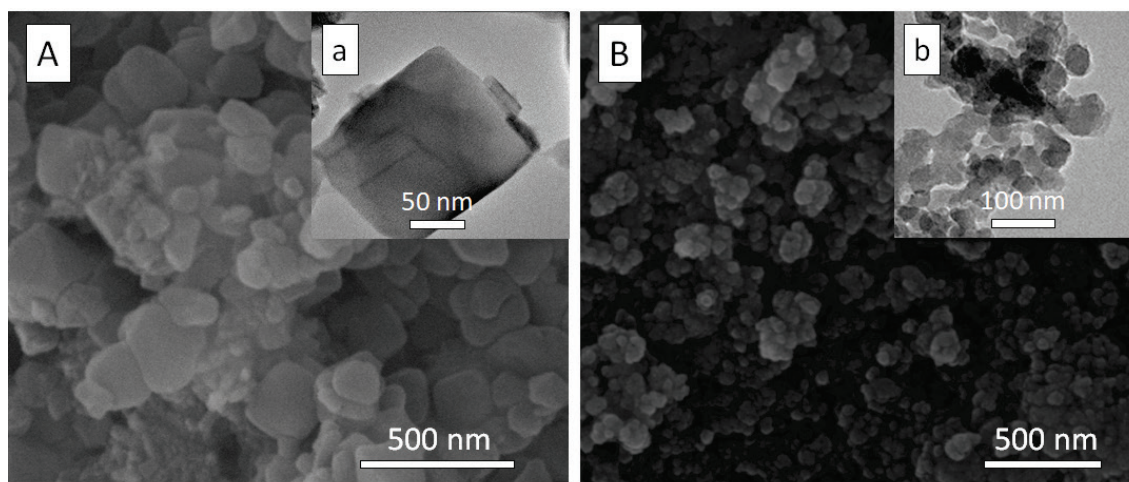


Fig. 5-1. SEM images of MIL-101(Cr) (A) and ZIF-11 (B), with insets showing TEM images of both MOFs (a and b).

It is worth mentioning that nanosized ZIF-11 was not crystalline like typical micro-sized crystals of the same MOF, as the XRD analysis showed (Fig. 5-2A); however, most of the chemical and adsorption features of ZIF-11 can also be found in nanosized ZIF-11.⁷⁹ MIL-101(Cr) crystallinity was confirmed by XRD analysis (Fig. 5-2B). TGA (Fig. 5-2C and Fig. 5-2D) indicated that the solvent and unreacted linkers were washed out after the whole synthesis processes, i.e. the MOF nanoparticles were correctly activated. The BET specific surface area and pore volume of MIL-101(Cr) were $2139 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and $1.8 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. In the case of ZIF-11, the specific surface area could not be measured by nitrogen adsorption due to its narrow porosity; however, a CO_2 pore volume of $0.11 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ has been reported elsewhere for the material.⁷⁹

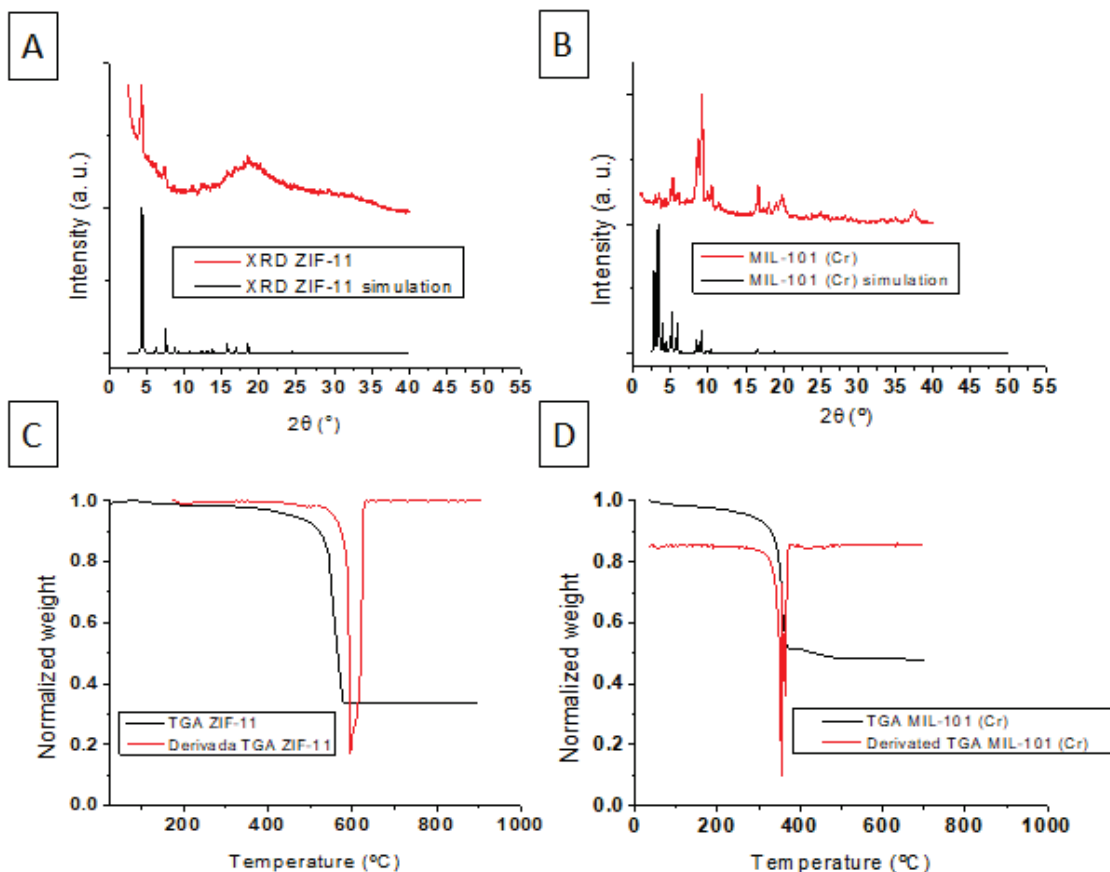


Fig. 5-2. XRD patterns of nano ZIF-11 (A) and MIL-101(Cr) (B). TGA diagrams of nano ZIF-11 (C) and MIL-101(Cr) (D).

Both Cr and Zn atoms, related to MIL-101(Cr) and ZIF-11, respectively, were detected by EDS analysis in a TFN membrane sample prepared with both MOFs (Fig. 5-3A). Three different zones of analysis were explored, as shown in Fig. 5-3A (together with the quantification results in Fig. 5-3B): zone 1 corresponds to an area where only Zn metal was detected, confirming the presence of ZIF-11; zone 2 reveals the presence of Cr alone, due to the MIL-101(Cr); finally, zone 3 shows the presence of both Zn and Cr.

The presence of ZIF-11 in the TFN membrane is barely observable in the PA thin film prepared ad hoc for TEM observation (Fig. 5-3C and Fig. 5-3c). This is partly because of its small particle size and non-defined shape (see Fig. 5-1b), similar to the appearance of PA. Duan et al.⁸⁰ have studied the synthesis mechanism of TFN membranes with nanosized ZIF-8, basing their conclusions on the so-called template effect hypothesis first introduced by Lind et al. for TFN membranes prepared with nanocrystals of the LTA-type zeolite.¹³² Both studies suggest that nanoparticles with sizes below the PA thin film thickness, as in the case of ZIF-11 (79 nm as compared to 100-150 nm of PA film thickness),^{11,104} tended to be fully surrounded by PA. This is another reason to explain why in Fig. 5-3D, ZIF-11 would not be as easily observable as MIL-101(Cr).

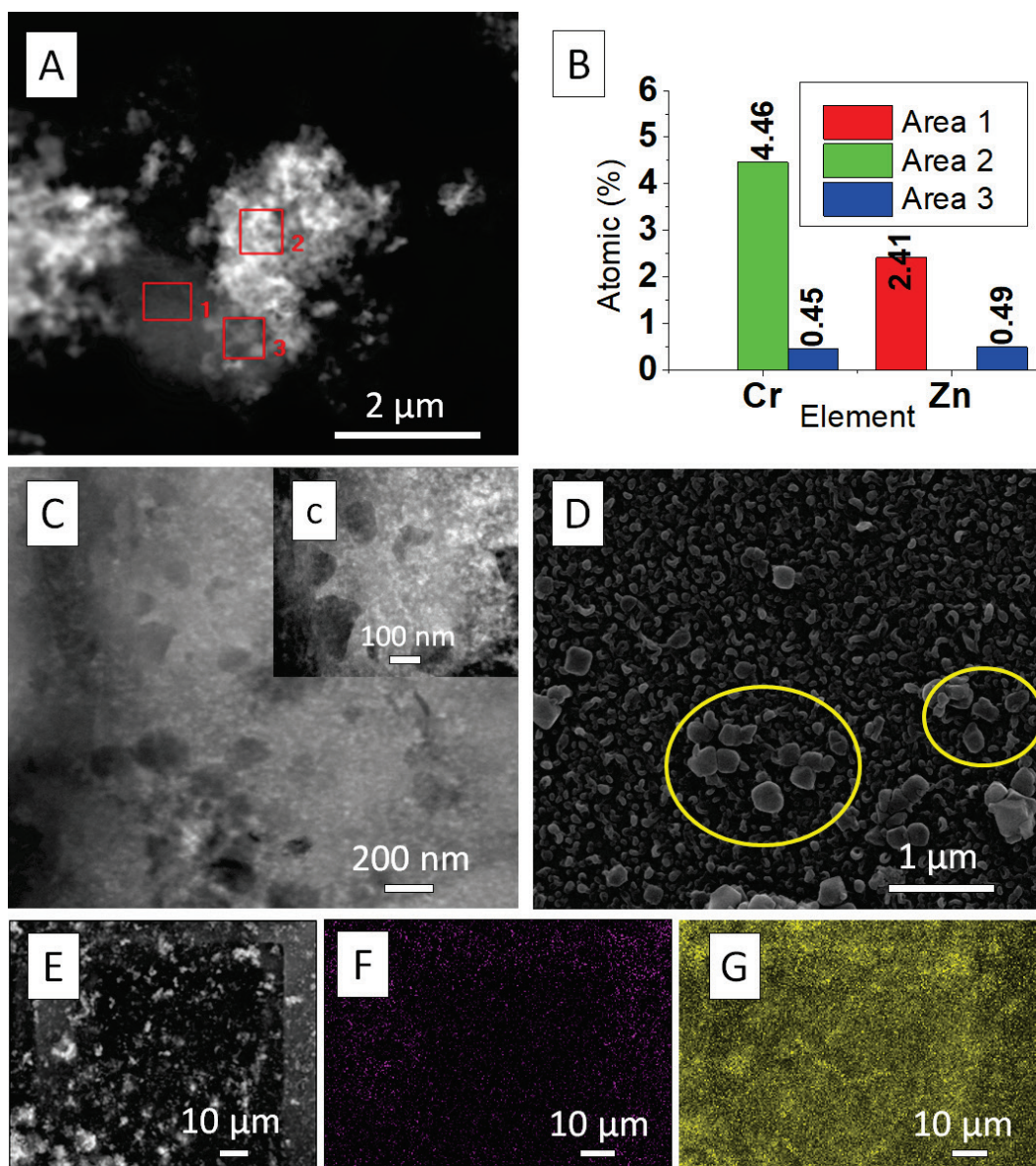


Fig. 5-3. STEM image of three areas, highlighted in red, of an agglomerate embedded in the PA thin film that belongs to a TFN membrane synthesized with both MOFs (A). Element quantification of the areas 1, 2 and 3 highlighted in red in image A (B). TEM image of PA thin film with embedded MOFs (C and inset c). SEM image of MIL-101(Cr) (highlighted with yellow circles) on the surface of the PA thin film, evidenced by the presence of ring-like structures (D). EDX mapping of Zn and Cr content (F and G). SEM image of the detached thin film (E).

EDX analysis showed the presence of both Zn and Cr in the area shown in Fig. 5-3E highly dispersed in the TFN membrane, once more related to MOFs ZIF-11 and MIL-101(Cr), respectively (Fig. 5-3F and Fig. 5-3G, see quantification in Table 5-1). Due to their larger particle size (around 173 nm, in principle greater than the PA film thickness of ca. 100 nm¹¹), MIL-101(Cr) crystals protruded and were easily observed by SEM on the TFN membrane surface, while the smaller, round shaped particles of ZIF-11, probably embedded in the PA film, were not visible to the naked eye (Fig. 5-3D).

Table 5-1. EDX quantification of the whole area contained in Fig. 5-3E

Element	Atomic (%)
C	51.5
O	37.4
Cr	10.9
Zn	0.1

As previously reported, when a MOF is embedded in a polymer matrix, the MOF degradation temperature tend to increase.¹⁴² This phenomena was observed when analysing the samples of MIL-101(Cr)-PA and ZIF-11-PA by TGA (Fig. 5-4 shows the corresponding derivative curves), corresponding to non-supported MOF-PA nanocomposites prepared ad hoc. These curves show that the MOF degradation took place at higher temperatures (374 and 595 °C for MIL-101(Cr)-PA and ZIF-11-PA, respectively) than when the MOFs were considered alone (357 and 558 °C for MIL-101(Cr) and ZIF-11, respectively), as shown in Fig. 5-2D and Fig. 5-2C). Interestingly, the PA degradation temperature changed in both cases: the degradation temperature of PA alone was 556 °C, whereas in the presence of MIL-101(Cr) and ZIF-11 decreased to 441 and 518 °C, respectively. As Cacho-Bailo et al.¹⁴² previously observed in the particular case of the ZIF-8 embedded in polysulfone, the polymer degradation temperature decreased by around 90 °C, depending on the MOF morphology and composite proportion. The reason for this was related to the Zn catalytic effect.¹⁴³ This effect is highly intensified when the MOF is already degraded and the metal is in its oxidized state, as proved by Zamaro et al.¹⁴⁴ in the case of HKUST-1. The same effect can be observed in the case of the Cr from MIL-101(Cr), which would be already oxidized when the PA started to degrade. In agreement with this observation, several authors have studied the functionalization of MIL-101(Cr) for catalysis applications,¹⁴⁵ as well as the catalytic effect of chromium terephthalate crystals for selective oxidation processes.¹⁴⁶ The high interest of many researchers in MIL-101(Cr) lays on its high porosity, efficient transport properties and high number of active sites.¹⁴⁷

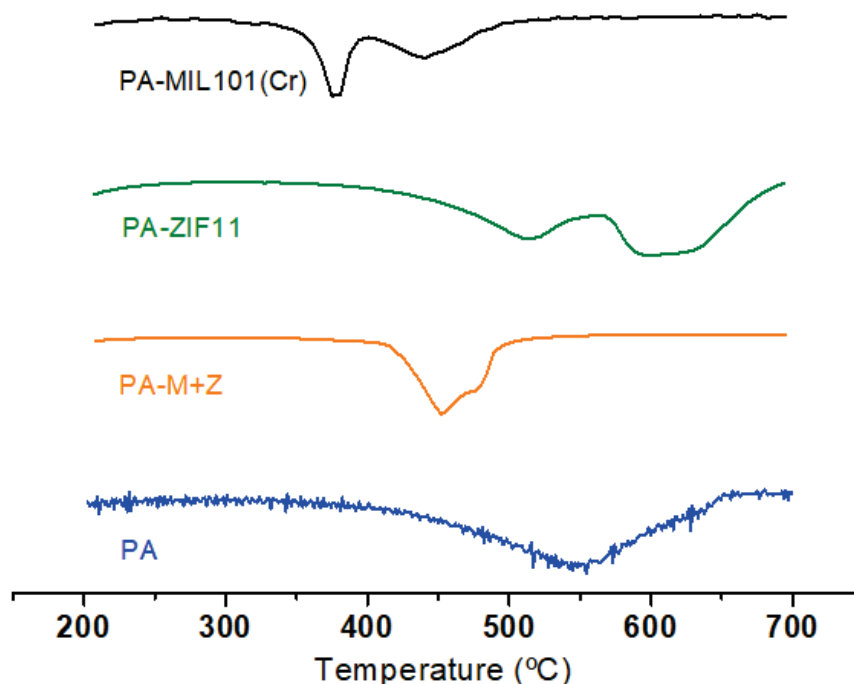


Fig. 5-4. Normalized TGA derivatives (DTG) of PA in blue, composite PA-M+Z (MIL-101(Cr) + ZIF-11) in orange, PA-ZIF-11 composite in green and PA-MIL101(Cr) in black.

The last sample analysed, which consisted of PA with both MOFs embedded, did not show any of the degradation temperatures corresponding to MIL-101(Cr)-PA or ZIF-11-PA. The only band was observed between 408 and 495 °C (see Fig. 5-4), which may be the combination of two bands. This single band would have been obtained from the merge of the catalytic effects of the MIL-101(Cr) and ZIF-11, since the band appears at an intermediate temperature between the degradation temperatures of MIL-101(Cr)-PA and ZIF-11-PA. This combined band confirms the presence of both MOFs in the same composite.

The content of MOFs was also estimated in these non-supported MOF-PA nanocomposites. As can be seen in Table 5-2, the theoretical MOF content in every sample calculated from the initial synthesis parameters, considering a feasible displacement of the equilibrium reaction towards the products, was 61.2 wt%. The contents of MOFs in the samples estimated from the rests obtained after the corresponding TGA analyses are 73.7, 29.0 and 46.1 wt% for the PA composites containing MIL-101(Cr), ZIF-11 and the mixture of both.

Table 5-2. MOF content in non-supported MOF-PA nanocomposites

	MOF content in PA	
	Theoretical (%)	Experimental (%)
MIL-101(Cr)	61.2	73.7
ZIF-11		29.0
MIL-101(Cr)+ZIF-11		46.1

The content difference between the embedded MOFs, previously observed in the case of TFN membranes,¹⁰² can be justified by the different chemical character of both (see the contact angles of the membranes synthesized in Table 5-3). The MIL-101(Cr) hydrophilicity intensifies the MOF interactions with the aqueous phase, rather than with the organic phase (hexane). As the MOF was dispersed in the organic phase, it tended to migrate to the aqueous phase when the reaction starts, ending up at the interface (where the reaction takes place). Consequently, the final proportion of MIL-101(Cr) in the sample was relatively high. On the contrary, ZIF-11 hydrophobicity enhances its interactions with the hexane. These interactions may decrease the amount of ZIF-11 in the interface, decreasing its final content in the sample, and giving rise to an intermediate value for the mixture of MOFs, as a result of their opposite chemical character.

Table 5-3. Contact angles of the synthesized membranes

Membranes	Contact angle (°)
TFC	71 ± 2
TFNZIF-11	72 ± 3
TFNMIL-101(Cr)	57 ± 4
TFNMIL-101(Cr)+ZIF-11	71 ± 5

5.3. OSN measurement

As show in Fig. 5-5A, all the three MOF-based TFN membranes achieve higher methanol permeances than the TFC membrane with either of the two dyes (AO and SY). In OSN of AO (265 Da) produced lower permeances than that of SY (452 Da), which suggests the diffusion of the smaller dye through the membrane giving rise to some fouling for methanol transport. The fouling phenomenon can be evaluated in terms of Hansen solubility parameters (HSP).^{27, 34, 35} These parameters are δ_D , δ_P and δ_H for dispersion or London interaction, polar interaction and hydrogen bonds, respectively.

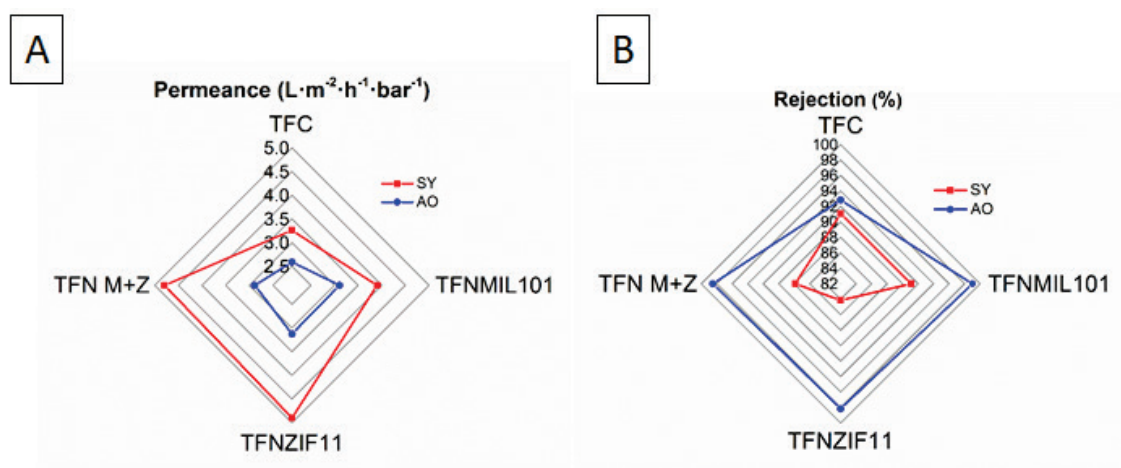


Fig. 5-5. Permeance of methanol (A) and rejection of solutes (B) for the membranes prepared. Blue and red polygons correspond to AO (265 Da) and SY (452 Da) OSN, respectively. TFN M+Z corresponds to the membrane with MIL-101(Cr) and ZIF-11 embedded. Values are averages of results obtained from at least two different membranes treated with the DMF bath and tested at 19 °C and 20 bar of feed pressure (see Table 5-4 with available errors).

Table 5-4. Permeance and rejection values with errors for the four membrane types tested in this work. In general, two membranes were tested for every case. Conditions: 19 °C and 20 bar of feed pressure

	Methanol + SY			
	Permeance (L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹)	Error (L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹)	Rejection (%)	Error (%)
TFC	3.3	0.9	91.0	4.7
TFN MIL-101(Cr)	3.9	1.0	91.1	4.1
TFN ZIF11	4.9	1.0	84.1	0.8
TFN MIL-101(Cr)- ZIF11	4.8	1.2	87.9	2.4
	Methanol + AO			
	Permeance (L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹)	Error (L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹)	Rejection (%)	Error (%)
TFC	2.6	0.1	92.8	8.7
TFN MIL-101(Cr)	3.1	0.1	99.0	1.4
TFN ZIF11	3.1	0.3	98.1	5.7
TFN MIL-101(Cr)- ZIF11	2.9	0.6	98.5	2.6

Table 5-5. HSP of acridine orange (AO), sunset yellow (SY) and polyamide (PA). Ra calculated taking PA HSP as reference.

	δ_D (MPa ^{0.5})	δ_P (MPa ^{0.5})	δ_H (MPa ^{0.5})	R_a (MPa ^{0.5}) ^a
AO	20.2	3.2	6.4	9.9
SY	23.1	17.8	24.1	20.0
PA	18.0	11.9	7.9	0

^a Calculated according to $R_a^2 = 4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2$ where δ_{D1} , δ_{P1} and δ_{H1} and δ_{D2} , δ_{P2} and δ_{H2} are the sets of parameters corresponding to AO or SY (1) and PA (2), respectively.

The comparison between the HSP of the PA and the solutes in terms of the calculation of the parameter R_a (see Table 5-5) means that they may have a mutual interaction in the following terms: the smaller the R_a value, the better the interaction. The R_a values are 9.9 and 20 MPa^{0.5} for agreement with the above-mentioned lower methanol permeances in the presence of AO.

Fig. 5-5A and Table 5-4 reveal how the combination of MOFs resulted in a high permeance when filtering SY ($4.8 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$), very similar to the permeance flux obtained for the TFN membrane synthesized with only ZIF-11 as filler ($4.9 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$), and significantly higher than that shown by the TFN membrane with only MIL-101(Cr) ($3.9 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$). In contrast, as depicted in Fig. 5-5B and in Table 5-4, the rejection obtained with the TFNMIL101-ZIF11 membrane (87.9%) was higher than that obtained for the TFN ZIF11 membrane (84.1%) but lower than that obtained for the TFNMIL101 membrane (91.1%). When filtering AO, the methanol permeance obtained was higher for the TFN membranes synthesized with only one MOF as filler, being $3.1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ for TFNMIL101 and TFNZIF11, see Fig. 5-5A and Table 5-4. However, as shown in Fig. 5-5B and Table 5-4, the TFN membrane synthesized with both MOFs combined (98.5%) showed a rejection slightly higher than that of the TFNZIF11 membrane (98.1%), together with lower standard deviation values (2.6 and 5.7% respectively, see Table 5-4), which is consistent with better membrane reproducibility. The TFN membrane synthesized with only MIL-101(Cr) showed a slightly higher rejection than the others (99.0%). The TFNMIL101-ZIF11 membrane improved the rejection of SY and AO in comparison with the rejection measured for the TFNZIF11 membrane while maintaining a permeance flux similar to that of the latter. The TFN membrane synthesized with only MIL-101(Cr) showed a better performance when filtering AO than the TFNMIL101-ZIF11, but its methanol permeance when filtering SY was significantly lower than that of either of the other two TFN membranes.

According to Sorribas et al.,¹¹ MIL-101(Cr) would lead to a TFN membrane with the highest solvent (methanol and THF) permeance. Moreover, it has been stated here that ZIF-11 contributes to higher permeances in OSN TFN membranes compared with MIL-101(Cr) alone, although with lower rejections. The role of both MOFs is complementary. On the one hand, the high specific surface area given by the MIL-101(Cr) contributes to the increase of permeance, although its hydrophilicity, as Sorribas et al.¹¹ mentioned, tends to reduce the flow of methanol. On the other, the ZIF-11 hydrophobicity causes the opposite effect,¹⁰² by countering MIL-101(Cr) hydrophilicity. This effect, combined with the fact that ZIF-11 can also modify the PA cross-linking creating a more permeable thin layer, can explain the influence of this MOF on the TFN membrane performance.^{80,102} The diffusion of methanol through ZIF-11 pores, in spite of their small apertures, can also be possible. In this way, Park et al.⁷⁴ mentioned that ZIF-11 can allow the diffusion of N, N-diethylformamide molecules trapped in its $14.6 \text{ \AA}$ cavities. In recent studies, He et al.⁷⁸ have claimed that phenyl groups of the ZIF-11 ligand may swing to allow the entrance and exit of guest molecules without destroying the structure. This suggests that larger molecules than the ZIF-11 apertures ($3.0 \text{ \AA}$) may diffuse through its pores, as was observed in the case of ZIF-8 crystals by the so-called gate-opening effect,¹⁴⁸ when encapsulating and releasing caffeine.¹⁴⁹ Besides, Zhu et al.¹⁵⁰ have recently observed the presence of intercrystalline voids of $8.3 \text{ \AA}$ between aggregated ZIF-8 crystals.

The different surface chemistry of both MOFs (hydrophobic ZIF-11 and hydrophilic MIL-101(Cr)), affecting the contact angles of the membranes (e.g. the contact angle was 57° for the membrane obtained with MIL-101(Cr) alone, while it was $71\text{--}72^\circ$ for the other three types of membranes – see Table 5-3), would enhance the filler dispersion in the TFN membrane, probably reducing the filler agglomeration and creating more MOF-polymer interfaces in which the solvent transport is promoted with some loss of selectivity. Consequently, the simultaneous use of MIL-101(Cr) and ZIF-11 in TFN membranes is of great interest, since it combines high permeance and rejection related to MOFs ZIF-11 and MIL-101(Cr), respectively.

5.4. Effect of the post-treatment

The permeance flow was greatly enhanced (see Fig. 5-6) for both SY and AO solutes when the membrane was post-treated with DMF filtration instead of the DMF bath. The similarity between PA and DMF HSP, giving rise to a Ra value of 4.0,¹⁰² explains the DMF influence on the membrane in agreement with the behaviour reported by Solomon et al.¹²⁰ The increase in permeance is explained by a decrease in the transport resistance due to the removal of low molecular weight PA polymer fragments. When the DMF bath is applied to a membrane, only the superficial fragments of the PA thin film are removed, while when the DMF filtration is carried out the dissolution affects the bulk PA layer.

When filtering the membrane with DMF, SY rejection increased; however, AO rejection decreased. As reported elsewhere,¹⁰² three different mechanisms can explain the changes in solute rejection (namely a swelling effect provoked in the membrane when in contact with DMF, a healing process of a defect on the surface by surface tension driven pore collapse and the dissolution of PA monomers during the DMF filtration treatment rejected by the PA thin film), all of them giving rise to the healing of the thin selective film. These mechanisms probably worked for the SY due to its relatively large size, although they were not applicable to the AO because it was too small to be rejected by the healed spaces.

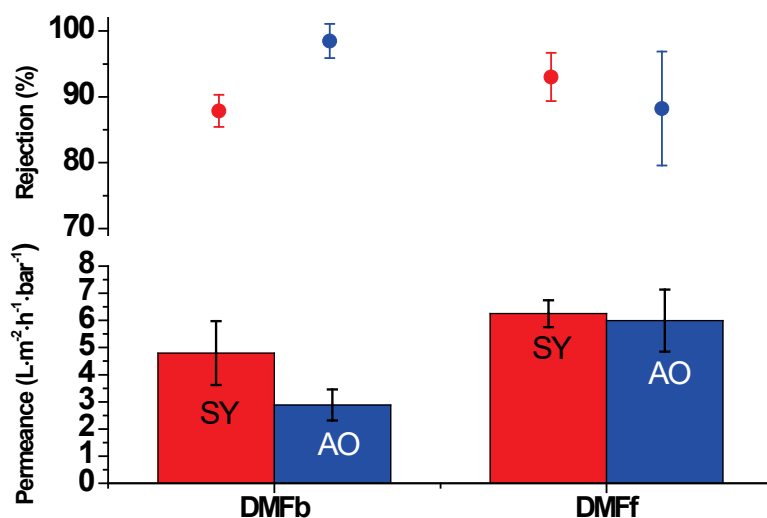


Fig. 5-6. Effect of post-treatment applied to a membrane synthesized with both MOFs MIL-101(Cr) and ZIF-11 combined. DMFb stands for DMF bath and DMFf for DMF filtration. Red represents results obtained when filtering methanol with SY and blue when filtering methanol with AO. Conditions: 19 °C and 20 bar of feed pressure.

The physical consequences of the post-treatment on the PA thin film are not easily evidenced through SEM characterization.¹²⁰ Here, some differences were observed when comparing the SEM images (see Fig. 5-7) corresponding to membranes with no post-treatment and treated with DMF filtration (the most aggressive of the two applied in this work). The PA ring-like shapes, which appear as a consequence of the IP,¹¹⁶ lose their well-defined shape after the chemical treatment.¹²⁰ As mentioned in different works,^{11,102,120,151} only low molecular mass PA

fragments, located at the top and bottom surfaces to the film, can be dissolved by the DMF, since, as Freger mentioned,¹¹⁹ the PA thin film core would keep unmodified.

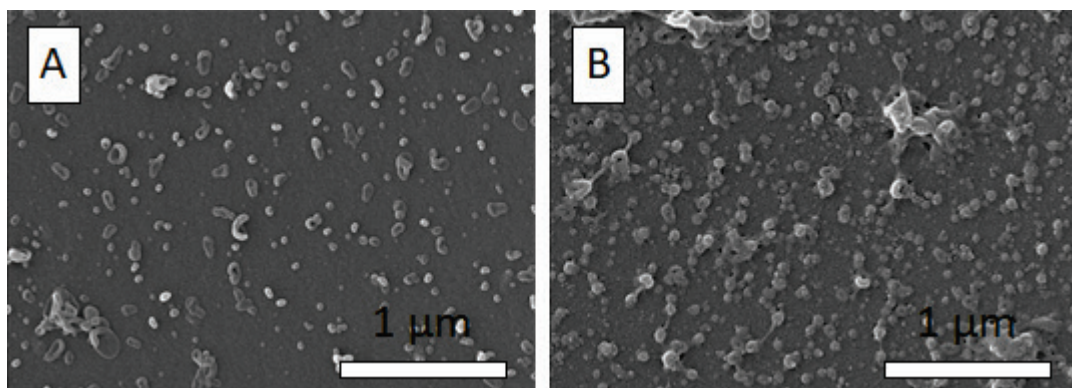


Fig. 5-7. SEM of a TFC membrane with no post-treatment (A) and a TFN membrane with a DMF filtration post-treatment (B).

Besides the 50/50, two additional weight proportions of MIL-101(Cr) and ZIF-11 were embedded into TFN membranes, keeping constant the total amount of filler: 25/75 and 75/25 ZIF-11/MIL-101(Cr). These membranes were treated with DMF filtration and tested with the feed of methanol and SY (see Fig. 5-8). No regular tendency was observed within the experimental error, the MOFs having a qualitative effect with no dependence on the ZIF-11/MIL-101(Cr) relative content, in the range of conditions tested.

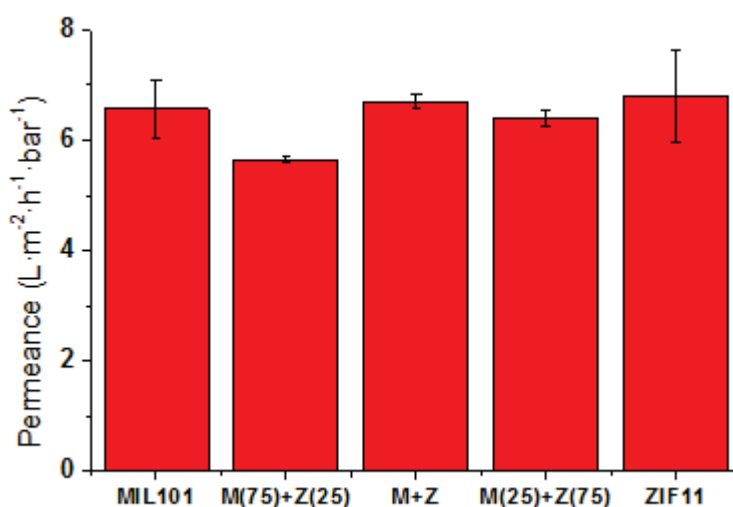


Fig. 5-8. Effect in the OSN of different proportions (written in brackets) of MOF mixtures embedded in the thin film. "M" and "Z" represents MIL-101(Cr) and ZIF-11, respectively.

5.5. Effect of operation time

Although in a dead-end module, the permeance will never reach a stationary regime, a stable flow was usually achieved after 2 h of operation (see Fig. 5-9 for a TFC membrane). Since the TFC membrane performance was measured in a dead-end module, every 90 min the membrane module had to be opened and refilled with fresh SY-methanol feed solution. In that moment, the pressure inside the module dropped to room pressure, provoking the observed

fluctuations (Fig. 5-9). Other researchers such as Solomon et al. observed the effect of DMF filtration during 200 h in a cross-flow installation with analogous PA based membranes.¹²⁰

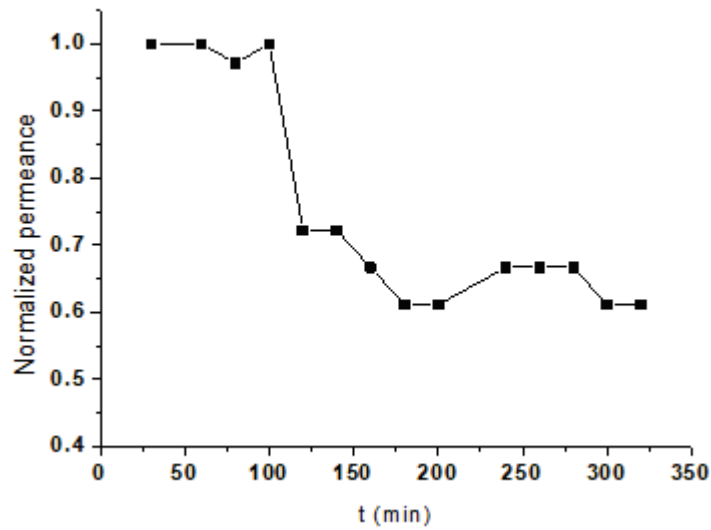


Fig. 5-9. Evolution of normalized permeance of solvent through a TFC membrane posttreated with DMF filtration in time. The feed solution consisted of methanol and AO and the test was carried out in the same dead-end module used for the other experiments in this work.

5.6. Effect of the temperature

Fig. 5-10 illustrates how the permeance increased with temperature. Two important observations should be made at this point: the methanol permeance increased with temperature in the whole range studied, and the permeance at 19 °C was lower after the heating cycle than at the beginning of the run.

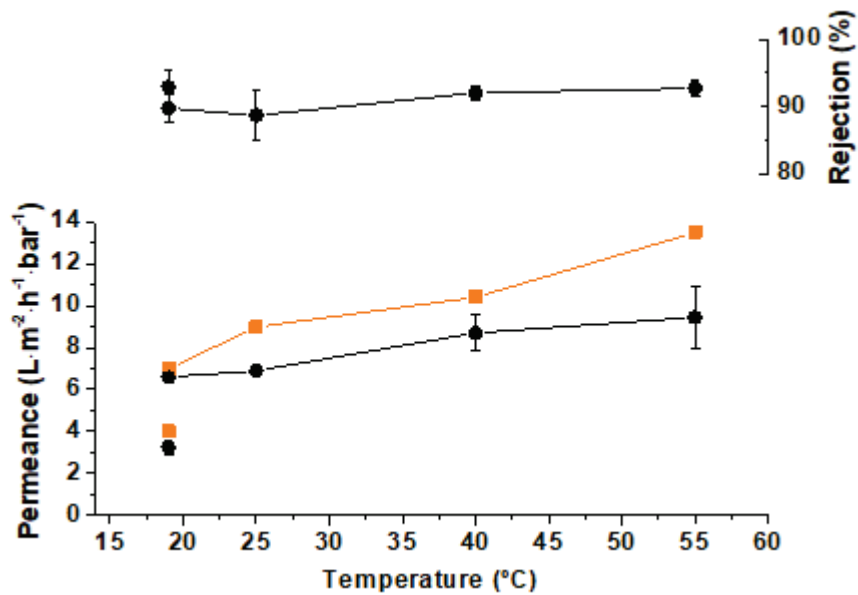


Fig. 5-10. Effect of temperature on the TFNMIL101-ZIF11 membrane, having both ZIF-11 and MIL-101(Cr) fillers. The values in black squares represent the results when filtrating methanol in SY, while the values in orange circles represent the results when filtrating pure methanol. The values that do not belong to the lines drawn correspond to the measurements obtained after the temperature cycle.

The first observation can be explained by the influence of temperature on the permeating fluid viscosity and the diffusion mechanism through the membrane pores. As He et al.¹⁴¹ suggested, the increase in solvent permeance can be explained by the effect of temperature on the dye solution viscosity. The dependence of the diffusion coefficient and the transport resistance on the viscosity supports this hypothesis. Besides, in the cited work, this parameter was measured at the feeding point at different temperatures in order to observe such dependence. In addition to this effect, as the temperature increases, less solute and solvent is physically adsorbed on the membrane surface. Their mobility therefore increases and the activated transport through the filler micropores also increases.¹⁵² Importantly, the membrane fouling decreases due to the lower adsorption of solute molecules on the membrane surface, contributing to the decrease in the transport resistance.³ However, the fouling phenomenon still takes place; even though the temperature is relatively high. The methanol permeance when pure methanol was fed was higher than that when the dye solution was fed at any temperature (see Fig. 5-10).

The methanol permeance drop after the heating cycle gave rise to a hysteresis (see Fig. 5-10). Manttari et al.¹³⁹ distinguished between two possible contributions to explain the changes that a membrane experiences after being heated to a relatively high temperature during the OSN process. They suggested that the fouling phenomenon influences the membrane performance, due to a solute adsorption increase. They also mentioned that a modification to the membrane structure can occur depending on the membrane material.¹³⁹ This phenomenon was previously studied by Yao et al.,¹⁵² who did not observe any irreversible changes in the structure of membranes synthesized with a certain proportion of polyethersulfone and polyvinylpyrrolidone and applied to the pre-treatment of Kraft Pulp Bleach. However, they reported an irreversible pore diameter dilatation when the mixture of the above-mentioned polymers was modified. In contrast, solute rejection did not significantly change with the temperature, although it slightly increased when the membrane cooled down and was measured again at 19 °C (Fig. 5-10). This phenomenon can be explained by the membrane fouling or irreversible compression of the PA thin film.

Fig. 5-11 depicts the Arrhenius plot of $\ln (P_T/P_{T0})$ as a function of $1/T$ (where P_T and P_{T0} are the permeances in $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ at T and 19 °C, respectively, and temperatures in K), which shows that the apparent activation energy was higher when permeating pure methanol than when SY was dissolved in methanol: 13.2 ± 2.1 and 8.3 ± 1.1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively. This difference might be related to the absence of SY, which would interact with the membrane, as mentioned above, particularly with the filler microporosity promoting a less activated flow. This is consistent with the hypothesis that the filler microporosity would contribute to a more activated flow, as claimed for zeolites.¹⁵³ On the other hand, the possible interactions between solute and solvent cannot be discarded. All these interactions make it difficult to interpret the transport mechanism through the membrane. In any event, the permeance is clearly favoured with temperature, which is of interest when dealing with the industrial application of OSN.

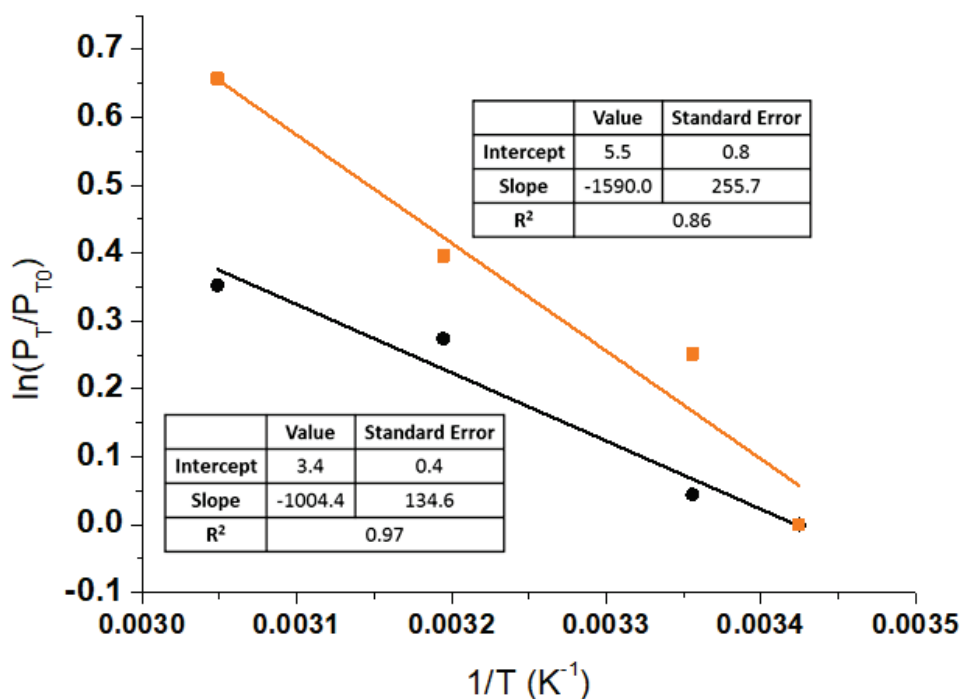


Fig. 5-11. Linear fit (Arrhenius plot) corresponding to permeate data in Fig. 5-5 when filtering methanol with SY (black) and when filtering pure methanol (orange).

5.7. Conclusions

The composites and membranes synthesized by simultaneously embedding two different MOFs (ZIF-11 and MIL-101(Cr)) as fillers showed synergistic effects, combining the hydrophobicity of the ZIF-11 and the hydrophilicity and high porosity of the MIL-101(Cr). Consequently, the combination of both MOFs led to an enhanced and versatile membrane, whose performance was even further improved when DMF post-treatments were applied. This strategy could be applied to other pairs of MOFs to optimize the separation performance of nanofiltration systems including different solvents and solutes.

The temperature influenced the performance of the TFN membranes synthesized by reducing the feed viscosity and by reducing the solute adsorption on the structure of the membrane. Interestingly, the effect of the temperature was irreversible, since the permeance of methanol decreased when the temperature returned to the initial temperature. However, the solute rejection remained unchanged.

5.8. Acknowledgements

Thanks to:

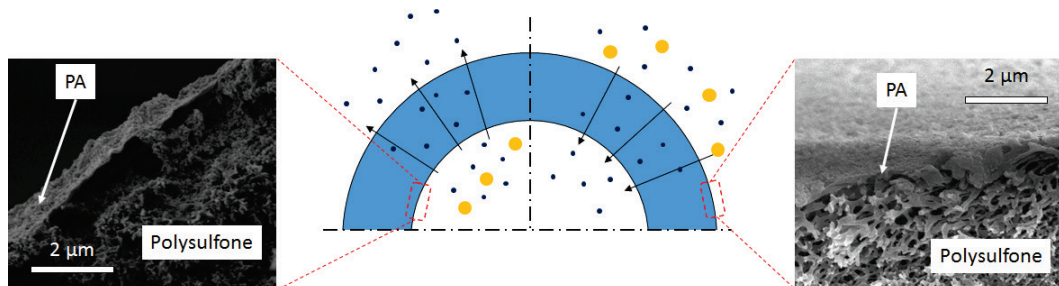
- Financial support from the Spanish MINECO and Agencia Estatal de Investigación (AEI): MAT2013-40556-R and MAT2016-77290-R.
- Financial support (MAT2016-77290-R) from Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).
- Aragon Government: DGA, T05.
- European Social Fund: DGA, T05.

- Servicio General de Apoyo a la Investigación SAI (Universidad de Zaragoza).
- Laboratorio de Microscopías Avanzadas at the Instituto de Nanociencia de Aragón (LMA-INA) for their instruments and expertise.
- Prof. Dr. Steven Abbott for the Hansen solubility parameters of dyes.

Thanks to Dalton Transactions, from the Royal Society of Chemistry. This chapter is an adaptation of the publication:

Simultaneous use of MOFs MIL-101(Cr) and ZIF-11 in thin film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration. C. Echaide-Górriz, M. Navarro, C. Téllez and J. Coronas. Dalton Transactions, 2017, **46**, 6244–6252.

6. Nanofiltration thin film composite membrane on either the internal or the external surface of a polysulfone hollow fiber



6. Nanofiltration thin film composite membrane on either the internal or the external surface of a polysulfone hollow fiber

6.1. Introduction

Jeong et al. synthesized a thin film nanocomposite (TFN) membrane including zeolites as fillers with the goal of enhancing the permeation of the membrane in nanofiltration while maintaining high rejection values.⁶ Thereafter, other nanostructures were used to modify TFC membranes giving rise to new TFN membranes such as, hollow zeolite spheres,⁷ functionalized TiO_2 ,⁸ functionalized multiwalled carbon nanotubes,⁹ UZM-5,¹⁰ and MOF nanoparticles.¹¹ However, all these investigations were carried out on flat sheet support membranes. Other authors have studied the interfacial polymerization method for TFC synthesis on hollow fiber and tubular membrane supports. Here, two possibilities arise: the creation of the thin film on the shell side of the corresponding tube and the synthesis on its lumen side. Parthasarathy et al. synthesized for the first time a PA thin film on the outer surface of a hollow fiber,¹² and Verissimo et al. did the same on the lumen side (polyetherimide, PEI) some years later.¹²⁵ These investigations were continued by other researchers that observed the effect on the membrane performance of different hollow fiber substrate materials such as PVC, polysulfone and PES among others.^{91–93} These authors continued looking into TFC membranes, developing composite membranes with a hyperbranched polymer as the thin film.^{154,155}

The interest in studying the behaviour of hollow fiber membranes lies in the fact that they not only open the door to membrane modules for process intensification in terms of high $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ ratio, and therefore to high efficiency and favourable economy, but also to microfluidic synthesis. Among all the strategies studied so far in the field, microfluidic synthesis in particular leads to the reduction in the usage of reactants and to synthesis optimization.^{14,17} This technique is only considered when the Reynolds and the thermal Péclet numbers are below 250 (strict laminar flow) and 1000 (higher diffusion contribution over convection), respectively.¹⁴ These conditions, which can give a precise control of the synthesis parameters, would only take place in hollow fibers with an inner diameter less than $500\text{ }\mu\text{m}$.¹⁴ This is of great interest in the interfacial polymerization procedure for the TFC membranes fabrication because of its sequential nature, since it would be interesting to see what effect a continuous laminar flow can have in this method of synthesis.

There are few publications about the impact of a hollow fiber substrate structure on the formation of the PA thin film in a TFC membrane.^{91,156} However, these studies are generally focused on low pore size substrates used in membrane ultrafiltration, while in the present work a microfiltration substrate is used, which is rarely applied in TFC membranes fabrication. Besides, the influence of the substrate on the PA thin film formation has been intensively studied in flat conformations rather than in hollow fibers. For instance, Ghosh and Hoek studied the impact of the support structure and chemistry on the TFC membrane.¹¹⁶ Solomon et al. observed the influence of the hydrophilicity or hydrophobicity and the roughness on the final TFC membrane.¹⁰³ Lee et al. recently studied the formation of highly porous microstructured supports, where the proportion of polymer in the casting solution used in the phase inversion was reduced.¹⁵⁷ This study was amplified to the influence of pore size and porosity on the formation of a highly permeable PA layer of a TFC membrane. Once more, this work was only focused on flat membranes. For this reason, a study of these effects in hollow fiber membranes is of considerable interest because it would contribute to the optimization of the synthesis and the maximization of the solvent permeance.

The present study examines the effect of roughness in a hollow fiber where a thin PA film was synthesized separately on either the outer surface or the inner surface for nanofiltration applications (filtrating always from the PA side: in-out in the inner TFC and out-in in the outer TFC configuration). Generally, ultrafiltration substrates have been used to fabricate TFC membranes,^{102,116,158} but in the current work a commercial microfiltration polysulfone support provided by the membrane manufacturer Polymem was used instead. Since the membrane was designed to separate from the outer surface, the manufacture states that the pore size there should be above 200 nm. This was confirmed by our characterization. The goal of the study is to characterize both surfaces of the hollow fiber support and to synthesize PA thin films on the surfaces by interfacial polymerization. It is worth mentioning that the previous studies by Verissimo et al.¹²⁹ and Kong et al.⁹⁶ were carried out on PEI and PVC fibers, with external and internal diameters of 1.06 mm and 0.74 mm, and 1.16 mm and 0.78 mm, respectively. In the work we present, not only a different polymer was used (polysulfone) but also narrower external and internal diameters than in both of the previous studies were applied (0.38 mm and 0.25 mm, respectively). This increases the process intensification in terms of volumetric area and the complexity of membrane fabrication due to the more intricate access to the hollow fiber lumen. The separation application was focused on the removal of Acridine orange (AO, 265 Da) from water. The experimental procedure was adapted for the inner and outer syntheses: when the PA was formed on the outer surface, the synthesis was carried out by the usual interfacial polymerization method,^{11,101,102} whereas when the PA was formed on the inner surface the interfacial polymerization was carried out by microfluidics. The influence of the support pore size and roughness, as well as the interfacial synthesis procedure, on the final TFC membrane is evaluated. Finally, the performances of the membranes are compared to others reported in the literature.

6.2. Characterization

The SEM imaging reveals a slightly asymmetric distribution of the porosity across the bare hollow fibers. As observed in Fig. 6-1A, the pore size seems to increase from the outer surface (Fig. 6-1B) to the inner surface (Fig. 6-1C). This progressive radial densification along the cross section is consistent with the fact that this membrane was originally designed to separate water from solid suspensions in microfiltration from the outer surface (the skin layer is located at the outer layer).

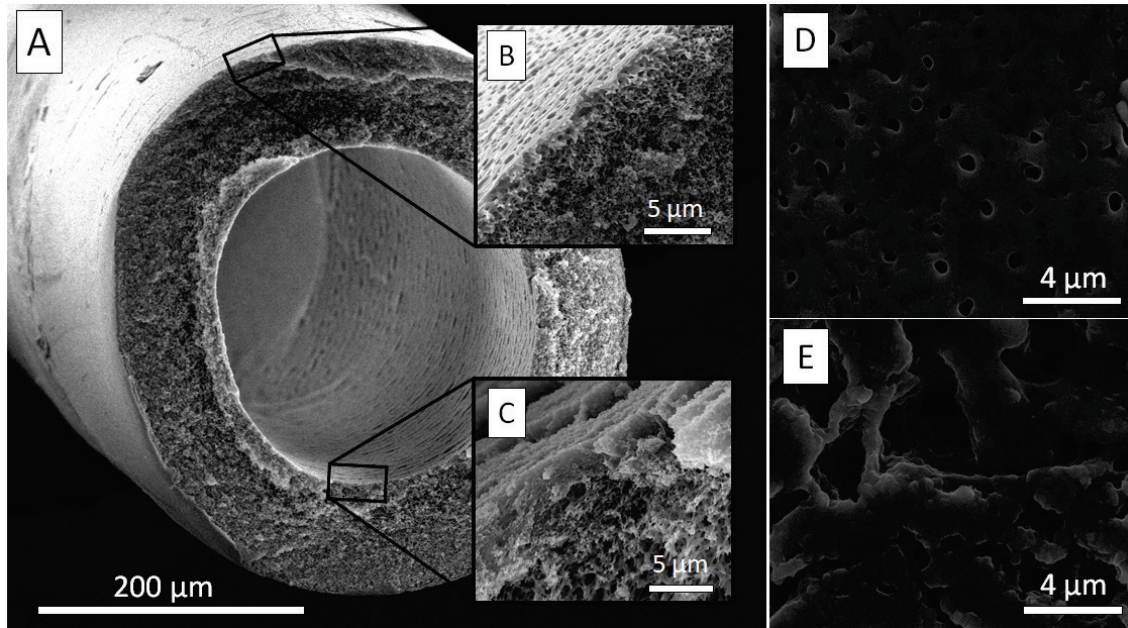


Fig. 6-1. Cross section area of the fresh hollow fiber (A), with insets of the cross section areas closer to the outer and inner surfaces (B and C, respectively). SEM images of the outer (D) and inner (E) surfaces of the bare hollow fiber.

This observation was also confirmed by the SEM images taken from both the outer and inner surfaces of the bare polysulfone hollow fibers. The outer surface seems to be smoother and shows a homogeneous distribution of the superficial porosity (Fig. 6-1D). In contrast, the inner surface is rougher and has a heterogeneous porosity, with wider pores on average than the outer surface (see Fig. 6-1E).

As can be seen in the SEM images, there are obvious differences in the porosities of both surfaces. This was confirmed by the pore size calculations: while on the inner surface there are pore apertures of 2700 ± 1200 nm in diameter, on the outer surface the apertures are of 950 ± 265 nm (see Table 6-1). These values evidence the wide distribution of pores on the inner surface, where the standard deviation calculated was around 50% of the average value. In contrast, the outer surface shows a narrower deviation range together with a lower average value.

Table 6-1. RMS (root mean square) roughness (calculated with the AFM software) and pore sizes (calculated through ImageJ software from the SEM images of three different areas of both surfaces) of both inner and outer surfaces of fresh hollow fiber..

	RMS roughness (nm)	Pore size (nm)
Inner	1000 ± 660	2700 ± 1200
Outer	270 ± 50	950 ± 260

The AFM microscopy corroborated the differences in morphology of both the outer and inner surfaces of the polysulfone supports (see Fig. 6-2A and Fig. 6-2B, respectively). The superficial pores on the outer surface seem homogeneously distributed, with a relatively narrow range of pore diameters. In contrast, the inner surface has a rather heterogeneous distribution of pore sizes and in turn higher pore diameters. The roughness of both surfaces are clearly different. The outer surface is smoother than the inner surface. The roughness values confirm these

observations: they are lower on the outer side than on the inner side (270 ± 50 nm compared to 1000 ± 660 nm, see Table 6.1), although the standard deviation is smaller on the inner than on the outer surface. This gives an idea of the irregularity of the inner surface, compared to the homogeneity of the outer. This will have a decisive importance in the membranes prepared, as will be shown below.

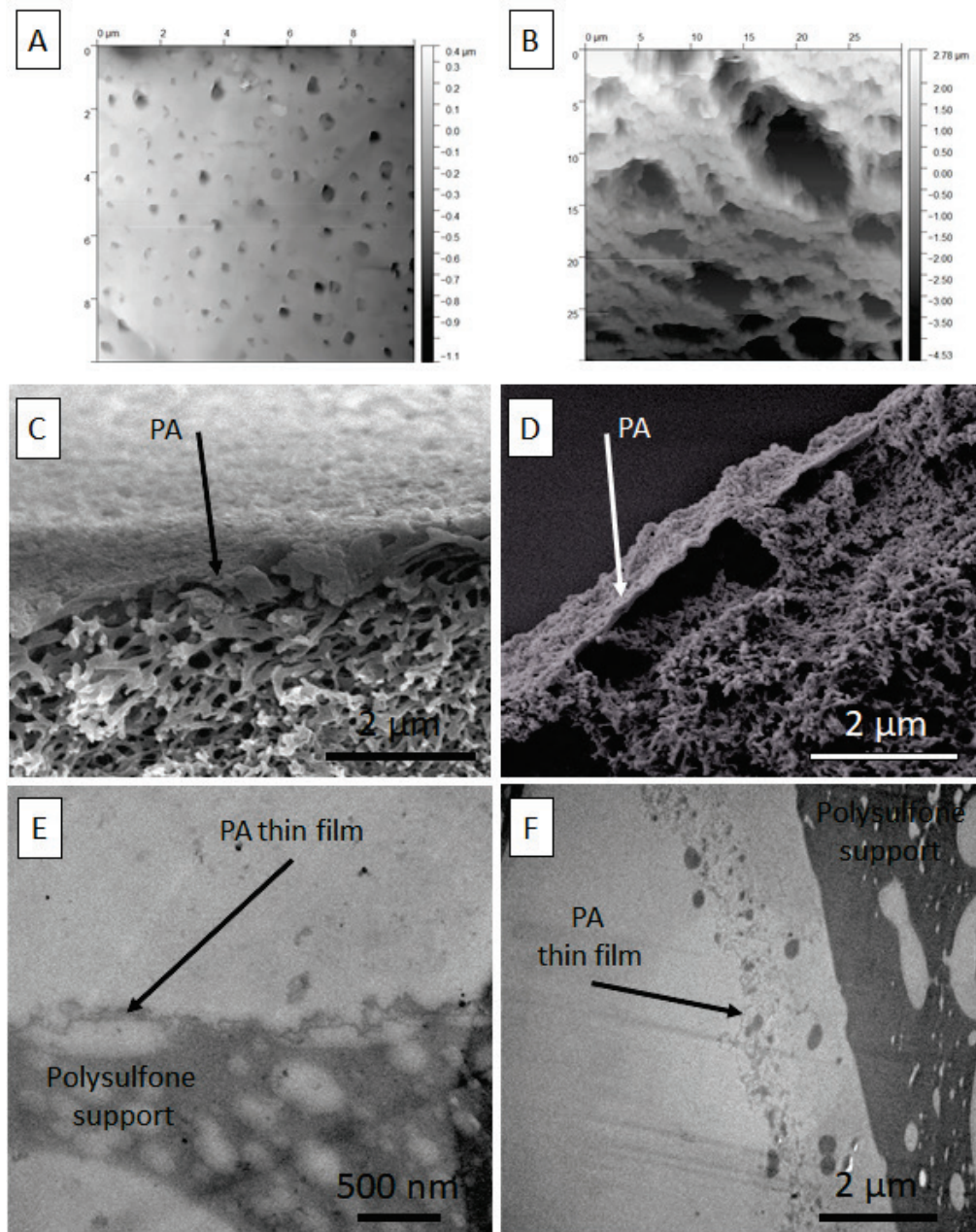


Fig. 6-2. 2D images of AFM microscopy of the outer surface (A) and the inner surface (B) of the polysulfone hollow fiber support. SEM image of the cross section area of a TFC membrane where the PA was synthesized on the outer surface (C). SEM image of the cross section area of a TFC membrane where the PA was synthesized on the inner surface (D). As can be seen, even if the substrate is totally covered by the PA thin film, there is not full contact between the PA and polysulfone surfaces (D). TEM images of TFC membrane microtomes: outer PA thin film on the outer (E) and PA thin film on the inner (F) surface.

There are no significant differences in the morphology between the SEM images taken from the inner and outer surfaces of the fabricated TFC membranes (see Fig. 6-3A and Fig. 6-3B). Only the typical ring-like shapes of the PA film were observed together with the suggestion of

an ultrathin film of PA coating the polysulfone support. This is consistent with the findings of several publications in the field.^{11,80,101,102} However, there are differences below the PA films, as can be seen in Fig. 6-2C and Fig. 6-2D which show the cross section view of the outer and inner coatings deposited on the polysulfone supports. The narrow pores seen in the AFM images of the outer surface of the bare hollow fibers (see Fig. 6-2A) were covered by the PA film (see Fig. 6-2C). The same seems to have occurred on the inner surface, whose large pores seen in Fig. 6-2B were totally covered by the PA thin film even in the absence of full contact between the PA and polysulfone surfaces, leaving hollow spaces below (see Fig. 6-2D). TEM images of both types of microtomed samples show some differences in the PA film consistency, probably generated by the different inner/outer porosity discussed above. The PA thin film synthesized on the outer, smoother surface of the hollow fiber support appears directly attached to the polysulfone surface and has a similar morphology and thickness as the PA thin films shown in the previous publications of Ghosh and Hoek¹¹⁵ and Jeong et al.⁶ (136 ± 40 nm, see Fig. 6-2E). In contrast, the PA thin film formed on the inner surface, being thin in agreement with the SEM observations (see Fig. 6-2D), appears ca. 1 μm above the polysulfone surface (see Fig. 6-2F). This can be explained by the sample manipulation during the microtome preparation, which may have changed the thin layer orientation. The much larger pores of the inner side of the support allowed the penetration of the resin during the TEM sample preparation, and this resin (as bright in the TEM images as the PA layer) was intercalated between the polysulfone and the PA.

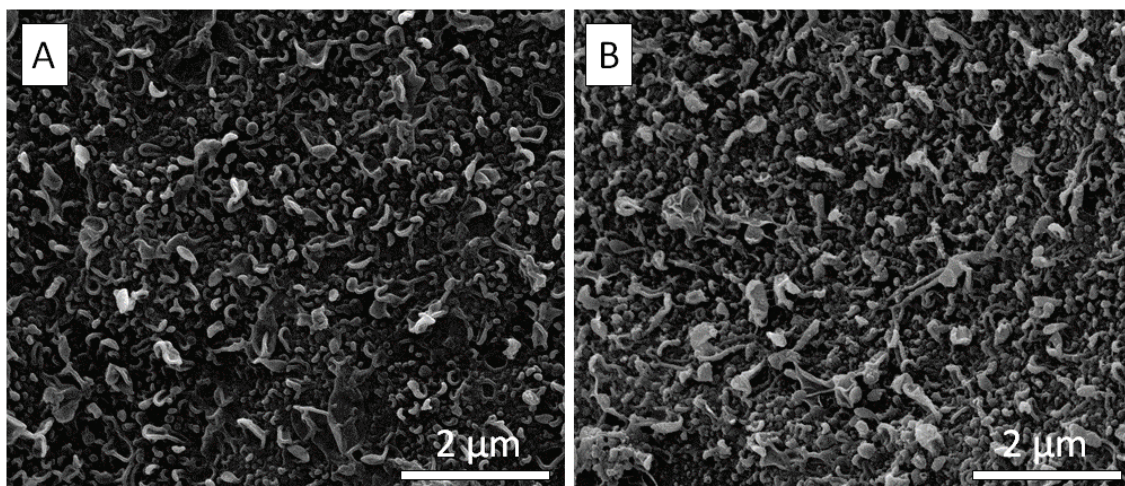


Fig. 6-3. TFC membranes with the PA synthesized on the outer surface (A) or on the inner surface (B).

In summary, the PA ultrathin layers have about the same thickness when prepared either on the outer or on the inner side of the hollow fiber support, as observed in the SEM and AFM images. Considering the PA-polysulfone ensemble, the morphology of the outer surface seems similar to that of the ultrafiltration supports described in the majority of publications relating to nanofiltration and reverse osmosis,^{6,11,80,101–103} while the morphology of the inner surface clearly reveals larger porosity (evidenced as hollow spaces below the continuous PA film), similar to the microfiltration supports recently used by Lee et al. to make highly permeable TFC membranes.¹⁵⁷

6.3. Nanofiltration

6.3.1. Hollow fiber substrate performance

The nanofiltration of AO water solutions from each surface, outer and inner, of the hollow fiber support showed the same evolution with time (see Fig. 6-4A). A combination of membrane compression and a fouling phenomenon made the membrane less permeable over time:³ from 1821 ± 442 and $3820 \pm 2785 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ at the first hour to 84 ± 83 and $111 \pm 39 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ at the sixth hour from the outer and inner surfaces, respectively. However, the standard deviation remained very high, as shown in the blue columns, from the second hour to the sixth hour (see Fig. 6-4A). This may come partly from fouling, or even concentration polarization phenomena due to the strong interactions AO – PSf evidenced by the Hansen Solubility Parameter (HSP¹⁹) R_a of $5.5 \text{ MPa}^{1/2}$, lower than $7 \text{ MPa}^{1/2}$. This indicates an interaction between both components (calculated as in a previous publication;¹⁰² HSP of AO taken from ref.¹⁰² and HSP of PSf taken from ref.¹⁵⁹). In fact, Echaide-Górriz et al.¹⁰² previously addressed the fouling effect of AO in TFC membranes. Additionally, the heterogeneity of pore size and roughness in both inner and outer surface also influenced in obtaining such high deviation values. One of the samples exhibited permeances as high as the red columns, but the other sample showed considerably lower values. This can be explained by a widely dispersed pore size distribution on the outer surface, evidenced in the characterization by SEM and AFM (see Table 6-1), which would have made both samples behave differently in terms of water permeation.

However, on average, the permeation values seem to be higher when filtrating from the inner surface than from the outer. According to Ghosh and Hoek, several surface parameters influence the performance of membrane supports.¹¹⁶ Pore radius, pore structure, capillary pressure and surface roughness directly influence water permeation. The direct dependence of water permeation on pore radius and roughness, as observed in their experiments,¹¹⁶ was due to the hollow spaces created by the pores and the wider available surface resulting from the high degree of roughness.¹⁶⁰ These two factors explain the higher water permeation from the shell side than from the lumen in the current experiment since, as shown in Table 6-1, both pore diameter and roughness are greater on the shell side. In contrast, the water permeation had an inverse dependence on the capillary pressure, which means that the lower the capillary pressure, the higher the water permeation. The Young-Laplace equation describes the relation between the capillary pressure (ΔP) and the cylindrical pore radius of the meniscus (R) as an inverse dependence (see Equation 18, where γ is the surface tension).

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \gamma}{R} \quad (\text{Equation 18})$$

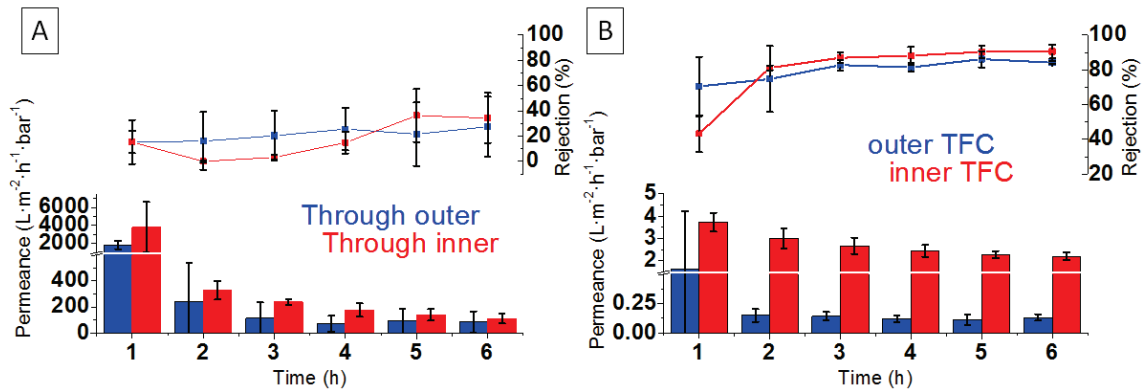


Fig. 6-4. Nanofiltration performance of the hollow fiber substrates, filtrating from the outer surface to the inner (blue) and from the inner to the outer (red). Two different membrane substrate samples were measured for each case at 4 bar and 20 °C (A). Nanofiltration performance of the TFC membranes, filtrating from the outer surface to the inner (blue) and from the inner to the outer (red). Three samples were measured at 8 bar and 20 °C and averaged allowing standard deviation calculations for each case (B).

The relation between surface hydrophilicity in membranes and water filtration has been extensively studied.^{11,102,103} For instance, Ghosh and Hoek analysed this relation comparing polysulfone supports with different pore sizes, roughness and additives in their porosities (polyethylene glycol (PEG) and/or polyvinyl pyrrolidone).¹¹⁶ On the one hand, they observed that the hydrophilicity did not really have as relevant influence on the water permeation as other parameters. Besides, they only observed differences in hydrophilicity between substrates with additives in their porosities and substrates without additives, so the other surface features (i.e. roughness and pore size) did not seem to have a strong influence on the water permeation.¹¹⁶

6.3.2. TFC membrane performance

The performances of both TFC membranes, with the PA on the outer or on the inner hollow fiber surface, were considerably different (see Fig. 6-4B). When the PA was synthesized by microfluidics on the inner surface, the water permeation was much higher than when the PA was synthesized on the outer surface by the conventional methodology: at the sixth hour, 2.20 ± 0.17 and 0.13 ± 0.03 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹ for the inner and outer TFC membranes, respectively. In addition, significant differences were observed in the rejection values at the sixth hour: 90.6 ± 4.0 and $84.3 \pm 0.8\%$ for the inner and outer TFC membranes, respectively.

This difference in the performance of both types of membranes favouring those prepared on the inner side of the hollow fiber support might be explained by a combination of several factors: porosity, pore size and roughness of both surfaces, the PA synthesis method and the substrate hydrophilicity. In the bare polysulfone substrates, the effect of hydrophilicity need not to be considered in line with related publications, where there was no relevant difference in the contact angle values between surfaces of different roughness and pore size values.¹¹⁶

Ghosh and Hoek¹¹⁵ and Solomon et al.¹⁰² observed an important effect of the presence of additives such as PEG on the superficial porosities of the substrates and on the creation of the PA thin film by interfacial polymerization. They observed that PEG impregnation enhanced the surface hydrophilicity. However, they explained the PEG influence in terms of hydrogen-bonding interactions between PEG and MPD molecules, which tended to slow down the MPD diffusion through the pores until finally reacting with the TMC in the water-hexane interface. Nevertheless, the presence of PEG molecules seems to have had contradictory consequences in the two studies. Ghosh and Hoek concluded that the slower diffusion of MPD before

reacting with the TMC led to a thinner PA film with a lower solvent permeation but a higher solute rejection.¹¹⁶ However, Solomon observed that the presence of PEG gave rise to a thinner thin film with a higher solvent permeation.¹⁰³ In any event, both came to the same conclusion about the consequences in terms of the thickness of the PA film, but they did not observe the same effect of the PEG presence on the TFC membrane performance. All in all, rather than being an effect of hydrophilicity, it seems to be the effect of the MPD diffusion during the formation of the membrane which can alter the final PA morphology.

The pore size would affect the capillary pressure, as indicated by the equation of Young-Laplace (Equation 18), which in turn would influence the aqueous solution (MPD in water). Thus, the capillary pressure of the relatively low size pores found on the outer surface of the bare hollow fiber might have slowed down the MPD diffusion in the formation of the PA thin film, leading to a thinner but denser film with high flow resistance. However, the PA thin film on the lumen side might have been created with low MPD diffusion resistances, leading to a more porous PA layer. The capillary pressure in pores can enhance the diffusion resistance of the aqueous solution when MPD is reacting with the TMC from the organic phase, similarly to the presence of PEG (and its interaction with the aqueous solution) in the publications above discussed.^{103,116}

The pore sizes corresponding to both sides of the hollow fiber support would also have an additional influence on the performances of the TFC membranes obtained here. In the nanofiltration process, the PA layer isolates the polysulfone porosity from the feed solution, since the first completely covers the polysulfone support (see Fig. 6-3C and Fig. 6-3D). When filtrating with a bare polysulfone support, this porosity would be fouled with adsorbed AO molecules (see Fig. 6-5A), as occurred in Fig. 6-4A. In contrast, when filtrating with a TFC membrane, the PA coating would protect the support porosity against such fouling (see Fig. 6-5B). In this way, the part of the support close to the PA film would now have empty pores (due to the lack of full PA-polysulfone contact, as seen above) through which the water molecules can freely flow, enhancing its permeation (see Fig. 6-4B). Although the outer surface of the support, has smaller pores producing full PA-polysulfone contact and thus a denser composite membrane to the point that the PA would not enhance the water permeation that much. In other words, the smaller pores on the outer surface would be more suitable for fouling with dye than the larger pores on the inner surface.

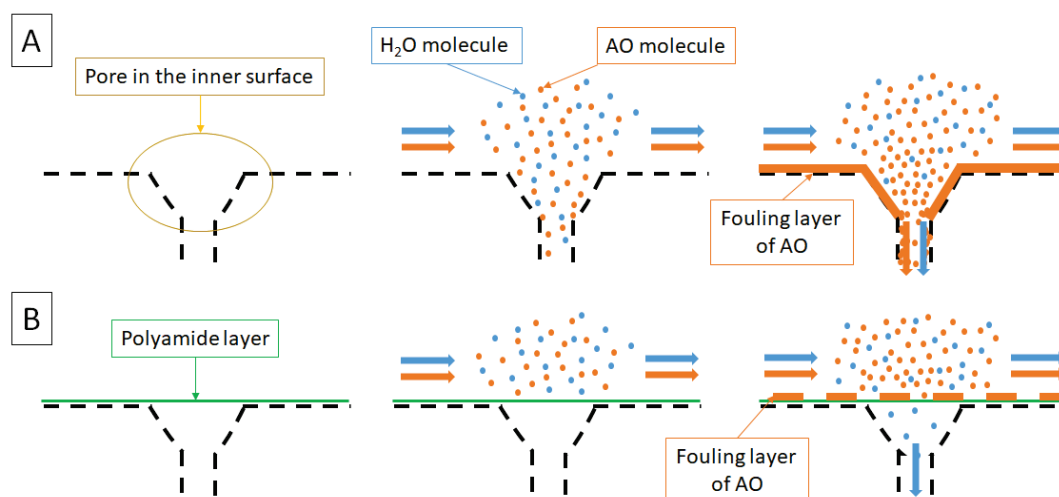


Fig. 6-5. Scheme of the fouling phenomenon when filtrating with only the bare polysulfone support (A). The same phenomenon, but with the PA layer (the green line) that isolates the support pore from the AO molecules (B). The pore size and shape were inspired in the pore seen in Fig. 6-2D, even though there is not a proportional relation between molecules size and pore size in order to give a clear view of the phenomenon explained.

The roughness on both surfaces probably had a considerable influence, as well. Solomon et al.¹⁰³ observed that roughness influenced the TFC membranes that they fabricated and measured. Besides, they mentioned that roughness could enhance the anchoring of the PA thin film to the substrate, giving the membrane more stability, even though high roughness could enhance the creation of defects in the thin film.¹⁰³ In the case of the substrate used in this work, the distinction between roughness and pore size is not that easy, especially, in the inner surface. As seen in Fig. 6-2D, the big pores do not necessarily enhance the creation of defects during the PA synthesis, since they are used as mere reservoirs for the amine solution, so that the layer is just created on them. However, in the outer surface, the interpretation is different, since the surface seems to have more similar pore size and roughness values to the most typical surfaces for TFC synthesis (ultrafiltration substrates with narrower pores and smoother surfaces). This second situation is the closest to the substrate used by Solomon et al.¹⁰³

The combination of the effects mentioned would give rise to different polyamide thin layers. The outer surface, smoother and with smaller pores, has allowed the creation of a less permeable thin film, whereas the inner surface a more permeable thin film. In agreement with this and according to the C/N and the O/N obtained from the XPS, the inner PA layer is less cross-linked than the outer one (28.39 of C/N and 5.72 of O/N in the inner PA compared to 6.81 of C/N and 2.07 O/N in the outer PA). These measurements support the hypothesis extracted from the Young-Laplace equation (Equation 18), which suggests that smaller superficial pores would lead to thinner but denser films, while larger pores give rise to thicker but more porous films. The density of the film is closely related to the cross-linking of the polymer, so it is reasonable to have less cross-linking degree in the inner PA thin film.

Finally, the synthesis procedure that leads to either the outer or the inner TFC could also influence the final PA thin film morphology. As other authors have mentioned, microfluidic synthesis possesses many advantages over traditional syntheses, such as high synthesis control (concentration and time), low radial concentration gradients and lack of turbulence (laminar flow).^{14,17} These advantages are important to create homogenous and defect free TFC membranes.

6.3.3. TFC performance based on the mathematical model

The performance of two HF configurations was modelled: 1) PA on the inner side and 2) PA on the outer side of the fiber. The size of the mesh used in the simulation was chosen on the basis of computational cost and reproducibility of hydrodynamic results. On this regard, the computational domain was discretized by more than 157000 triangular elements defining a structured mesh, with an edge length in the range of 0.0016 to 0.09 cm in both cases, of PA on the inner and outer sides of the HF configuration. An “opening” boundary of the outlet was applied to both types of modelling, which means that the fiber was opened and there was no accumulation inside the channel. To be able to simulate the flux through a given membrane, it was crucial to define the model input that consist of inlet flow, species concentration, pressure, temperature, porosity and geometry of the HF.

The model output that can be extracted from the simulations consists of variety of different parameters such as flow velocity, pressure, flux, concentration, among others. Fig. 6-6A shows the hollow fiber configuration with PA on the outer layer (marked blue), Fig. 6-6B shows the pressure distribution along the fiber for the same configuration and Fig. 6-6C shows the total flux of the permeate (AO-water) solution across the geometry. The same output results were extracted from the PA on the inner layer geometry (see Fig. 6-6D-F) which yielded the higher experimental permeance.

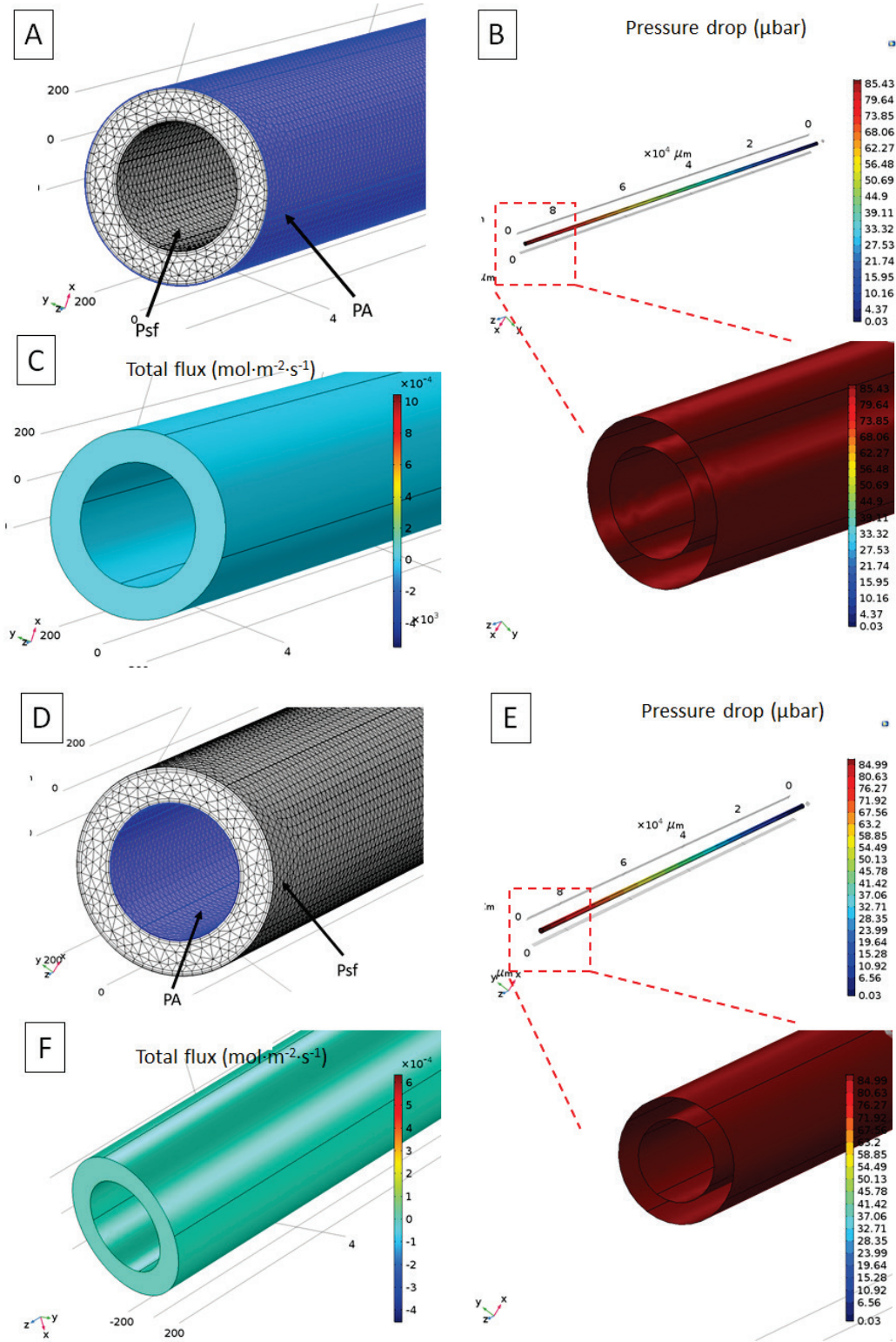


Fig. 6-6. PA on the outer layer: hollow fiber configuration (A), pressure drop distribution along the fiber (B) and Total flux of AO across the fiber (C). PA on the inner layer: hollow fiber configuration (D), pressure drop distribution along the fiber (E) and total flux of AO across the fiber (F).

The results were obtained by an integration of the inner/outer surface. The values extracted from COMSOL Multiphysics had to be recalculated in order to be able to compare them to the experimental results. In case of the inner configuration the mathematically modelled permeance is equal to $2.45 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ while in the case of outer configuration the

simulated permeance is equal to $0.31 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$. Both of them, are similar to the values obtained in the second hour of the nanofiltration experiments (Fig. 6-4B). It was observed that after 2 h of the experiment, the measurements stabilized and the permeance as well as rejection values began to be reproducible. Hence, it was decided to compare these values to the modelled ones (see Table 6-2). The slight differences between model and experiments can be related to either an experimental error or lack of the experimental data. Especially the values of the thickness of the selective layer in the inner HF configuration were difficult to estimate. Moreover, it is of crucial importance to bear in mind that the computer modelling always shows the so called “ideal case scenario”, where the experimental fluctuation of i.e. temperature, pressure, flow rate etc. are not considered. Nevertheless, it is confirmed both experimentally and mathematically, that the higher values of permeance were obtained in the case of the inner HF configuration.

Table 6-2. Experimental and simulated values comparison between permeance through the outer PA layer and the inner PA layer. Conditions: 20 °C and 8 bar of feed pressure.

Water permeance values	Experimental (t= 2 h)	Simulation
Through outer PA ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)	0.19	0.31
Through inner PA ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)	2.99	2.45

6.3.4. Comparison with other results in the literature

It is of interest to compare the results obtained in this work with others corresponding to TFC membranes for nanofiltration and reverse osmosis found in the literature. Both hollow fiber and flat membranes have been considered. The results and the references are shown in Fig. 6-7. Besides, Table 6-3 shows other relevant data about these membranes.

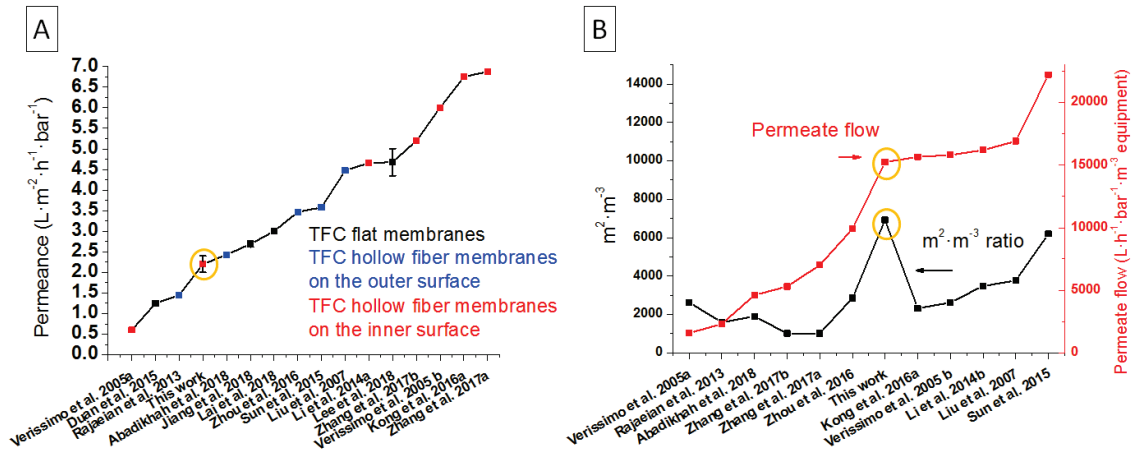


Fig. 6-7. Water permeance in RO and NF for different TFC membranes compared with the membrane fabricated in this work, highlighted with the orange circle (A). See further information about these membranes in Table 6-3.^{13,80,91–93,125,157,161–168} Comparison of $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ ratio and permeate flow per bar and per m^3 of equipment between TFC membranes with the PA thin film formed on the lumen side from other works and the results of the present work, highlighted in orange circles (B). See further information about these membranes in Table 6-4.^{13,54,91,92,125,161,162,165–168}

Table 6-3. TFC membranes performance comparison between different publication of literature and this work

Process	Configuration	Support material	Ref	Permeance ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)	Error	Solvent	Solute	Rejection (%)	Inner diameter (μm)	P	T ($^{\circ}\text{C}$)
RO	HF	PEI	125	0.60		Water	3 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl	99.5	740	10	
RO	Flat	PSf PS20	80	1.25		Water	2000 ppm NaCl	98.5	-	15.5	23
RO	HF (on outer)	Alumina	161	1.45		Water	2000 ppm NaCl	50		7.58	25
NF	HF	PSf	This work	2.20	0.2	Water	20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Acridine orange	90.6	250	8	20
RO	HF (on outer)	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PES}$	162	2.43		Water	1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl	40		7	
RO	Flat	PSf	163	2.69	0.07	Water	2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl	96	-	20	
RO	Flat	PSf	164	3.00		Water	1000 NaCl	30	-	8	24
RO	HF (on outer)	PES	165	3.47		Water	2000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4	95.9	1000	6	
NF	HF (on outer)	Matrimid (Dual Layer)	166	3.58		Water	200 ppm NaCl	59	-	16	
RO	HF (on outer)	PVDF	167	4.48		Water	2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4	92.3	1000	4	
RO	HF (on inner)	PSf	93	4.66		Water	0.25 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ MgSO_4	98.1	750	7	
RO	Flat	PSf	157	4.68	0.33		2000 ppm NaCl	98.3	-	25	
RO	HF (on inner)	PEI	168	5.20		Water	2000 ppm MgCl_2	94.2	1390	4	
NF	HF	PEI	13	6.00		Water	0.2 wt% Sucrose	77	740	10	
RO	HF	PVC	91	6.75		Water	2000 ppm MgSO_4	98	780	4	
NF	HF (on inner)	PES	92	6.88		Water	300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Sucrose	94.9	1400	4	

Table 6-4. TFC hollow fiber membranes (with polyamide thin film on the lumen side) permeate flux comparison between three different publications and this work

Ref	P ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)	Inner D (μm)	Outer D (μm)	$\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$	$\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$
125	0.6	740	1060	2634	1581
161	1.45	800	2500	1600	2320
162	2.43	1500	2100	1905	4629
168	5.20	1390	3920	1020	5306
92	6.88	1390	3920	1020	7020
165	3.47	700	1400	2857	9905
This work	2.20	250	380	6925	15235
91	6.75	780	1160	2319	15651
13	6.00	740	1060	2634	15806
93	4.66	750	1150	3478	16199
167	4.48	800	1060	3774	16906
166	3.58	190	350	6204	22211

Lai et al.¹⁶⁴ and Lee et al.¹⁵⁷ have recently studied the optimization of TFC membranes for reverse osmosis applications. Both of them found ways to maximise the permeation of water without decreasing the rejection values. In particular, Lee et al. investigated the formation of highly porous microstructured substrates, obtaining mechanically stable narrow finger pores along the structure with about 40 nm of pore diameter.¹⁵⁷ This result contrasts with the structure of the membrane fabricated in the present work, whose cross section had a rather symmetric pore size distribution along the diameter with inner pore diameters of about 2 – 3 μm . According to Lee et al.¹⁵⁷, the superficial porosity (size and hollow spaces distribution) influenced the PA formation. However, in the TEM images shown here (see Fig. 6-2E and Fig. 6-2F) it seems that the pore aperture influenced the MPD diffusion and hence the PA film morphology, as Ghosh and Hoek observed.¹¹⁶

Compared to the results obtained in the present work, Lee et al. and Lai et al. obtained higher values of water permeation (3 and 4.68 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ respectively, compared to 2.2 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, see Fig. 6-7A and Table 6-3), however they used flat, non-commercial supports.^{157,164} In contrast, the substrate in the current work was a commercial hollow fiber support, highly suitable for industrial implementation. As other authors have highlighted, the modules filled with hollow fibers have a higher membrane area/module volume ratio compared to those of flat membranes.^{14,17}

Abadikhah et al.¹⁶², Zhou et al.¹⁶⁵, Sun et al.¹⁶⁶, Liu et al.¹⁶⁷, Li et al.⁵⁴, Zhang et al.¹⁶⁸, Verissimo et al.¹³, Kong et al.⁹¹ and Zhang et al.⁹² achieved the fabrication of TFC membranes on polymeric hollow fibers leading to higher permeances than those obtained in the present work (2.43, 3.47, 3.58, 4.48, 4.66, 5.20, 6.00, 6.75, 6.88 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, respectively, compared to 2.2 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, see Fig. 6-7A and Table 6-3). Nevertheless, Abadikhah et al.¹⁶², Sun et al.¹⁶⁶, Liu et al.¹⁶⁷ and Zhou et al.¹⁶⁵ synthesized the polyamide thin layer on the outer surface of a non-commercial supports such as $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PES}$, Matrimid® dual-layer hollow fiber membrane, PVDF and PES, respectively (see Table 6-3). Verissimo et al.¹³, Kong et al.⁹¹, Li et al.⁵⁴, Zhang et al.^{92,168} fabricated TFC hollow fiber membranes with the selective layer on the inner surface. However, Verissimo et al.¹³ did not fabricate a sufficiently selective membrane since the rejection obtained was 77% for the sucrose (see Table 6-3). In contrast, Kong et al.⁹¹ and Li et al.⁵⁴ fabricated selective TFC membranes (98% for MgSO_4 in both cases, see Table 6-3) using commercial PVC and polysulfone substrates, respectively. Zhang et al.^{92,168} did not use commercial hollow fiber membranes, but they achieved selective membranes for nanofiltration and reverse osmosis applications (94.9% and 94.2 for sucrose and MgCl_2 , respectively, see Table 6-3).

Verissimo et al.^{13,125}, Kong et al.⁹¹, Rajaeian et al.¹⁶¹, Abadikhah et al.¹⁶², Zhang et al.^{92,168}, Zhou et al.¹⁶⁵, Liu et al.¹⁶⁷, Li et al.⁵⁴ used hollow fibers with a wider inner and outer diameter than those used in the present work. Only Sun et al.¹⁶⁶ used hollow fibers with narrower inner and outer diameters (190 and 350 μm , respectively) in comparison to those used in this work (250 and 380 μm for inner and outer diameter respectively), which is an advantage since this leads to a higher $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ ratio. In fact, a membrane module with a volume of 1 m^3 built with the fibers used in our study would achieve a $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ ratio of ca. 6890, while the rests would achieve a value significantly lower (see Fig. 6-7B and Table 6-4). These ratios have an influence on the total permeate flow per m^3 of membrane module since, as shown in Fig. 6-7B and Table 6-4, it tends to be similar in all membranes (15235, 15651, 15806, 16199, 16906 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$ of membrane module for the present work, Kong et al.⁹⁶, Verissimo et al.¹², Li et al.¹⁶⁶ and Liu et al.¹⁷³ respectively), even though the permeances were different (see Fig. 6-7A and Table 6-3).

In contrast, Sun et al.¹⁶⁶, would achieve a higher total flow ($22211 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$ of membrane module), even though the substrate they used was tailor-made. In the rest of publications, the total flow would be lower due to a lower $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ ratio.

Verissimo et al.¹²⁹, Duan et al.⁸⁴ and Rajaeian et al.¹⁶⁷ achieved the fabrication of membranes whose performances showed lower water permeances than that achieved in this work.

6.4. Conclusions

The influence of porosity and superficial roughness on the formation of the PA thin film of a TFC membrane was demonstrated. The large pores of the microfiltration hollow fiber substrates used here enabled the fabrication of TFC membranes with high water permeance. However, both the inner and outer surfaces of the hollow fibers had different pore sizes and roughness, which led to TFC membranes with different properties. The lumen side presented larger pores, with apertures of about 2700 nm. In contrast, the outer surface of the hollow fiber had a smoother surface with smaller pores of ca. 900 nm. The consequences for the membrane performances were very important: the microfluidics helped to create a more stable membrane, which showed a constant permeance during six hours of selective nanofiltration. In addition, the PA layer polymerized on the support surfaces had different morphology: full PA-polysulfone contact was observed on the outside of the hollow fiber while a discontinuous PA-polysulfone contact occurred on the inside of the support, evidencing a lighter membrane structure. In consequence, the TFC membranes prepared on the inside of the hollow fiber supports were more permeable with higher rejection values than those fabricated on the outer side. These results were confirmed by a mathematical simulation run with the COMSOL Multiphysics 5.3 software. The smaller pores on the outer surface of the support in contact with the PA film are more susceptible to fouling with dye (AO) than the larger support pores on the inner surface in contact with the PA layer.

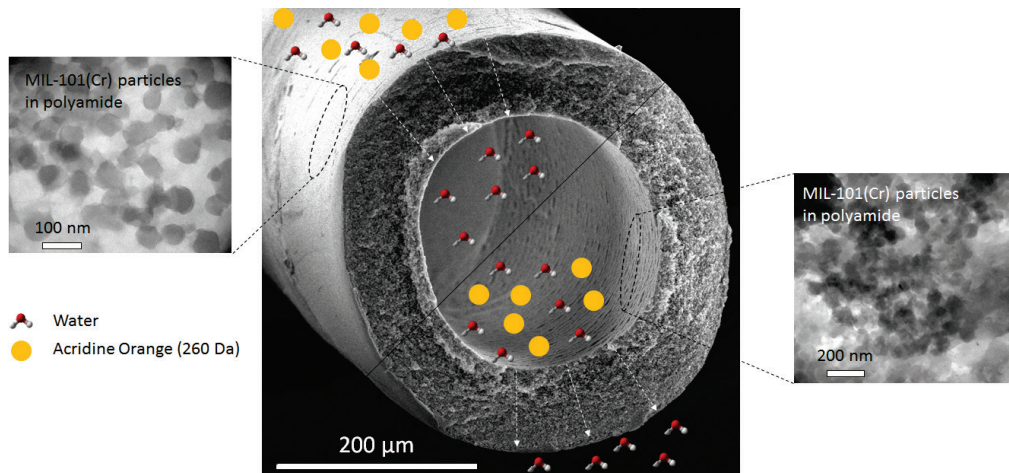
In addition to the high nanofiltration performance of the TFC membrane obtained in this work, this membrane has the advantage of being fabricated on a commercial hollow fiber substrate. Even if the fabricated membrane was apparently not the most permeable among those reported in the literature, here it is demonstrated how the higher $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ ratio compared to other ratios found in the literature would enable a 1 m^3 membrane module to be built with at least the same permeate flux per bar.

6.5. Acknowledgements

Thanks to:

- Financial support from the Spanish MINECO and Agencia Estatal de Investigación: MAT2016-77290-R.
- Financial support (MAT2016-77290-R) from Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).
- Aragon Government: T43-17R.
- European Social Fund: T43-17R.
- Government of Aragón for Carlos's PhD Grant.
- Polymem Membranes Manufacture for the hollow fiber supports.
- Servicio General de Apoyo a la Investigación SAI (Universidad de Zaragoza).
- Laboratorio de Microscopías Avanzadas at the Instituto de Nanociencia de Aragón (LMA-INA) for their instruments and expertise.

7. Polyamide-MIL-101(Cr) thin films synthesized on either the outer or inner surfaces of a polysulfone hollow fiber for water nanofiltration



7. Polyamide-MIL-101(Cr) thin films synthesized on either the outer or inner surfaces of a polysulfone hollow fiber for water nanofiltration

7.1. Introduction

Nanofiltration is a process that aims at separating economically as well as efficiently different mixtures that involve water and organic solvents, as well as ionic solutes and organic molecules with molecular weights between 200 to 1000 Da. Many researchers from several countries have studied and suggested different membrane structures, among which the thin film composite and nanocomposite membranes (TFC and TFN, respectively) are two of the most interesting types.¹⁶⁹ The structure of these membranes, which consists of an asymmetric support with a selective thin layer of polyamide on top, allowed to change separately the chemical properties and porosity of both layers.¹²¹ For this reason, many combinations of polymers have been published,³ several of them available as commercial membranes.

Cadotte et al.⁵ synthesized the first TFC membrane in 1980, while Jeong et al. synthesized for the first time in 2007 a thin film nanocomposite membrane.⁶ The latter achieved the combination of a TFC membrane with zeolite nanoparticles with the goal of improving the permeance of the first in reverse osmosis without lowering the salt rejection. Hereon, more nanostructured materials have been embedded in the TFC membranes giving rise to new TFC membranes, such as: hollow zeolite spheres,⁷ functionalized TiO₂,⁸ functionalized multiwalled carbon nanotubes⁹, UZM-5¹⁰ and graphene oxide (GO) and derivatives¹⁷⁰. In 2013, Sorribas et al.¹¹ tried for the first time the combination of MOF nanoparticles and the TFC membranes to study the effect of these in the membrane performance. The wide specific areas as well as the organic character of the MOFs were expected to influence the membrane performance in organic solvent nanofiltration. Later on, Echaide-Górriz et al. studied the effect of other MOF nanoparticles (MIL-68(Al) and ZIF-11)¹⁷¹ and also of simultaneous combination of two complementary MOFs (ZIF-11 and MIL-101(Cr)) in TFN membranes.¹⁰¹ Besides, other researchers studied alternative synthesis procedures of TFN membranes, such as controlled deposition of MOF nanoparticles^{172,173} and controlled positioning of a MOF monolayer with the polyamide film on the top¹⁷⁴ and layer-by-layer synthesis.^{175,176}

However, all these investigations were carried out as flat sheet membranes. A few authors studied in parallel the interfacial polymerization method of TFC creation as hollow fibers and tubular membranes. Here, two possibilities came up: the creation of the thin film on the outer surface of the hollow fiber and the synthesis on the lumen side of it. Parthasarathy et al.¹² synthesized a PA thin film on the outer surface of a hollow fiber, and this was followed by Liu et al.¹⁷⁷, An et al.¹⁷⁸ and Rajaeian et al.¹⁶¹, who synthesized TFN membranes in the outer layer of hollow fibers with particles of SAPO-34, ETS-4 and TiO₂, respectively. In contrast, Verissimo et al.¹²⁵ synthesized this PA thin film on the inner surface. Continuing this line, some authors have developed TFN membranes with the thin layer on the lumen of a hollow fiber (inner TFN membranes) by interfacial polymerization. Gai et al.¹⁷⁹, for instance, developed an inner TFN membrane combined with Na⁺ quantum dots (NaQCD) using a polyethersulfone (PES) support; Lin et al.¹⁸⁰ synthesized inner TFN membranes combined with dopamine functionalized HKUST-1 for brackish water filtration supported on a PES hollow fiber (0.9 mm ID); Urper-Bayram et al.¹⁸¹ fabricated an inner TFN membrane combined with TiO₂ nanoparticles using a non-commercial multiwalled carbon nanotube blended polysulfone as support to filtrate MgSO₄

and NaCl from water; and Plisko et al.¹⁸² added fulleranol ($C_{60}(OH)_{22-24}$) to an inner polyamide thin film as an antifouling method. Additionally, Ingole et al.^{183,183} and Baig et al.¹⁸⁴ recently combined this new structure of TFC with NH_2 -MIL-125(Ti) and acid activated bentonite the first, and TiO_2 nanoparticles the latter, but this time for gas dehydration. Table 7-1 summarizes the main advantages and drawbacks of the two approaches presented in this paper (outer and inner TFN membranes).

Table 7-1. Main advantages and drawbacks of interfacial polymerization on the outer or inner of a hollow fiber asymmetric support.

	Advantages	Drawbacks
Outer	Similar to flat supports with total access for characterization (e.g. of crystalline nanoparticles in case of TFN membranes). Ease of possible industrial up-scale.	Skin layer unprotected. Creation of dead volumes between fibers in a membrane module in operation.
Inner	Use of microfluidics to save reactants and nanoparticles (in case of TFN membranes) and allow controlled sequencing for posttreatment. Protected skin layer. High control of flow and mass transfer, so the layer can be synthesized with precision.	Difficult access at small inner diameters giving rise to clogging and limiting the use of agglomerating nanoparticles. Difficult access for characterization. High drop-pressure

Following these last studies, we suggest in this work the synthesis of TFN membranes combined with MIL-101(Cr) nanoparticles either on the outer or the inner surface of hollow fibers. This well-known MOF, which already showed interesting effects on flat TFN membranes before,^{11,101,185} has been chosen due to its hydrophilic character, its wide specific surface area and the possibility of synthesis of high crystallinity nanoparticles. The outer and inner TFN-MIL-101(Cr) membranes will be compared to their homologous outer and inner TFC membranes to study the consequences of the creation of the thin film on the outer or inner surface of the hollow fiber support. All membranes synthesized will be characterized by SEM and TEM microscopies, but also by chemical detection techniques such as EDX and STEM or XPS, so that the presence of the MOF nanoparticles will be fully proved.

7.2. MIL-101(Cr) characterization

MIL-101(Cr) seems to be a crystalline single phase solid according to its XRD pattern (see Fig. 7-1A), showing only the peaks already referred in previous literature,^{44,74,82} in agreement with those of the simulated structure. Additionally, the spherical morphology of the nanoparticles observed in the TEM image (see Fig. 7-1B) seems to be similar to those of other references.^{11,102} The size of the MIL-101(Cr) is lower than 100 nm (52 ± 13 nm), so it should allow obtain a selective polyamide layer with good filler-polymer embedding and interaction.

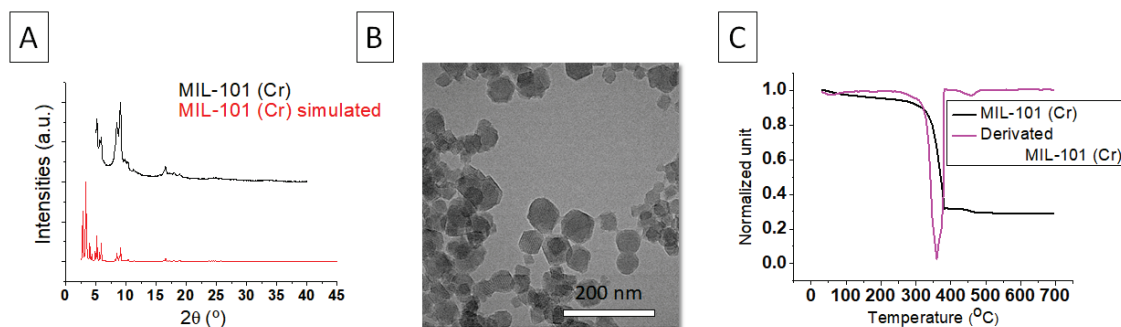


Fig. 7-1. Experimental and simulated (taken from ref. ⁸²) XRD patterns of MIL-101(Cr) (A); TEM image of MIL-101(Cr) (B); and TGA curves of MIL-101(Cr) (C).

The TGA curve shows the total activation of the MIL-101(Cr) due to the lack of mass losses previous to the degradation temperature (see Fig. 7-1C), except for a 7% lost before the degradation temperature, probably due to the well-known hydrophilicity of the structure.¹¹

7.3. Membranes characterization

7.3.1. Hollow fiber support.

The PSf hollow fiber used as support presents morphological differences in superficial pore size and roughness between its outer and inner surfaces. While the outer has pores diameters 950 ± 260 nm wide, the inner shows pores of 2700 ± 1200 nm (see Fig. 7-2A-C and Table 6-1). Similarly, the inner surface is rougher than the outer (1000 ± 660 nm as compared to 270 ± 50 nm of RMS roughness as show Table 6-1), as it can be seen in the 3D models obtained by AFM microscopy of Fig. 7-2D-E.

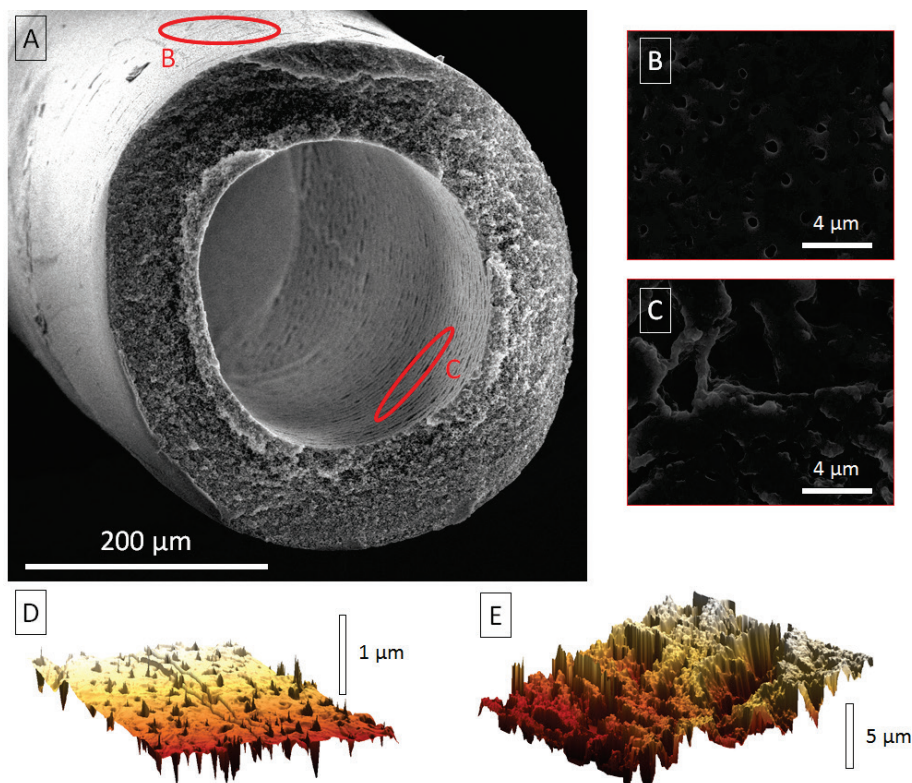


Fig. 7-2. SEM images of hollow fiber (A) and its outer (B) and inner (C) surfaces both of them highlighted in A. Roughness model of 30x30 μm areas of the outer (E) and inner (F) surfaces as obtained from AFM.

7.3.2. Outer TFN-MIL-101(Cr) membrane.

The SEM imaging shows three agglomerates of MIL-101(Cr) (highlighted in red circles, see Fig. 7-3A), surrounded by the typical ring-like shapes, usual features of the polyamide thin film.¹⁰² The EDX mapping evidenced the presence of Cr atoms, heterogeneously distributed following the MOF agglomerates locations (see Fig. 7-3B), although it also showed some disperse red dots in spaces in between, where apparently nanoparticles are not seen with the naked eye. Since the electron beam penetrates several micrometers into the sample, not all atoms detected would necessarily be at the surface, but they could be located at different depths. In fact, the SEM images taken from the cross-section corroborate this hypothesis (see Fig. 7-3C): a 1 μm thick agglomerate, larger than the 100-150 nm thick thin film in the area just upon the outer surface of the PSf support. The corresponding EDX mapping (see Fig. 7-3D), where the red dots represent Cr atoms, confirms that some of those MOFs have actually penetrated into the support porosity.

It could be hypothesized that the Cr atoms detected might be freely available instead of belonging to the actual MIL-101(Cr) structure, similarly to Zn coming from ZIF-8, where Van Goethem et al. found that this MOF would experience a partial degradation when it is exposed to low pH conditions caused by the condensation of HCl during the interfacial polymerization.¹¹⁷ However, MIL-101(Cr) has been demonstrated to be strongly stable under aqueous acidic conditions,¹⁸⁶ so the EDX mapping can be reasonably considered to represent the MIL-101(Cr) distribution on the membrane.

Nevertheless, it is required to prove the presence of MIL-101(Cr) by directly detecting crystalline nanoparticles in the polyamide thin film. Therefore, with that purpose, the PSf support was dissolved during the exposure of the TFN membrane to DMF, so that the thin film was detached and deposited on a TEM grid. Then, using TEM imaging, the MIL-101(Cr) nanoparticles were clearly observed, wrapped in a grey amorphous mass of polyamide (non-soluble in DMF, see Fig. 7-3E). The shapes of the MOF particles were similar in morphology and size to those previously published in other papers about TFN membranes.^{11,102} However, they seem smaller than the observed in SEM, probably because the smaller ones were the ones that dispersed better in the PA film.

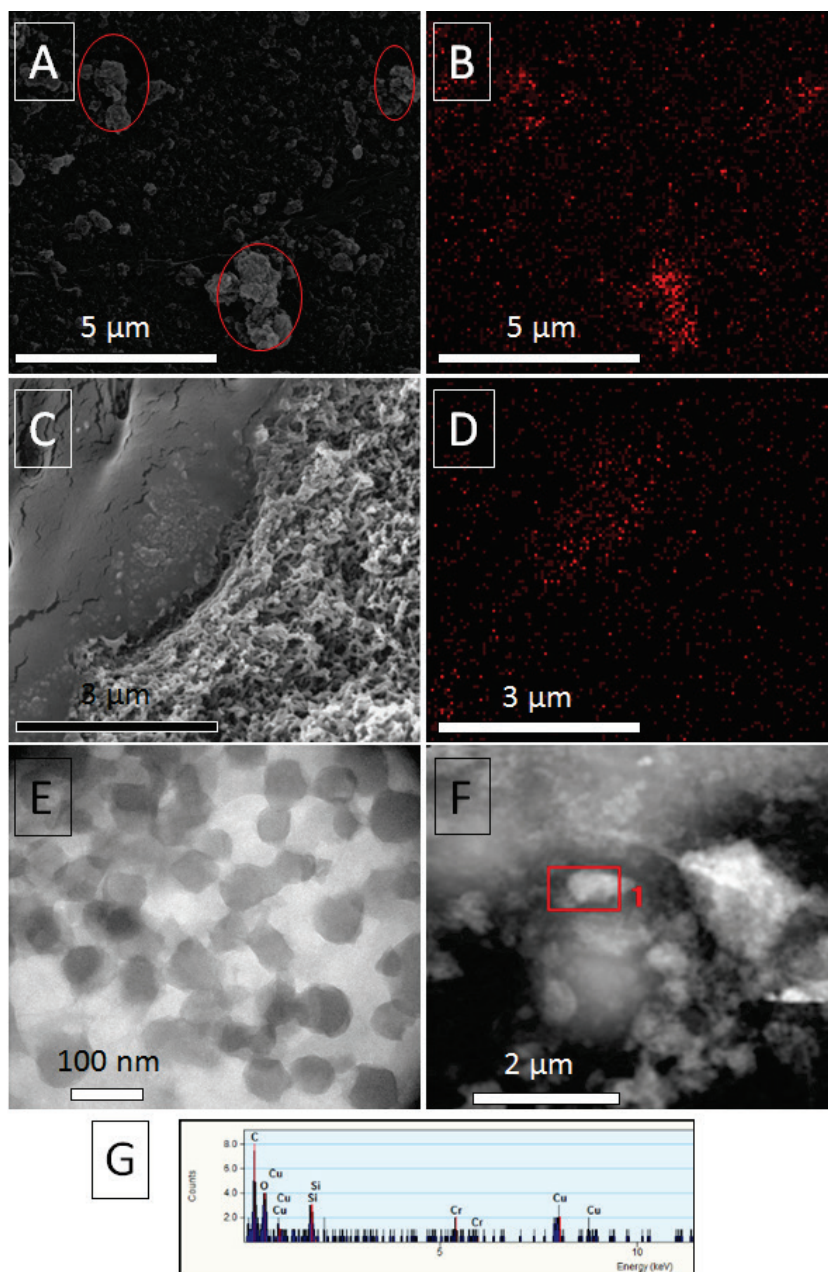


Fig. 7-3. SEM image of the surface of the outer TFN-MIL101(Cr) membrane with the MOF agglomerates highlighted in red (A). EDX mapping image with the Cr atoms in red (B). SEM image of the cross-section area of the outer TFN-MIL101(Cr) membrane (C). EDX mapping image with the Cr atoms in red (D). TEM image of the detached thin film obtained through the dissolution of the PSf support of the outer TFN-MIL-101(Cr) membrane (E). STEM image of the same sample (F). Atoms detected through EDS in the area highlighted in red in the STEM image (G).

STEM imaging did not allow to observe the MIL-101(Cr) nanocrystals (see Fig. 7-3F), although the EDS analysis confirmed the presence of Cr on the outer TFN-MIL101(Cr) membranes (Fig. 7-3G). Whilst the TEM imaging of the detached TFN-MIL101(Cr) thin film showed particles of MIL-101(Cr), in agreement with previous publications,¹⁰¹ the STEM imaging only allowed to see some shiny agglomerates with Cr in them. As the sample seen in STEM was the same as in TEM, there is no reason to think the MIL-101(Cr) particles could have been damaged as they were moved from one microscope to the other. Some of them, indeed, could have been partially degraded because of the electron beam from the microscope, but many others should have remained observable.

7.3.3. Inner TFN-MIL-101(Cr) membrane.

In the SEM images taken on the inner TFN-MIL-101(Cr) membrane, no MIL-101(Cr) agglomerates could be distinguished (Fig. 7-4A). Besides, the EDX analysis did not detected any Cr atoms in the sample. This does not mean there was no MIL-101(Cr), but that the MOF particles were not sufficiently concentrated as to be detected by this technique. As shown above, the typical ring-like structures, commonly found in polyamide thin films of composite membranes, can be clearly observed in Fig. 7-4A.

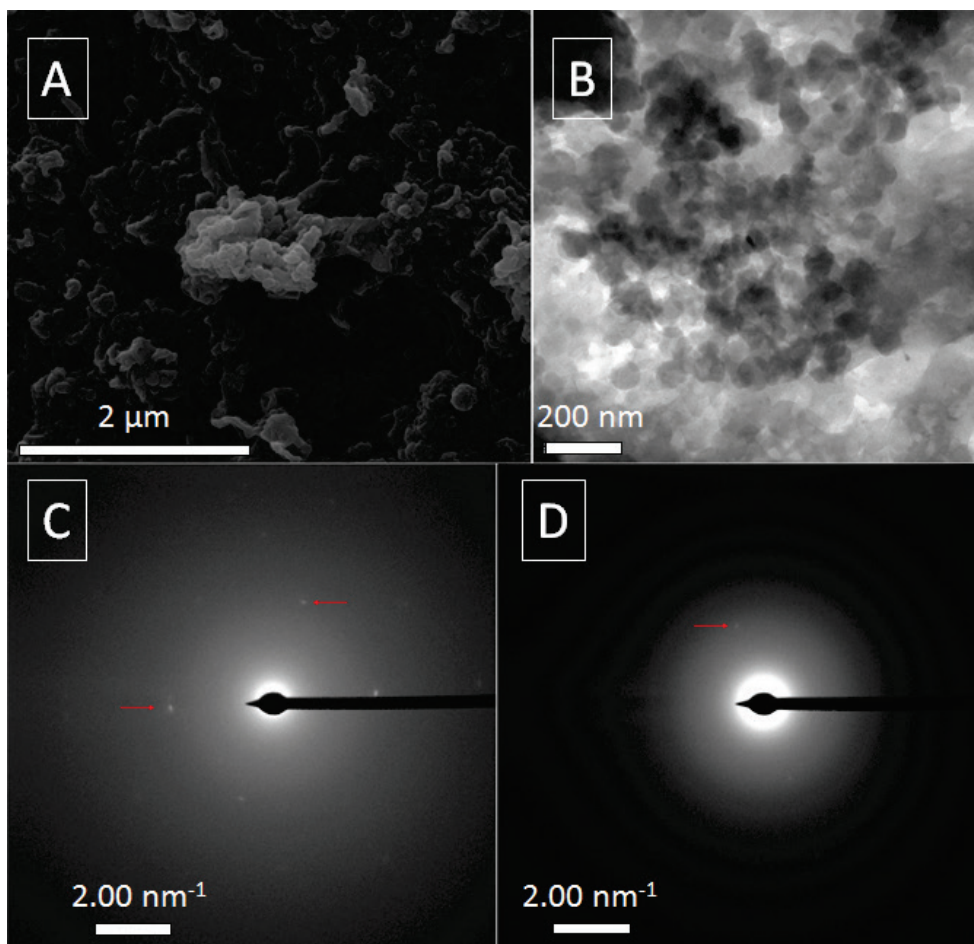


Fig. 7-4. SEM image of the lumen of the inner TFN-MIL-101(Cr) membrane (A). TEM image of the PA thin film with MIL-101 nanoparticles embedded (B) and electron diffraction patterns from the area surrounding the previous image (C, D). Diffraction spots are pointed with red arrows.

In fact, in the detached polyamide thin film, the MIL-101(Cr) nanoparticles can be easily observed (see Fig. 7-4B), because they are the only crystalline structure in the sample. The polyamide is the amorphous grey mass surrounding the particles. Fig. 7-4C-D illustrates the

electron diffraction patterns of the PA and the embedded MOF nanoparticles. The spots correspond to d-spacings of 2.5 Å and 2.7 Å, and 4.1 Å, respectively, which are not directly associated to the MIL-101(Cr) crystal structure, but they can belong to another chromium salt such as the $\text{CrO}(\text{OH})$ or Grimaldiite.¹⁸⁷ As Xia et al.¹⁸⁷ observed, in MIL-101(Cr) with no acid species involved, the Grimaldiite is formed. The appearance of peaks at 20.0° and 37.3° (see Fig. 7-5) that do not belong to the MIL-101(Cr) structure in the XRD pattern of the PA and MIL-101(Cr) composite (Fig. 7-5) confirms the existence of the Grimaldiite. The comparison with the PA and the MIL-101(Cr) powder reveals that the crystal structure of MIL-101(Cr) nanoparticles is maintained after the IP process, even if their diffraction spots were not recorded in the electron diffraction images (likely due to crystal degradation that most MOFs suffer because of their beam sensitive nature) but also that new compounds might have appeared after the formation of the PA-MIL-101(Cr) composite.

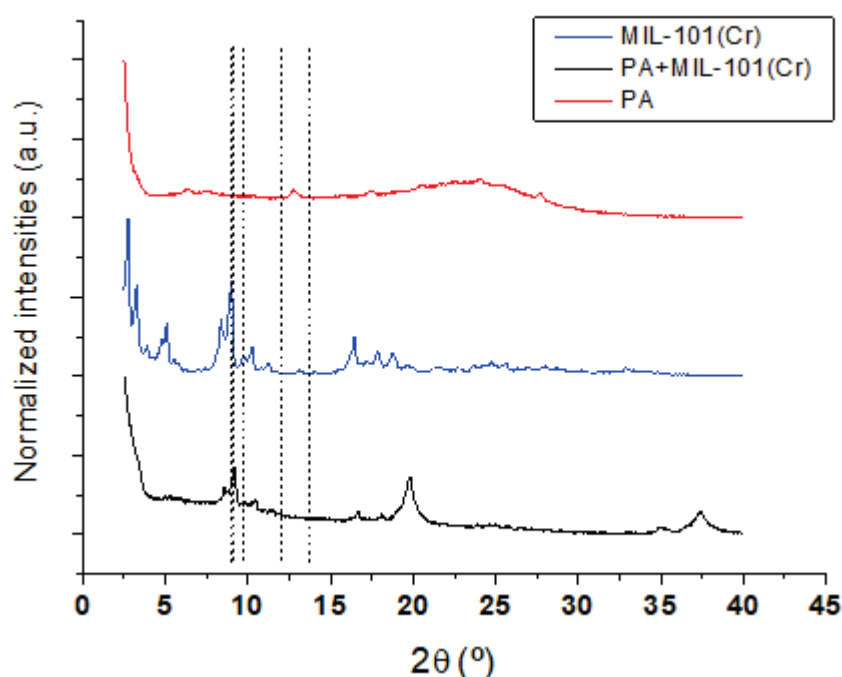


Fig. 7-5. XRD diffractograms of MIL-101(Cr) crystals, the composite polyamide-MIL-101(Cr) and bare polyamide. The asterisks highlight the peaks observed in the composite PA-MIL-101(Cr) diagram that could belong to the referred $\text{CrO}(\text{OH})$ salt.¹⁸⁷

7.4. Nanofiltration tests

As shown in Fig. 7-6 the water permeance values were higher through the inner TFC membrane than through the outer TFC membrane at any test time (2.2 ± 0.2 and $0.13 \pm 0.02 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ at the sixth hour, respectively). On the contrary, there were few differences in the rejection values: after six hours of filtration, the rejection value given by the inner TFC membrane ($91 \pm 4\%$) is slightly higher than the given by the outer TFC ($84 \pm 1\%$). When the MIL-101(Cr) nanoparticles were incorporated into the respective thin films, the difference between inner and outer were maintained favouring the inner configuration membrane: $2.8 \pm 0.2 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ for the inner TFN membrane and $1 \pm 0.7 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ for the outer, after the 6th hour of operation. Rejections, once again, were slightly higher when filtrating with the inner TFN membrane than with the outer (88 ± 3 and $81 \pm 1\%$, respectively).

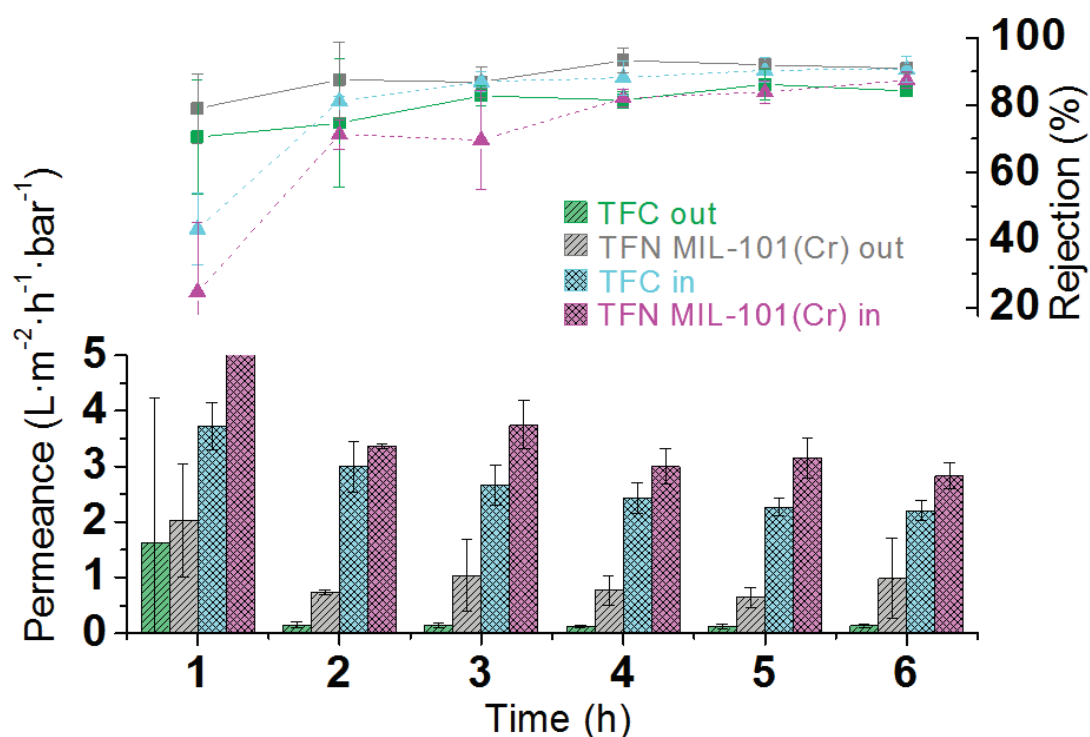


Fig. 7-6. Permeances and rejections of the outer TFC membrane (green), outer TFN-MIL101(Cr) membrane (grey), inner TFC membrane (light blue) and inner TFN-MIL101(Cr) membrane (purple).

According to Sorribas et al. and Echaide-Górriz et al., MIL-101(Cr) enhances the water permeance due to its wide specific surface area of approximately $2600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ and pore size (apertures 1.2-1.6 and cavities of 2.9-3.4 nm) and its hydrophilic character.^{11,102} Nevertheless, in these studies, the TFN-MIL-101(Cr) flat sheet membrane is usually twice as permeable as a TFC flat sheet membrane, while as shown in Fig. 7-6, the inner TFN membrane is only around 1.4 times more permeable than its corresponding TFC membrane. These differences suggest that there is a lower concentration of MOF in the thin layer synthesized on the lumen of the hollow fiber than on the flat membrane fabricated by Sorribas et al. The membrane characterization in general did confirm this hypothesis, since the MIL-101(Cr) was easily detected in the TFN flat sheet membranes and in the outer TFN membranes, but it was scarcely detected in the inner TFN membrane.

The result of the comparison is different when taking in account the outer TFN-MIL-101(Cr) membrane. Although the permeance values obtained were not above $1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, the MOF particle increased the TFC membrane permeance up to 5.5 times. The synthesis process was similar to that applied to the flat membranes: e.g. interfacial polymerization in a bath with no flow as in the case on the inner TFC membrane. This led to a higher amount of MOF in the outer TFN membrane whose permeance was increased in a higher proportion. In this way, as it is seen in Fig. 7-7, the TFN MIL-101(Cr) flat membrane had the best performance in terms of solvent permeance ($3.3 \pm 0.1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$), although the worst in terms of rejection ($81 \pm 7 \%$). However, it is important to mention that these flat membranes suffered a post-treatment that consisted of a DMF bath for 10 min and subsequent filtration with methanol. The support used in this synthesis was different too: polyimide P84®, instead of polysulfone. For this reason, this comparison is not completely representative of the differences between the three ways of synthesizing TFC/TFN membranes (flat and both surfaces of a hollow fiber). However,

it can give an idea of the meaning of a TFC hollow fiber membrane that separates water and a solute of 260 Da at a permeance of $2.8 \pm 0.2 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ and a rejection of 88%, as the inner TFN MIL-101(Cr) does.

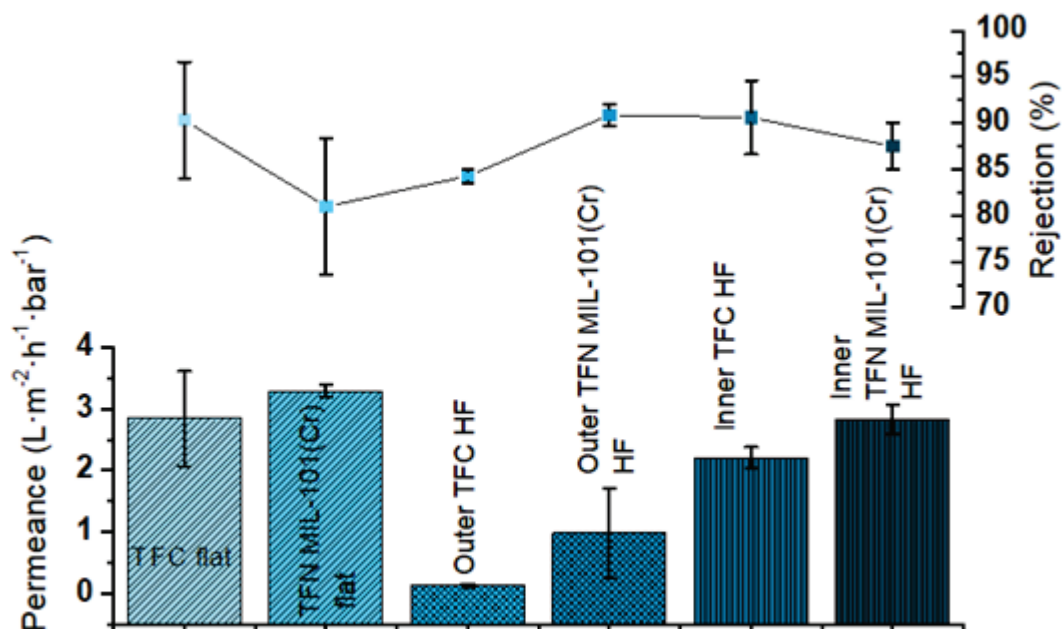


Fig. 7-7. Performance of a TFC flat membrane and TFN MIL-101(Cr) flat membranes (both with methanol as solvent, P84® as support and DMF bath as post-treatment)¹⁰² compared to the performances of the outer TFC and TFN MIL-101(Cr) membranes and inner TFC and TFN MIL-101(Cr) membranes.

Knowing the potential of the polysulfone hollow fiber used as a support for this investigation in terms of $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ ratio ($6900 \text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$), a TFN MIL-101(Cr) membrane with the thin film synthesized on the inner layer would be more productive than the corresponding flat and outer hollow fiber TFN membranes. The first could offer a lower $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ ratio and the second, having the same ratio as the inner TFN membrane, has the second lowest permeance of all membranes considered here (see Fig. 7-7).

7.5. Conclusions

The use of microfluidics allowed the synthesis of TFC and TFN membranes on the inner side of an asymmetric hollow fiber support of polysulfone. Even though the outer TFN membrane combined with MIL-101(Cr) had a thin film with a higher concentration of MIL-101(Cr) than the inner TFN membrane, the water permeation through the latter was significantly higher. This may be due to the fact that the hollow spaces below the inner thin film (the porosity in general) had an important enhancing effect. The inner thin film acted as a barrier that protected the huge superficial pores of the lumen of the AO fouling, and therefore the water could permeate through the enormous cavities finding a very low resistance. In this thin film, the MIL-101(Cr) nanoparticles did also enhance the permeances, compared to the corresponding TFC membrane, but in lower terms. In contrast, the outer surface of the hollow fiber did not allow to synthesize a very permeable thin film, so that the MIL-101(Cr), even with higher concentrations, could not enhance the water permeance strongly enough.

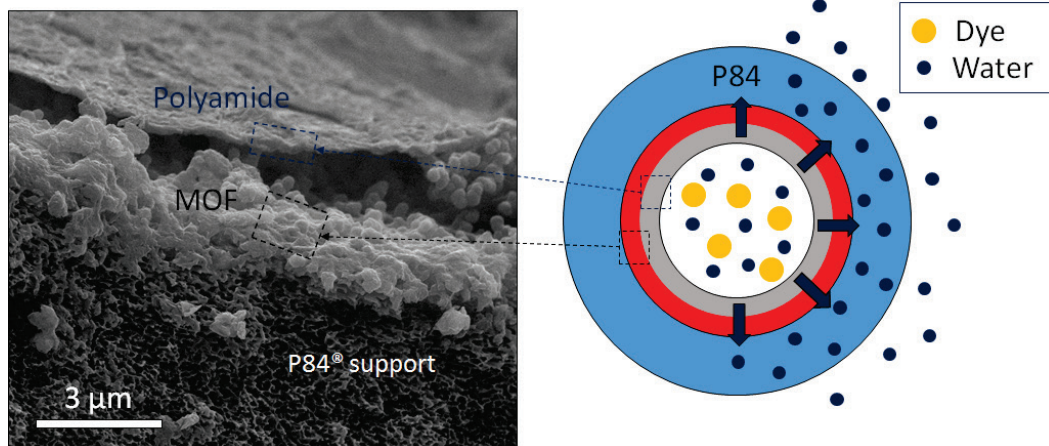
In general terms, the MIL-101(Cr) did enhance the water permeance in both the inner and outer thin films. However, the permeations of both were limited by the morphology of both surfaces of the hollow fiber.

7.6. Acknowledgements

Thanks to:

- Financial support from the Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities and Agencia Estatal de Investigación: MAT2016-77290-R.
- Financial support (MAT2016-77290-R) from Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).
- Aragon Government: T43-17R.
- European Social Fund: T43-17R.
- Government of Aragón for Carlos Echaide Górriz PhD Grant.
- Polymem Membranes Manufacture for the hollow fiber supports.
- Servicio General de Apoyo a la Investigación SAI (Universidad de Zaragoza).
- Laboratorio de Microscopías Avanzadas at the Instituto de Nanociencia de Aragón (LMA-INA) for their instruments and expertise.

8. Polyamide/MOF bilayered thin film composite hollow fiber membranes with tuned MOF thickness for water nanofiltration



Special thanks to Tecalia

Thanks to Separation and Purification Technology, from Elsevier. This chapter is an adaptation of the publication:

Polyamide/MOF Bilayered Thin Film Composite Hollow Fiber Membranes with Tuned MOF Thickness for Water Nanofiltration. C. Echaide-Górriz, J. A. Zapata, M. Etxeberría-Benavides, C. Téllez, J. Coronas. Separation and Purification Technology. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116265>

8. Polyamide/MOF bilayered thin film composite hollow fiber membranes with tuned MOF thickness for water nanofiltration

8.1. Introduction

In this article, we propose a different structure, where a continuous MOF (ZIF-93) layer was synthesized on the lumen side of a hollow fiber and then, coated with polyamide. This means that instead of adding the MOF as dispersed particles into the polyamide thin film to create a composite membrane, a continuous layer of a MOF structure was synthesized and, on the top of it, the polyamide layer was formed. This is a new approach to obtain a nanofiltration membrane that has recently been demonstrated to be very effective in flat membranes ("bilayered PA-MOF membrane")²¹. Besides, the synthesis method was modified to be suitable for the fabrication of hollow fibers (more productive in terms of $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ ratio¹⁷). In the synthesis of the polyamide, a first impregnation with an aqueous solution was carried out. For this reason, a hydrophilic MOF was required. Besides, this MOF should be synthesizable at room temperature and atmospheric pressure. The imidazolate-type MOFs generally meet the second condition, but they usually tend to be rather hydrophobic. However, some of them show a slight hydrophilic character, due to the presence of polar functional groups in the linker. This is the case of ZIF-93, which has an aldehyde group in its structure, thus it meets the two mentioned criteria⁸¹. Additionally, this aldehyde could react to the amine groups from the monomer to form Schiff bases, which may lead to interesting interactions polyamide-ZIF-93¹⁸⁸. Consequently, the ZIF-93, previously synthesized by Cacho-Bailo et al.²⁰ on a P84[®] hollow fiber for gas separation, was the chosen MOF to prepare the bilayered PA-MOF membrane.

This research aims at studying the performance of a continuous ZIF-93 structure as a support to synthesize a bilayered PA-MOF membrane to nanofiltrate an aqueous solution. The membranes synthesized by microfluidics on the inner surface of the hollow fiber adopted the name of bilayered or double layer PA-MOF membranes. The synthesis on the lumen is preferred over the outer surface due to the advantages of microfluidics widely reported in literature, such as the high synthesis control, the use of small reagent volumes and its sequential nature^{14,17,41}. Their full structure will be characterized in this report.

8.2. MOF characterization

Crystalline structure of MOF ZIF-93 (**rho** type) was confirmed by XRD analysis (Fig. 6-1A). No other ZIF phases than the expected can be seen in the XRD pattern and it is in agreement with the simulation pattern¹⁸⁹. According to the TGA analysis (Fig. 8-1B), the thermal stability of the structure reaches around 300 °C, showing mass losses at temperatures of 100 °C and below due to the presence of water molecules when the drying is not properly carried out. The nitrogen adsorption isotherm (Fig. 8-1C) corresponds to the typical microporous structure (type I isotherm), with a hysteresis related to the capillary condensation in spaces between particles¹⁹⁰. The obtained BET specific surface area was $737 \pm 11 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Additionally, it is known from literature that the pore size of ZIF-93 is $3.6 \text{ \AA}$ ¹⁹¹.

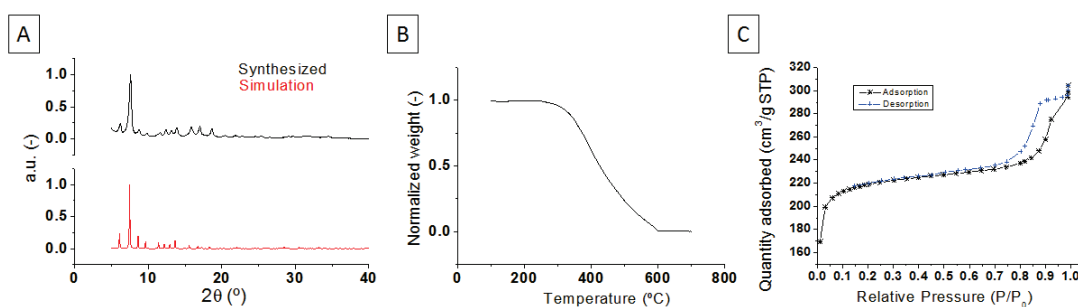


Fig. 8-1. ZIF-93 particles characterization: XRD pattern (simulated pattern obtained from the corresponding CIF files in ref.⁸¹ (A), TGA curve (B), and nitrogen adsorption (at -196 °C) isotherm (C).

8.3. Membrane characterization

To control the thickness of the MOF layer, the concentration of the metal salt in water was reduced from the $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ used by Cacho-Bailo et al.²⁰, to $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Additionally, the synthesis time was modified from 15 to 120 min, studying other duration times such as 30, 80 and 100 min. The SEM images of the cross-sections in the different times is shown in Fig. 8-2A, B, C, D and E. The quantification of the thickness depending on the reaction times are shown in Fig. 8-2F. As the synthesis time decreased, the thickness of the MOF layer also diminished. Moreover, lowering the metal salt concentration and keeping the synthesis time constant produced a reduction in the ZIF-93 layer thickness. Cacho-Bailo et al.²⁰ carried out the synthesis for 80 min, obtaining a layer of $2.6 \pm 0.4 \text{ }\mu\text{m}$, thicker than the $0.96 \pm 0.5 \text{ }\mu\text{m}$ obtained in the current work (see Fig. 8-2F). In principle, the reaction time might have influenced the intergrowth of the MOF crystals and the molecular selectivity could be lower in a MOF layer synthesized for 15 min than for 120 min. However, the goal of the MOF layer is not the solute rejection, but the water permeance enhancement in the final double layer PA-MOF. Therefore, it is the PA which is the actual selective layer in this membrane.

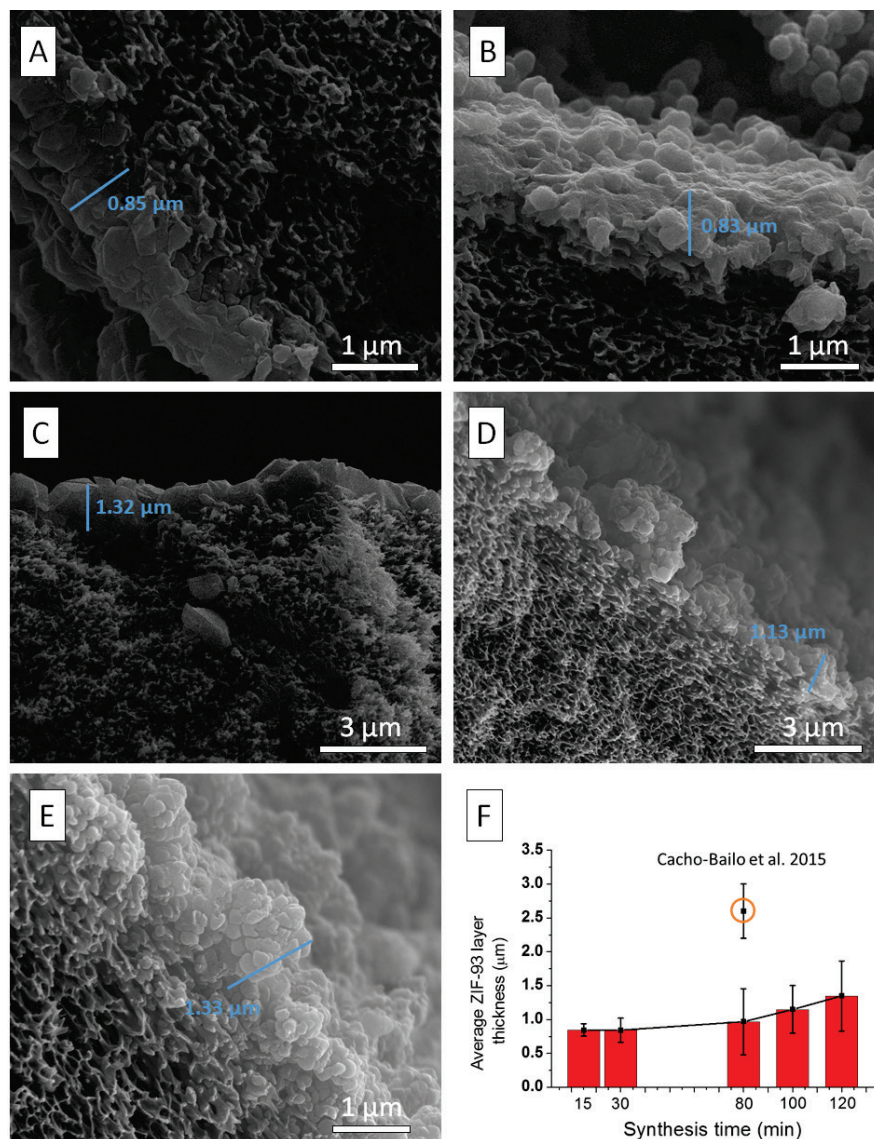


Fig. 8-2. Cross-section of MOF-based hollow fiber membranes with synthesis times of 15 min (A), 30 min (B), 80 min (C), 100 min (D) and 120 min (E). Thicknesses obtained from the SEM images (F). Value of Cacho-Bailo et al. 2015 obtained from ref.²⁰

There are several reports where the ligand/metal molar ratio was modified for the synthesis of a certain MOF, although not many of them are related to ZIF-93. For instance, Jiang et al.¹⁶³ carried out several experiments to observe the effect of the ligand/metal molar ratio in the ZIF-8 morphology, maintaining reaction yields above 90% in all cases. They observed that as the ratio decreased, the particles formed tended to be less crystalline. In this work, we have increased the ratio (from 2:1 to 3:1), but modifying the metal content instead of the ligand content. Consequently, we have also increased the solvent/metal ratio, which might have lowered the reaction yield. As a result, the MOF layer obtained here after 120 min of synthesis time is thinner than the obtained by Cacho-Bailo et al.²⁰ after 80 min. Along with this morphology difference, the ZIF-93 layer we obtained may have some defects, in agreement with the fact that its H_2/CH_4 selectivity was lower than the obtained by Cacho-Bailo et al. at either 35 $^{\circ}\text{C}$ or 180 $^{\circ}\text{C}$ (Fig. 8-3)²⁰. However, the current ZIF-93 membrane resulted to be ten times more H_2 permeable than the obtained by Cacho-Bailo et al.²⁰. The positive effect of temperature in H_2 permeance and H_2/CH_4 selectivity in a MOF-based hollow fiber membrane was previously observed in a study conducted by Hara et al.⁴⁶. Analyzing the performance of a

ZIF-8-based membrane, they evidenced a higher apparent activation energy (E_a) for H_2 permeation than for CH_4 (1.36 and 0.12 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively), and therefore the enhancement of the H_2/CH_4 selectivity as a function of temperature. In that case, the membrane consisted of a continuous layer of ZIF-8 on an alumina support, instead of ZIF-93 supported on a polymeric hollow fiber as fabricated here; but it can be representative of the gas permeance dependence with temperature, due to the structural similarities between both MOFs.

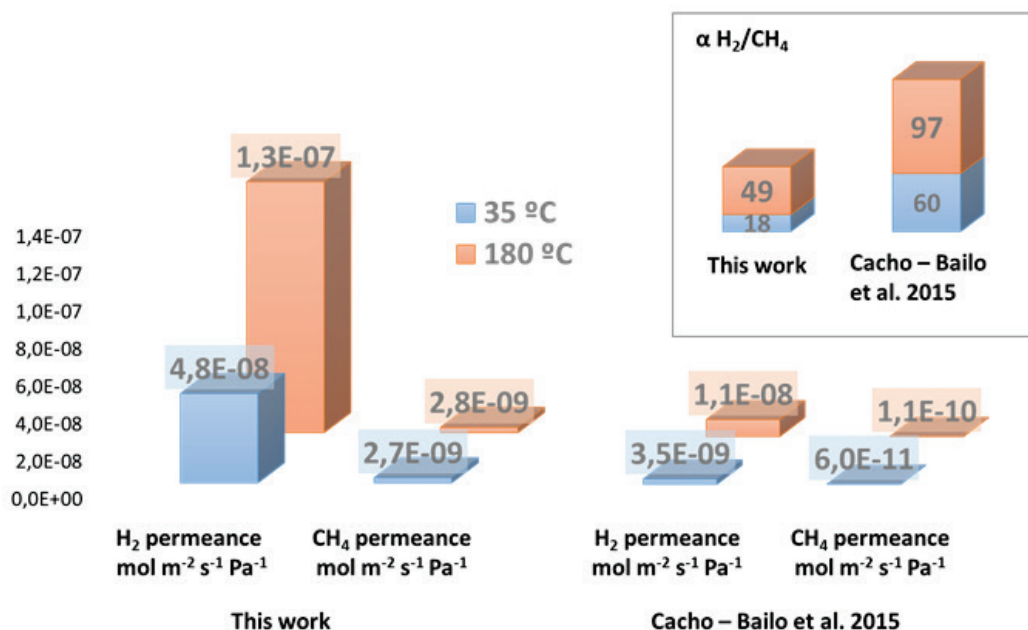


Fig. 8-3. H_2/CH_4 permeation comparison, carried out at 35 and 180 °C, between the ZIF-93-based hollow fiber membrane synthesized here during 120 min and the ZIF-93 based hollow fiber membrane synthesized by Cacho-Bailo et al.²⁰ during 80 min.

At lower synthesis times (15 and 30 min), the effect of time in the MOF layer thickness was apparently negligible. In this way, it would be more efficient to carry out the 15 min synthesis to obtain the double layer PA-MOF membrane (since a lower amount of reactants was needed to obtain the same membrane).

The polyimide P84® support shows a homogeneous morphology formed by pores of around 500 nm all over the inner surface (see Fig. 8-4A). When a TFC membrane is formed, the polyimide surface is fully covered by the PA, as shown in Fig. 8-4B. In fact, due to the sample preparation, the PA layer detached from the support in Fig. 8-4B gives an idea of how both structures contact each other after the synthesis. Besides, the inset in Fig. 8-4B (Fig. 8-4b) allows an estimation of the thin layer thickness of 57 ± 10 nm.

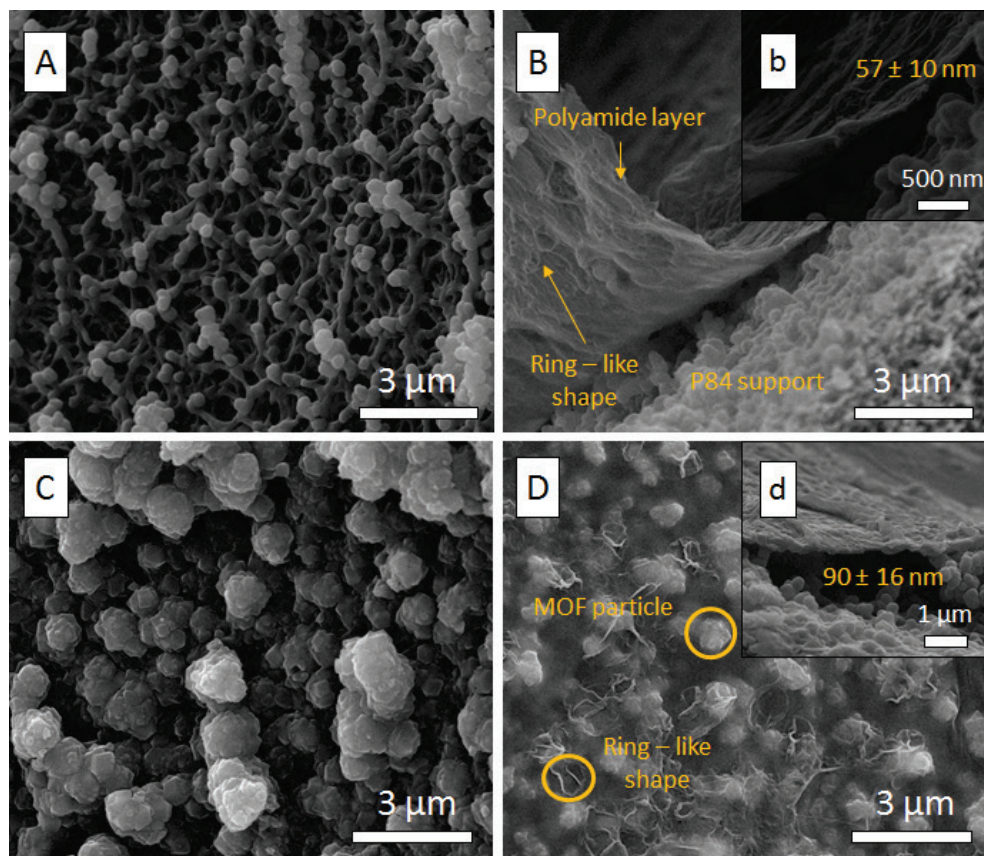


Fig. 8-4. Bare P84[®] hollow fiber support inner surface (A); TFC membrane with the PA thin film synthesized on the lumen side of the polyimide P84[®] support (B) and a view in higher magnification of the thin layer cross-section with its average thickness indicated (b); MOF-based membranes supported on the inner surface of the P84[®] support (C), and double layer PA-MOF membrane supported on the inner surface of the P84[®] support (D), where the same MOF layer observed in C is covered by a continuous PA layer. In the inset, the cross-section is observed and the average PA thin film thickness is indicated (d).

Fig. 8-4C shows a continuous layer of MOF ZIF-93 covering the support. This structure, similar to that previously synthesized by Cacho-Bailo et al.¹⁶ in this type of hollow fiber, covers completely the support surface with a layer of around 1 μm of thickness. As Fig. 8-5A shows, the MOF structure might have crystallized also inside the most superficial pores. The inset of this figure shows that the ZIF-93 grew wrapping the superficial P84[®] polymer fragments. In several previous studies, the MOF layer was synthesized by interfacial synthesis (IMMP, for instance, developed by Brown et al.¹⁵), leading to a continuous layer which barely penetrated inside the porous structure of the support. However, other authors, such as Marti et al.¹⁹² and Cacho-Bailo et al.⁴¹ did not carry out an interfacial synthesis, but they performed a first crystallization inside the porosity, that, as Marti et al.¹⁹² indicated, helped anchor the MOF layer onto the support.

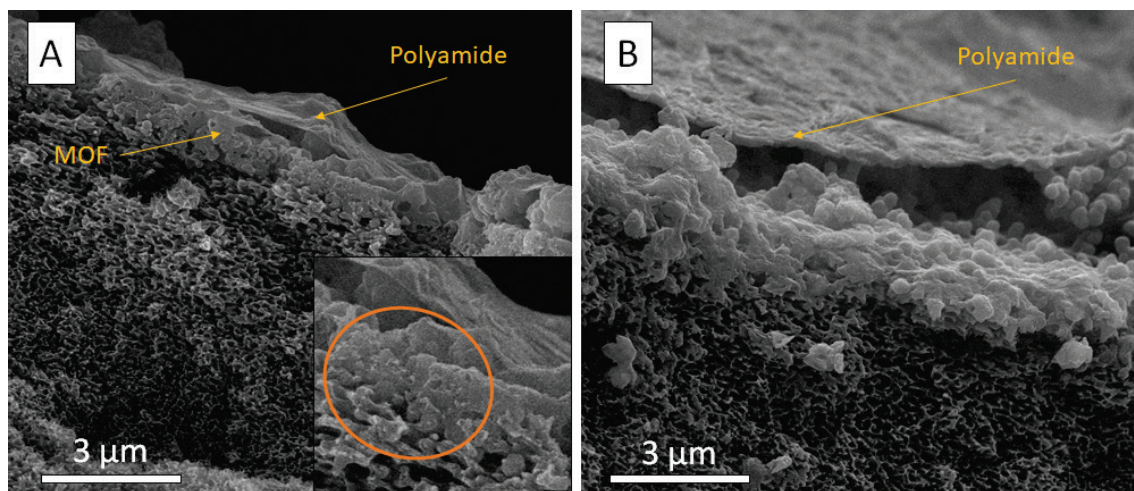


Fig. 8-5. SEM images of the cross section of the MOF layer formed on the P84 substrate (A), with part of the polymer segments wrapped by the MOF (highlighted in orange in the inset). The PA thin film deposited on the continuous MOF layer, leaving a hollow space in between (B).

Finally, Fig. 8-4D shows the combination of the MOF and PA layers. The continuous ZIF-93 layer can be easily observed by naked eye, covered with the ring-like shapes typical of PA skin layers. In previous studies, this film was demonstrated to be around 100 nm thick¹¹. In fact, this PA film seems to be so thin that the MOF particles can be observed through it. As it can be seen in Fig. 8-5B, the PA seems to cover the MOF layer as a blanket, leaving a little empty space in between. The presence of aldehyde groups in the ZIF-93 may give rise to an addition reaction of the amine groups of the PA monomer MPD with the ZIF-93 carbonyls¹⁸⁸. This reaction has been used to functionalize ZIF-93⁵⁵ and other MOFs that have been applied to produce TFN membranes with enhanced ZIF-PA interaction¹⁹³.

Fig. 8-4d offers a view with higher magnification of the PA thin film cross-section. According to the thickness estimation, the PA thin film seems to be slightly thicker when it was synthesized on the MOF layer than directly on the P84® support (90 ± 16 nm compared to 57 ± 10 nm). This does not mean that the first would give more resistance to water transport than the second, since the MOF presence can make the polymeric layer looser by reducing the degree of cross-linking of the polymer^{80,102}.

8.4. Nanofiltration

The bare P84® hollow fiber support gave a permeation of $0.57 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ and a rejection of SY of 75% (see Fig. 8-6). The permeance value was reduced to $0.07 \pm 0.01 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ in the TFC membrane because of the extra transport resistance given by the PA layer, although here the rejection was enhanced from 75% to $88 \pm 2\%$. With the addition of the MOF layer, and therefore forming the bilayered PA-ZIF-93 membrane, the water permeance raised to $0.24 \pm 0.09 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$. The enhancing effect of a composite membrane with the MOF layer below the PA was previously studied by Wang et al.¹⁷⁶ However, in our work, apart from the permeance enhancement, also the solute rejection was increased compared to the TFC membrane ($97.8 \pm 0.1\%$ in contrast to $88 \pm 2\%$).

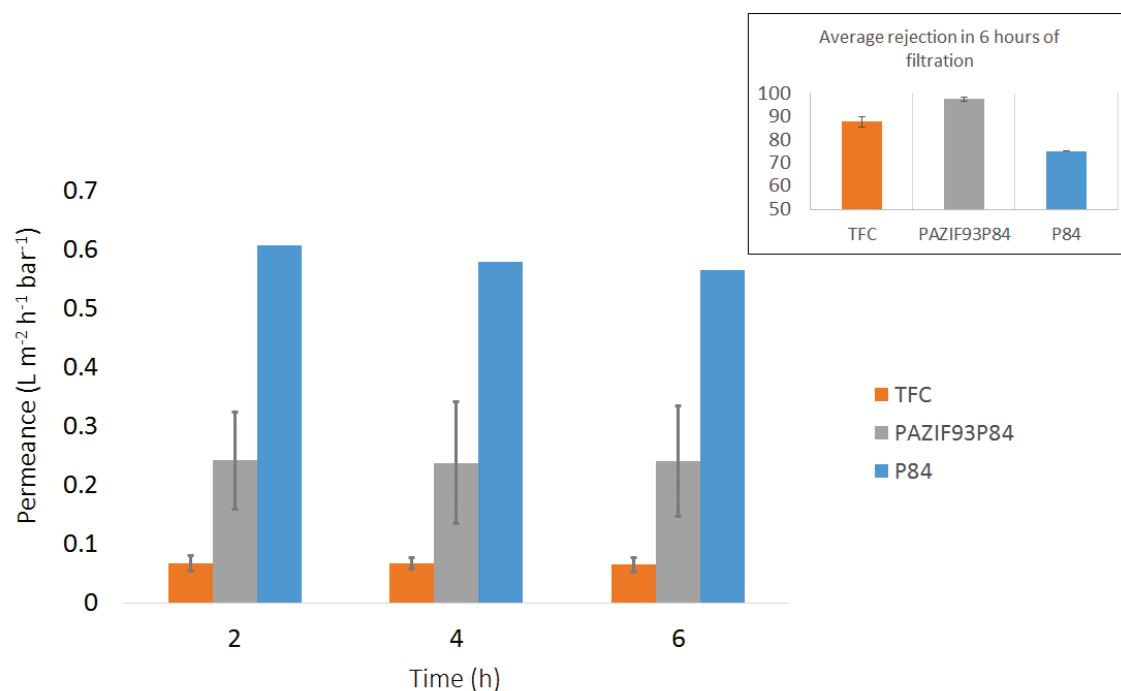


Fig. 8-6. Nanofiltration performances of the TFC membrane (orange), double - layer PA-ZIF-93, with the MOF layer synthesized in 15 min (grey), and bare P84® support (blue) in a SY-water solution filtration (see the ZIF-93-based membrane performance in Fig. 8-7). The main graph shows the permeability of each type of membrane vs the hours of filtration. The graph at the top (inset) shows the average rejection of the solute during the 6 h of the permeability test for each type of membrane.

Besides, Fig. 8-7 compares the performances of the ZIF-93-based membrane (no polyamide on top) and the bilayered PA-ZIF-93 membrane. The bare MOF layer gave rise to lower water permeance but a slightly higher solute rejection (AO in this case). This is explained by the adsorption of AO by ZIF-93. In fact, ZIF-93 powder can adsorb ca. 0.02 mg AO·g⁻¹ after 96 h at room temperature (3 mL of 15 mg·L⁻¹ in contact with 440 mg of MOF with no stirring).

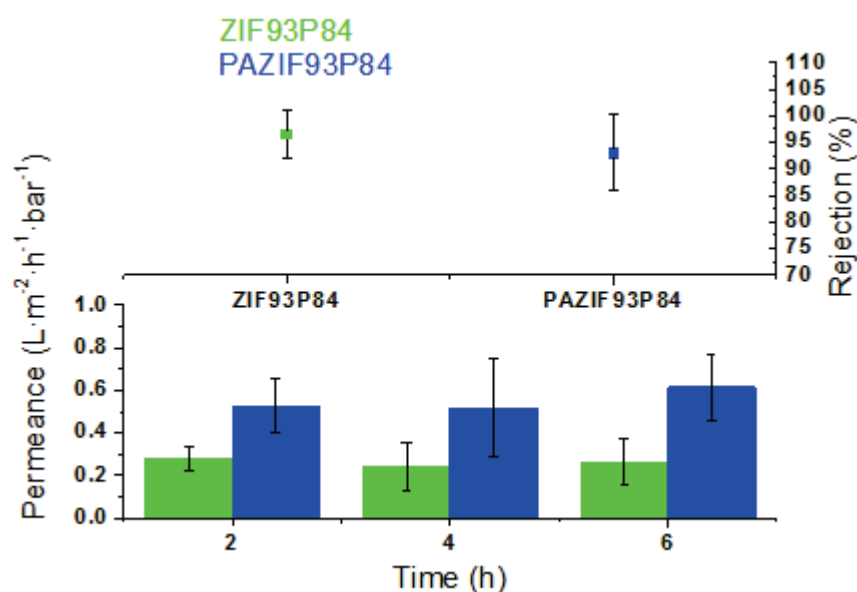


Fig. 8-7. Water permeance through a ZIF-93 based membrane (ZIF93P84, in light green) and through a bilayered PA-ZIF-93 membrane (PAZIF93P84, in blue). AO rejection given by the ZIF93P84 and PAZIF93P84 membrane.

Next, some explanations are given about why the two superposed PA-ZIF-93 layers provoke an enhancement of permeance in the bilayered membrane as compared to a composite membrane with one single thin layer of PA (TFC). The most commonly considered effects deal with the influence of the MOF particles in the PA cross-linking degree^{80,176}, the changes in the hydrophilicity of the most superficial membrane surface^{11,102,176} and the creation of voids in the controlling PA ultrathin layer¹⁰². Moreover, other phenomena, such as the PA layer roughness enhancement due to the presence of MOFs must be considered.

Both the PA cross-linking degree modification by the presence of MOF particles and the hydrophilicity changes in the most superficial layer of the membrane are realistic causes for the enhancement of water permeance. Duan et al. and some other authors previously observed the first phenomenon^{80,102} and Paseta et al.²¹ did observe changes in the hydrophilic character of the polyamide specifically in the case of bilayered PA-ZIF-93 membranes, although they were less intense than when the ZIF-93 particles were embedded in the PA. However, since the continuous MOF layer is placed under the PA film (i.e. with no filler particles distributed in such film), the creation of voids inside the PA could be neglected. Paseta et al.²¹ also observed the influence of the MOF layer below the PA layer in the bilayered membrane roughness (from 15 nm of the PA supported directly on the polymeric substrate to 38 nm of the PA supported on the MOF continuous layer), which would turn into a water permeance enhancement. When it comes to the increase in SY rejection, though, the most intuitive reason might be related to the fact that two potentially selective layers are added in series: the PA film is already demonstrated to be selective to this solute¹⁰² and the ZIF-93 is known to have micropores of 0.36 nm¹⁷ and hydrophilic character as compared to other MOFs.

Duan et al.⁸⁰ observed that the presence of ZIF-8 in a TFN membrane enhanced the permeance of water through TFN membranes by reducing the PA cross-linking degree during the polymerization. They evidenced this phenomenon when comparing the C/N and O/N element ratios of TFC and TFN membranes with different ZIF-8 amounts. According to them, the presence of the ZIF-8 nanoparticles would decrease the diffusion of MPD molecules to the surface by restricting their pathways, reducing their concentration at the interface, and, therefore, the PA formation rate and the cross-linking degree.

Wang et al.¹⁷⁶ mentioned the same cross-linking reduction as Duan et al.⁸⁰, but this time in a layer-by-layer (LBL) fabrication of PA-ZIF-8 membranes. Here, the reason for this reduction was that the hydrophobic ZIF-8 layer hindered the MPD to diffuse and react with the TMC. The authors also observed by FTIR that the ZIF-8 ligand could have reacted with the acyl chloride groups of the TMC molecules, competing with the TMC-MPD reaction, and therefore reducing the cross-linking degree. Besides, Wang et al.¹⁷⁶ mentioned that the chemical interactions between the ZIF-8 and the PA monomers would leave unreacted carboxylic groups that would increase the contact angle of the PA-ZIF-8 membrane compared to that with only ZIF-8.

In contrast to these evidences, XPS quantification of C, N and O elements shows slightly lower C/N and O/N ratios in the PA layer of the bilayered membrane than in the TFC (see Table 8-1). This suggests a higher cross-linking degree of the PA layer synthesized on the MOF layer as compared to the PA layer synthesized on the support itself. The reason may be related to the aldehyde group of ZIF-93, which might increase the retention of the amine solution because of its interaction with water. In fact, the increase of amine solution taken into the ZIF-93 pores (as well as the aldehyde-amine groups reaction above mentioned) could reduce the competitiveness of the ZIF-93 ligand with the TMC during the polymerization, as stated by Wang et al.¹⁷⁶. Besides, knowing that the MOF structure is not embedded into the PA layer

itself, the cross-linking reduction phenomenon mentioned by Duan et al. should not take place⁸⁰. All in all, this enhancement of the cross-linking degree would explain the increase in SY rejection when the MOF is part of the membrane structure, but it does not explain the permeance increase.

In this sense, Van Goethem et al.¹¹⁷ investigated the effect of MOF particles in TFN membranes with ZIF-8 evidencing some interesting phenomena. As they discussed, HCl is produced during the polymerization. Imidazolate-type MOFs are relatively sensitive to acids and bases and the pH in the interface boundaries could be low enough to degrade part of the MOF external structures. Consequently, some Zn^{2+} would have been released. As they observed, these zinc ions seem to enhance the TMC-MPD reaction, so the cross-linking degree would increase as well, instead of decrease. However, the effect of Zn^{2+} , according to Van Goethem et al., is a water permeation enhancement, in spite of the increase of the cross-linking degree¹¹⁷. This is interesting, since Table 8-1 shows a similar phenomenon. When adding a ZIF-93, with Zn atoms in its structure, the cross-linking degree increased, and so did the water permeation (Fig. 8-6). Consequently, as they said, the most probable consequence of adding zinc ions might be a decrease of the PA thin film thickness, which would reduce the water diffusion resistance and increase the water permeance¹¹⁷. However, this is not in agreement with our thickness measurements, since as shown in Figs. 4B and 4D, the PA thickness is higher when made on the ZIF-93 than when made directly on the polyimide support was placed below: 90 ± 16 nm versus 57 ± 10 nm. In addition, the actual values could be lower than these due to the fact than SEM and TEM produced greater thickness measurements compared to other techniques such as atomic-force microscopy, Rutherford backscattering spectrometry, quartz crystal microbalance, profilometry and ellipsometry¹¹⁸.

Table 8-1. C/N and O/N ratios obtained through the quantification of C, N and O elements in XPS of the surface of the bilayered membrane PA-ZIF-93 and the TFC membrane. The surfaces considered were of $110 \times 110 \mu\text{m}^2$.

Membrane	C/N	O/N
PA-ZIF-93-P84	6.2 ± 0.6	1.2 ± 0.1
TFC	6.9 ± 0.7	1.3 ± 0.1

Summing up, the ZIF-93 role seems not to be the same as that of ZIF-8 in previous publications^{80,176}. In fact, it caused an opposite effect (increase of cross-linking degree in the PA layer, due to the release of Zn^{2+}), probably due to the chemical differences between both MOFs (aldehyde group in ligand of ZIF-93). Moreover, the ZIF-93 might have also contributed to an increase in the hydrophilicity of the PA-ZIF-93 membrane at the same time as an enhancement of the sieving power of the bilayered membrane.

8.5. Conclusions

According to the characterization, the PA-ZIF-93 bilayered membrane seems to be successfully synthesized with good PA-MOF interaction enhanced by a possible amine (from interfacial polymerization monomer)-carbonyl (from ligand aldehyde) addition reaction. The experimental conditions (particularly the time, reduced from 80 to 15 min, for the crystallization of ZIF-93) were tuned to produce a continuous layer of MOF with higher permeance than in previous reports. In consequence, the nanofiltration experiments showed that this new structure enhanced both the water permeance and dye rejection compared to

the TFC membrane and the bare support, in the following order for permeance and rejection, respectively: bare support > ZIF-93-based membrane > PA-ZIF-93 > TFC and PA-ZIF-93 > ZIF-93-based membrane (with an adsorption effect of AO on the ZIF-93) > TFC > bare support. Although a polyamide cross-linking reduction seems to be usual in the synthesis of composite membranes combined with MOFs, the PA-ZIF-93 apparently has not experienced it. In fact, the presence of MOF ZIF-93 contributed to the increase of solute rejection, in combination with an increase of the sieving power of the bilayered membrane with two highly selective materials (the hydrophilic ZIF with pores of ca. 0.36 nm and the PA able to act as reverse osmosis material). In parallel, zinc ions released from a slight degradation of the MOF structure during the interfacial polymerization might have increased the water permeation, even though the cross-linking degree increased. These positive effects are remarkable, since the rejection usually diminishes a little in TFN membranes when certain nanoparticles are added in relatively high concentrations to the polyamide synthesis.

8.6. Acknowledgements

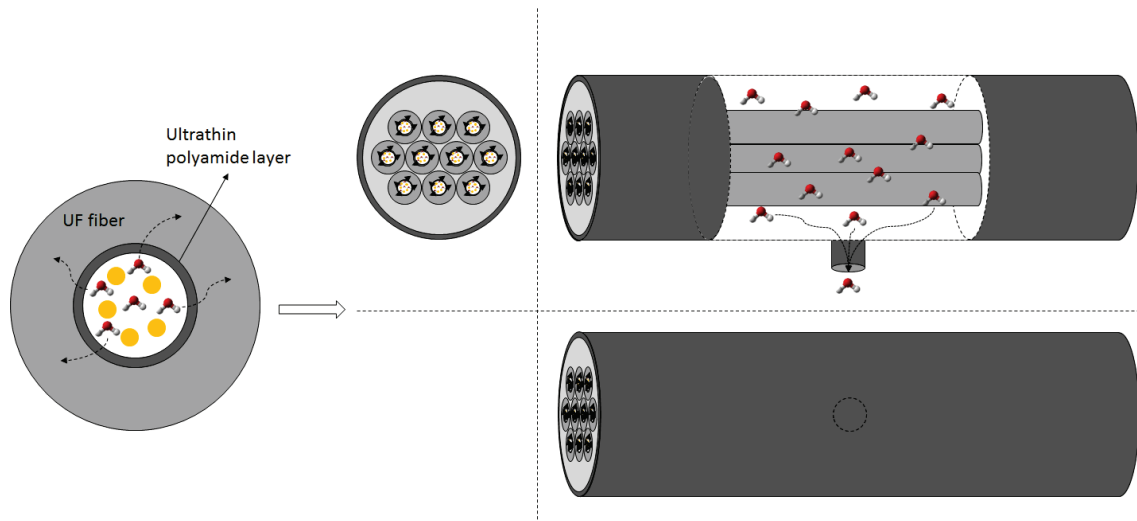
Thanks to:

- Financial support from the Spanish MINECO and Agencia Estatal de Investigación: MAT2016-77290-R.
- Financial support (MAT2016-77290-R) from Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).
- Aragon Government: T43-17R.
- European Social Fund: T43-17R.
- Government of Aragón for Carlos's PhD Grant.
- Tecnalia Research Centre for the hollow fiber supports.
- Servicio General de Apoyo a la Investigación SAI (Universidad de Zaragoza).
- Laboratorio de Microscopías Avanzadas at the Instituto de Nanociencia de Aragón (LMA-INA) for their instruments and expertise.

Thanks to Separation and Purification Technology, from Elsevier. This chapter is an adaptation of the publication:

Polyamide/MOF Bilayered Thin Film Composite Hollow Fiber Membranes with Tuned MOF Thickness for Water Nanofiltration. C. Echaide-Górriz, J. A. Zapata, M. Etxeberria-Benavides, C. Téllez, J. Coronas. *Separation and Purification Technology*. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116265>

9. Scale-up of the synthesis of a TFC membrane on a commercial polysulfone hollow fiber (research stay)



Special thanks to Polymem Membrane Manufacturer

9. Scale-up of the synthesis of a TFC membrane on a commercial polysulfone hollow fiber (research stay)

9.1. Nanofiltration tests

Regardless of the synthesis method used to synthesize the membrane modules, the permeance and rejection values fell in very wide ranges of between 0.9 and 52.3 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹ of the first and between 1.3% and 65.7% of the second (see Table 9-1), respectively. This is because all methods have issues that lead to defective membrane modules that would show irreproducible nanofiltration results, even though some methods have fewer issues than the others (see Table 3-5 of epigraph 3.7.2).

Table 9-1. Permeance and rejection values obtained from membrane modules fabricated following the methods mentioned at the first column.

	Permeance (L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹)	Rejection (%)	Code
Pump with shell	6.1	65.7	M13
	51	1.3	M14
	2.2	12.7	M15
	2.5	43.6	M18
Pump without shell	19.7	4.6	Mx1
	12.2	7.4	Mx2
Vacuum with shell	16.4	6.6	Mv1
	52.3	4.6	Mv2
	14.6	10.6	Mv3
Vacuum without shell	9.9	4.9	Mv4
	34	3.7	Mv5
Synthesis every fiber one by one with syringe	2.0	24.2	M30
	0.9	38.2	M31

Carrying out the synthesis of the modules using the methods “Pump without shell”, “Vacuum with shell” and “Vacuum without shell” seemed to be ineffective. No module membrane was selective to CaCl₂, and, in fact, the permeances obtained in all cases are so high that they are usually related to defective TFC membranes. In the previous chapters of this report it was seen how a selective TFC membrane rarely shows permeances above 6-7 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹ (see Table 6-3 in Chapter 6).^{101,102}

In contrast, the “Pump with shell” method allowed to obtain two membrane modules with acceptable rejections of 65.7% and 43.6%, which corresponded to permeances of 6.1 and 2.5 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹, respectively (see M13 and M18 in Table 9-1). These permeance values are commonly found in literature, although the rejection values are lower than expected, since commercial nanofiltration membrane modules, for example, usually have MWCO close to the molecular weight of salts such as MgSO₄ or even NaCl (see Table 9-2 below). As shown in that table, as the MWCO increases the permeance increases too, since the polyamide thin film has a low density, frequently related to a low degree of cross-linking. At the same time, as the MWCO decreases, the permeance decreases too, due to a high cross-linking degree, related to a high thin film density.

Table 9-2. Permeation and rejection values from commercial nanofiltration TFC membranes.

Membrane	Manufacturer	Ref.	Year	Type	Permeance ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)	Rejection (%)	Solute Rejected
Filmtec TM BW30	Dow	¹⁹⁴	2018	RO	3.8	96.8	NaCl
Filmtec TM SW30HR	Dow	¹⁹⁵	2018	RO	0.92	99.3	NaCl
SWC4 +	Dow	¹⁹⁶	2018	RO	1.4	99.8	NaCl
N30F	Nitto-Denko	¹⁹⁷	2006	NF	3.8	90	PEG 650
NTR7450	Nadir	¹⁹⁷	2006	NF	5.7	90	PEG 310
NFPES10	Nadir	¹⁹⁷	2006	NF	15.4	90	PEG 1200
HL2540FM	Dow	¹⁹⁸	2019	NF	6.6	98	MgSO ₄
-	Polymem (Synder)	¹⁹⁹	2019	NF	-	99.5	MgSO ₄

There can be exceptions, though, since SWC4+ membrane from Dow shows a rejection of 99.8% and a permeance value of $1.4 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, higher than the $0.92 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ shown by the FilmtecTM SW30HR from Dow, which can reject a 99.3% of NaCl (Table 9-2). As seen in Table 9-1, this is the case of modules M13 and M18, M13 showing a higher CaCl₂ rejection than M18, even though the first allowed a higher water permeance than the latter. This unexpected result can be explained by a combination of factors such as a slightly higher hydrophilic character and a higher cross-linking degree of the M13 membrane module, compared to a less intense hydrophilic character and maybe a thicker thin film of the M18 membrane module.

The permeance value of $6.1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ is significantly higher than those corresponding to typical commercial membranes, but it might be an exception in the module performances of Table 9-1 because modules M30 and M31 obtained from method of “Synthesis every fiber one by one with syringe” are much closer to M18 performance. In fact, M30 and M31 exhibit water permeations of 2.0 and $0.9 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, respectively, compared to $2.5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ for M18, and 24.2 and 38.2% CaCl₂ rejections for M30 and M31, respectively, compared to 43.6% for M18. This second method is more reliable than “Pump with shell” because it allows to have a better control of the polymerization in every single hollow fiber of the module.

9.2. Modules characterization

Fig. 9-1 shows the SEM images of the inner surfaces of three TFC hollow fiber membranes taken from modules M13, M30 and M31. All these three images show what seems to be a very homogeneously distributed polyamide thin film on the lumen of the hollow fiber used as support. This leads to consider if rather than defects, usually created by a defective support or issues in the synthesis method, what provokes the low CaCl₂ rejection values in the M13, M30 and M31 modules (see Table 9-1) may be related to a loose of the polyamide thin film.

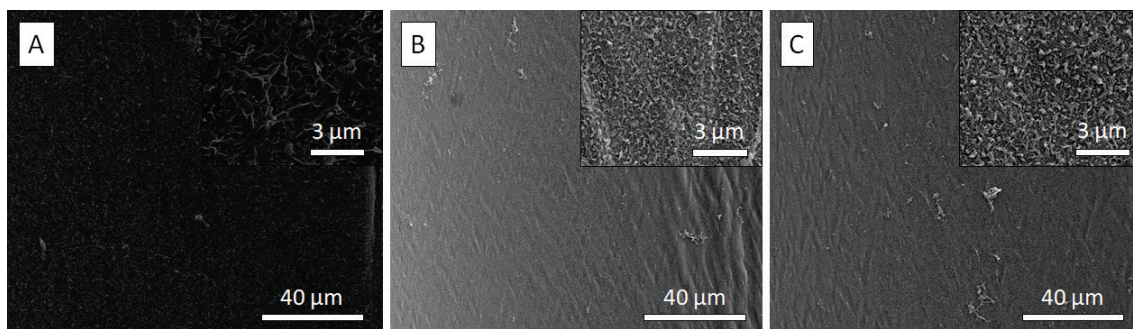


Fig. 9-1. SEM images of lumen surfaces of TFC membranes from modules M13 (A), M30 (B) and M31 (C) and their respective insets showing the same surface but at higher magnifications.

It is fair to mention, though, that probably the performance values shown in Table 9-1 were not taken at the same process conditions as those applied to the commercial membranes. The performances of the latter seem likely to have been measured at a stationary regime, after some hours of filtration, when the permeance and rejection values are constant with time. Upon reaching steady state, the membranes would have already experienced phenomena such as compression effects and fouling, which are related to increases in rejection values and reductions of permeances. On the contrary, the performance of the modules fabricated here was measured after less than 5 minutes of filtration, thus permeance and rejection values were obtained at a transitory regime, where no compression effects and fouling phenomena occurred. These differences were already observed in the Fig. 6-4 of Chapter 6 of this report, where it was shown how at the first hour the rejections given by the membranes were clearly below 80%, but after the sixth hour they raised to almost 90%, or even higher.

9.3. Conclusions

Even though the results obtained did not confirm that the methods proposed are reproducible and they do not allow to fabricate a TFC membrane suitable for divalent ion separation, the experiments showed that this type of membrane fabrication is plausible. Some of the TFC membranes could retentate part of the CaCl_2 contained in the feed solution (between 25 and 40%).

The SEM imaging proved that these low rejections could not be related to a defective layer with huge voids or with uncovered areas on the support, but with low cross-linked polyamide, non-selective to salt ions. Finally, it is summarized that the most effective methods were those provided with a pump at the entrance of the membrane module, instead of using a vacuuming device at the exit of it.

9.4. Acknowledgements

Thanks to:

- Polymem Membranes Manufacture for hosting Carlos' research stay and financial and material support.
- Government of Aragón for Carlos's PhD Grant.
- Erasmus + Grant from Campus Iberus.
- Laboratorio de Microscopías Avanzadas at the Instituto de Nanociencia de Aragón (LMA-INA) for their instruments and expertise.

10. Summary and conclusions

10. Summary and conclusions

10.1. Summary

The interest of the scientific community in membranes have continuously increased in the last decades, because these allow to filtrate aqueous solutions, for depuration and purification purposes, and recover industrially used organic solvents through an energy efficient method. The reverse osmosis, worldwide known as the most efficient method for desalination of sea and brackish waters, has allowed to reduce the cost to obtain drinking water in dry areas of the world. Nanofiltration, additionally, has allowed to optimize filtration processes that were slow and expensive before. However, the technology of membranes still has many drawbacks that could be solved by developing new and more versatile materials, stable in a wider range of organic solvents and that would allow to build membranes that are more permeable.

This thesis aims at looking into new composite materials for their application as membranes in the separation of organic solutes (200 – 1000 Da) and salts (with divalent ions, which are salts with molecular weights above the 50 Da) from aqueous or organic solvents (mainly methanol). These materials are synthesized as a thin layer (50-150 nm thick) on another membrane, very permeable and without effective rejection capability, which would act as a support. This whole structure is the so-called thin film composite membrane (TFC). If there are nanoparticles (< 100 nm) embedded into the thin film, the membrane is then called thin film nanocomposite (TFN) membrane.

The materials combined with the polymeric thin film are porous metal-organic nanoparticles that were labelled as metal-organic frameworks (MOFs). These are crystalline porous structures that consist of metal ions or clusters linked to organic ligands. The MOFs are known for their great variety of pore sizes, their wide specific surface, their inorganic-organic character (very interesting in terms of nanoparticle-polymer interactions) and for the tuneable and controllable character of their structure and their properties. When it comes to the application of MOFs in TFN membranes, these are especially interesting due to their organic moieties, their hydrophobic/hydrophilic character and their wide specific surface area.

The main goal of this thesis is to optimize the separation process mentioned, called nanofiltration, through two methods. The first consists in the modification of the thin film material the TFC or TFN membrane is made of. This material is mainly an aromatic polyamide with a high cross-linking degree that has a potentially high rejection of the solutes of interest and a high chemical stability against the most common organic solvents from the industry (alcohols, dimethylformamide, tetrahydrofuran and more). This polyamide is combined with different MOFs, obtaining different surface roughness, hydrophilic/hydrophobic character or different cross-linking degree. This layer is synthesized by interfacial polymerization (IP). The second method consists in carrying out the thin film fabrication on either a flat or hollow fiber support. Since the membrane surface available for filtration is critical to obtain productive membrane modules, it is necessary to synthesize the thin film (combined with MOFs) in hollow fibers of low inner and outer diameters that would enhance the $m^2 \cdot m^{-3}$ ratio. That is, on supports that would allow to achieve more effective area of separation per module volume that contains the membranes.

This PhD thesis consists of six different studies (each of them is a chapter). The first two aim at exploring the modification of TFC flat membranes with MOF particles never used before. In the first study, the thin film, combined with MIL-68(Al), MIL-101(Cr) or ZIF-11, was synthesized on

a flat support made of polyimide P84®. The performances of the membranes obtained were measured by filtrating a solution of a dye (sunset yellow, 452 Da) in methanol. Besides, different parameters involved in the synthesis of TFC/TFN membranes were changed: the concentration of one of the monomers used in the polymerization and the reaction time and the chemical post-treatment applied to the TFC/TFN membrane. The combination of these modifications (the two mentioned, plus the MOF addition) were used to obtain TFN membranes that would be used to filtrate different solvents, such as tetrahydrofuran, acetone or water, and different solutes, such as rose bengal (1017 Da) and acridine orange (265 Da). This allowed to observe effects such as the fouling phenomena and the membrane-solvent interaction, which was quantified with the Hansen solubility parameters (HSP). Apart from the membrane performance, several characterization techniques were included. Electronic microscopies (SEM and TEM), XPS, contact angle and FTIR, were used for membrane characterization and others such as SEM, TEM, XRD, FTIR, TGA and nitrogen adsorption were used for the characterization of MOF particles. As a result, the TFN-ZIF-11 obtained improved the performance of the TFN-MIL-101(Cr) previously published. Additionally, some MOF properties, different from their hydrophobic/hydrophilic character or their porosity, such as their ability to change the polymer cross-linking degree or to produce MOF agglomerates, proved to have a positive effect in the membrane performance. Finally, it was observed that some interactions, such as the membrane-solvent and the membrane-solute, could positively or negatively influence the solvent permeation.

In the second study, both MIL-101(Cr) and ZIF-11 were combined with the polyamide thin film to achieve a TFN membrane with a synergistic combination of MOFs. The feed solutions used for the nanofiltration experiments were acridine orange and sunset yellow in methanol. Again, the membranes obtained and the MOFs used were characterized with the same techniques as in the first study, although this time, the TEM microscopy, STEM and EDS were also used to analyse the detached thin film with both MOFs combined embedded. The HSP were also useful in this study to gather information about membranes fouling. Finally, the influence of the temperature in the performance of TFN membranes was also studied, obtaining interesting results related to irreversible changes in the membrane structure after a heating cycle (room temperature to 55 °C and room temperature again). As a conclusion, a ZIF-11 and MIL-101(Cr) synergy, given by the hydrophobicity of the first and high porosity and hydrophilicity of the second, was useful to obtain a versatile membrane that gave rise to intermediate or even better methanol permeations and solute rejections than the TFN membranes separately combined with ZIF-11 and MIL-101(Cr) alone.

The next two studies (third and fourth) focuses on the synthesis of the polyamide thin films on the two surfaces (inner and outer) of a polysulfone hollow fiber. As the polysulfone is not stable in many organic solvents, only the nanofiltration of aqueous solutions was considered. The hollow fiber membrane used as support had inner and outer diameters of 250 and 380 µm, respectively. These membranes usually have superficial pores with diameters under 100 nm and surface roughness values of around 60 nm. The main novelty of these studies was that both the outer and inner surfaces of the used commercial hollow fiber had pore diameters and surface roughness values much larger than the 100 nm and 60 nm above mentioned.

In the third study, the polyamide thin film was synthesized on either the outer or inner surface of the hollow fiber. Their performances were analyzed using a feed solution of acridine orange in water. The results obtained were combined with characterization techniques, such as SEM and AFM of both surfaces. Then, it was possible to observe the influence in the nanofiltration

and in the thin layer creation of the superficial pore sizes and roughness of the two sides of the fiber support. Besides, two lamellas of both outer and inner TFC membranes were prepared by microtomy and analyzed by TEM imaging. This last technique allowed to observe the morphology and thickness of both thin films.

In the fourth study, the membrane used as support was the same as in the third and, once again, the thin film was synthesized on either the outer or inner surface of it. However, the novelty here consists in the fact that some MIL-101(Cr) nanoparticles were added into the polyamide film to obtain TFN membranes. To measure the membrane performance, a solution of acridine orange in water, as in the previous study, was used. Nevertheless, the techniques chosen for the membrane characterization were different to the used in the third study. The outer and inner TFN membranes were immersed in dimethylformamide, so the polysulfone hollow fiber would be dissolved and the thin films would be detached. Then, these were deposited on some TEM grids and observed by TEM. In the case of the outer TFN membrane, the detached thin film was also observed by STEM and analyzed by EDS (to confirm the presence of Cr), and in the case of the inner TFN membrane, the detached thin film was studied by electron diffraction.

In the fifth study, the membrane structure was changed. This time, the MOF (the hydrophilic ZIF-93) structure was not added as nanoparticles into the TFC membrane, but as a continuous layer under the polyamide thin film. The obtained membrane was the so-called bilayered polyamide-MOF membrane. The synthesis was only carried out on the lumen of a P84® hollow fiber with inner and outer diameters of 200 and 350 µm provided by Tecnalia Technology Center (San Sebastián, Spain). Some ZIF-93 powder was characterized by SEM, TGA, XRD and nitrogen adsorption, whereas the P84® support, TFC and bilayered membranes were characterized by SEM imaging of both lumen and cross-section areas. The bilayered membrane obtained resulted to be more permeable and showed higher sunset yellow rejections than the corresponding TFC membrane, probably because the MOF was added as a continuous layer below the polyamide film, instead of as dispersed nanoparticles, so that the risk of defects formation was low. The results obtained from the characterization gave information of the MOF-polymer interactions and their effect on the bilayered membrane performance.

The sixth and last chapter of results is related to the research stay in the company that manufactured the polysulfone hollow fibers used in the third and fourth studies. This company, Polymem, is located in Toulouse, France, and it aims at fabricating hollow fibers and membrane modules for microfiltration, ultrafiltration and reverse osmosis of aqueous solutions. The goal of the stay was to explore strategies to scale-up the synthesis of the third study. As the synthesis at lab-scale (in studies three, four and five) was only carried out in one single hollow fiber, the first goal of the stay was to do the same with ten hollow fibers at a time. Different fabrication methods were tried and the modules obtained were used to separate CaCl_2 from water. SEM images of the successful TFC membranes were obtained. The membrane modules obtained were selective to the CaCl_2 , even though the rejection values were lower than expected (60% compared to 90%). However, it was confirmed with the SEM images that the polyamide layers were homogeneous and continuous, so it was concluded that these membranes were not defective.

10.2. Conclusions

The goals planned for this thesis have been achieved. Finally, the synthesis of the membrane structures studied in literature (TFC membranes, TFN membranes and bilayered PA-MOF

membranes) have been carried out as flat membranes and in the lumen of low inner diameter hollow fibers (200-250 μm , lower than the 500 μm considered the maximum for the so-called microfluidic regime). Since these membranes improved the performances of TFC and ISA membranes in nanofiltration and reverse osmosis, the adaptation of the first to hollow fibers implies the achievement of more productive membranes as compared to flat membranes. Besides, this study has given more information about MOF-polymer interactions that would allow to optimize the synthesis of TFN and bilayered PA-MOF hollow fiber membranes.

Below, the main conclusions obtained from chapters 4, 5, 6, 7, 8 and 9 will be exposed.

10.2.1. MOF nanoparticles of MIL-68(Al), MIL-101(Cr) and ZIF-11 for thin film nanocomposite organic solvent nanofiltration membranes

- The use of deionized water as non-solvent allowed to obtain a P84® support suitable for the interfacial polymerization of the polyamide (PA) selective thin films (both TFC and TFN membranes).
- The application of DMF post-treatments (bath and filtration) implied the improvement of both TFC and TFN membranes in terms of methanol permeation and sunset yellow (SY) rejection. The rejection improvement was produced, in agreement with the Hansen solubility parameters (HSP) calculations, because of a compression effect as a result of the DMF swelling, a healing effect due to the pressure driven pore collapse and because of the accumulation of PA fragments on the membrane surface, which would increase the solute transfer resistance.
- Doubling the TMC concentration in hexane (from 0.1 to 0.2% (w/v)) and the reaction time (from 1 to 2 min) did not improve the rejection values and, in fact, it caused a reduction in the methanol permeance. This was probably due to a densification of the thin film as the cross-linking increased. Consequently, 0.1% (w/v) of TMC in n-hexane and 1 min of reaction are the optimum parameters.
- The use of nanometric MOF particles, such as the 70 nm MIL-101(Cr), the 103 nm MIL-68(Al) and the 79 nm ZIF-11, all of them with particle sizes below the thickness of the thin film, of 100-150 nm, provoked an increase in the solvent permeation through such film. ZIF-11 was the MOF that enhanced the methanol permeation the most, then MIL-101(Cr) and finally MIL-68(Al), see Fig. 10-1. In combination with the DMF filtration post-treatment, all these TFN membranes resulted to be highly permeable and selective to SY.
- ZIF-11 has been the MOF which caused the highest permeance increase in the TFN membranes of this study (see Fig. 10-1). A reduction in the cross-linking degree during the polymerization of the polyamide, rather than the porosity, increased the permeance through the membrane. This, in addition to the ZIF-11 hydrophobicity which favoured the methanol permeance, provoked the mentioned effect. However, the presence of ZIF-11 agglomerates could have created preferential paths between the polyamide and these that would have caused a rejection reduction.
- The solvent permeation order in both TFN (with ZIF-11) and TFC membranes would be the next: acetone > water > methanol > THF. In all cases, TFN membranes gave rise to higher permeations than the conventional TFC membrane. This was caused by a combination of factors, such as: i) the hydrophobic character of ZIF-11, ii) membrane-solvent interaction as quantified by HSP calculations, and iii) the kinetic diameters of the solvents.

- Finally, feeding a solution with AO provoked the lowest methanol permeation through the TFN membrane combined with ZIF-11. This was caused by the strong PA-AO and benzimidazol-AO interactions, in agreement with HSP estimations, which intensified the membrane fouling with the AO, more than with the SY or the rose bengal.

10.2.2. Simultaneous use of MOFs MIL-101(Cr) and ZIF-11 in thin film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration

- Four types of membranes were fabricated: TFC membranes and three types of TFN membranes (with ZIF-11 alone, with MIL-101(Cr) alone and with a combination at 50% of both MOFs). A synergic effect between MOFs MIL-101(Cr) and ZIF-11 was envisaged related to the hydrophilic character and wide specific surface of the first and the hydrophobic character of the latter.
- This MOF combination gave rise to a more versatile membrane with intermediate or even better performances in AO and SY separations than the TFN membranes with only MIL-101(Cr) or ZIF-11. In fact, the TFN MIL-101(Cr)+ZIF-11 showed methanol permeations between those of MIL-101(Cr) and ZIF-11 TFN membranes (see Fig. 10-1).
- The DMF filtration post-treatment improved even more the performance of the TFN membrane with the MOF combination.
- Higher temperatures implied higher methanol permeations because of the solvent viscosity reduction. Besides, the solute adsorption on the membrane surface was reduced as the temperature increased, which favoured the methanol permeance.
- Going back to room temperature after the heating cycle did not allow the retrieval of the initial permeation values of the membrane. This was probably caused by irreversible changes in the membrane structure.
- This strategy of combining MOFs ZIF-11 and MIL-101(Cr), along with the application of DMF filtration, could be suitable for other MOFs with different properties.

10.2.3. Nanofiltration thin film composite membrane on either the internal or the external surface of a polysulfone hollow fiber

- Some differences in morphology of both the inner surface and outer surface of the hollow fiber support were detected. The inner surface was much rougher than the outer (1000 ± 660 nm compared to 270 ± 50 nm) and it had larger superficial pores (2700 ± 1200 compared to 950 ± 260 nm). These differences influenced the permeation of water and the AO rejection, and the thin film formation by interfacial polymerization. As seen in the inset of Fig. 10-1, the inner TFC membrane was almost 17 times more permeable than the outer TFC membrane.
- The high porosity of the lumen surface, along with the synthesis method based on microfluidics allowed to obtain a stable and highly permeable thin film on the inner side of a 250/380 ID/OD μ m hollow fiber. This was due to the fact that the polyamide grew on the big inner superficial pores of 2.7 ± 1.2 μ m with a homogeneous and continuous thin layer, allowing to keep hollow spaces below (protected from AO fouling) that would give high permeances but high rejections too. This was observed by SEM of the cross-section of the inner TFC membrane.
- In contrast, the outer TFC membrane was less permeable than the inner TFC membrane, although the solute rejection was equally high. This was justified by the higher cross-linking degree of the outer polyamide layer as compared to that of the inner.

- The mathematical model confirmed the water permeation differences between the outer and inner polyamide thin films. Once both outer and inner TFC membranes were working close to a stationary regime, the water permeance was almost ten times lower through the first than through the latter.
- The water permeation obtained from the inner TFC membrane was not higher than many other TFC membranes synthesized in literature. However, the low inner and outer diameters of the hollow fiber substrate would allow to obtain membrane modules more productive in terms of permeance.

10.2.4. Polyamide-MIL-101(Cr) thin films synthesized on either the outer or inner surfaces of a polysulfone hollow fiber for water nanofiltration

- The microfluidic synthesis allowed to obtain TFN membranes combined with MIL-101(Cr) with the thin film on the lumen of a hollow fiber with 250 μm of ID. These resulted to be up to three times more permeable than the same TFN membranes with the thin film on the outer surface (see the inset of Fig. 10-1).
- The MIL-101(Cr) nanoparticles were found in both outer and inner thin films of the TFN hollow fiber membranes by TEM, STEM, EDS and electron diffraction.
- The MIL-101(Cr) nanoparticles enhanced the water permeation through both layers. However, the thin film properties, and therefore the water permeance they would give, were strongly limited by the substrate surfaces characteristics (porosity and surface roughness).
- The inner MIL-101(Cr)-PA layer was the most permeable of all the layers tested in this study, even though the addition of MIL-101(Cr) made the resultant inner TFN membrane only around 1.4 times more permeable than the corresponding inner TFC membrane (see Fig. 10-1). The outer MIL-101(Cr)-PA layer had higher concentration of nanoparticles than the inner MIL-101(Cr)-PA layer, and, although the addition of the MOF made the outer TFN membrane around 7 times more permeable than the corresponding outer TFC membrane (see Fig. 10-1), the resultant membrane was still less permeable than the inner TFN-MIL-101(Cr) (see the inset of Fig. 10-1).

10.2.5. Polyamide-MOF bilayered thin film composite hollow fiber membranes with tuned MOF thickness for water nanofiltration

- Continuing previous studies from our research group about *in situ* crystallization methods to synthesize continuous MOF layers by microfluidics, the synthesis time of the continuous ZIF-93 layer on the lumen of the P84® hollow fiber (200 μm ID) was reduced from 80 min to 15 min. The layer crystallized in this conditions was thinner than the formed in 80 min ($0.85 \pm 0.09 \mu\text{m}$ compared to $2.6 \pm 0.4 \mu\text{m}$) and also defective for gas separation (with smaller H_2/CH_4 separation selectivity but higher H_2 permeance), but it was useful as a less resistant support layer for the synthesis of a polyamide thin film.
- The sequential microfluidic synthesis allowed to obtain a bilayered PA-MOF membrane, where the polyamide was created following the same method as in previous chapters of this thesis and the ZIF-93 layer, as in previous studies of the CREG research group. Probably the amine (from the PA) and the carbonyl group (the ligand of the ZIF-93) enhanced the PA-ZIF-93 interactions, and therefore, the adherence of both films.

- The ZIF-93 along with the PA film have acted as a double barrier to achieve a higher SY rejection than the corresponding TFC membrane (from the most selective to the less selective membranes, they would be ordered as: bilayered PA-ZIF-93 membrane > ZIF-93-based membrane > TFC membrane > P84® support). In contrast, the ZIF-93 presence reduced the cross-linking degree of the polyamide and increased its hydrophilic character, giving rise to a more permeable membrane than the corresponding TFC membrane (from the most permeable to the less permeable membranes: P84® support > ZIF-93-based membrane > PA-ZIF-93 bilayered membrane > TFC membrane).
- This bilayered structure was the second most effective synthesis strategy to enhance the corresponding TFC membrane (see Fig. 10-1), even though the resultant membrane was one of the less permeable of the whole study.

10.2.6. Scale-up of the synthesis of a TFC membrane on a commercial polysulfone hollow fiber (research stay)

- During the three-months stay at Polymem, none of the thin film fabrication methods applied were reproducible enough. However, one of the TFC membrane modules fabricated gave good performances of $6.1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ of water permeance and 66% of CaCl_2 rejection).
- The polyamide film of the considered effective modules, which rejected between 25% and 66% of the CaCl_2 , seemed to be continuous and homogeneous.
- It was evidenced that the relatively low rejections did not mean that the TFC membranes had big voids or their PA thin film was not enough homogeneous. In fact, these rejections might be the result of a PA film with a low cross-linking degree or a PA film with defects so small that they could not be detected by SEM (e.g. as a lack of PA continuity).
- All in all, these incipient results developed at industrial conditions showed that the first strategy considered could be potentially effective to fabricate productive TFC membrane modules in the future.

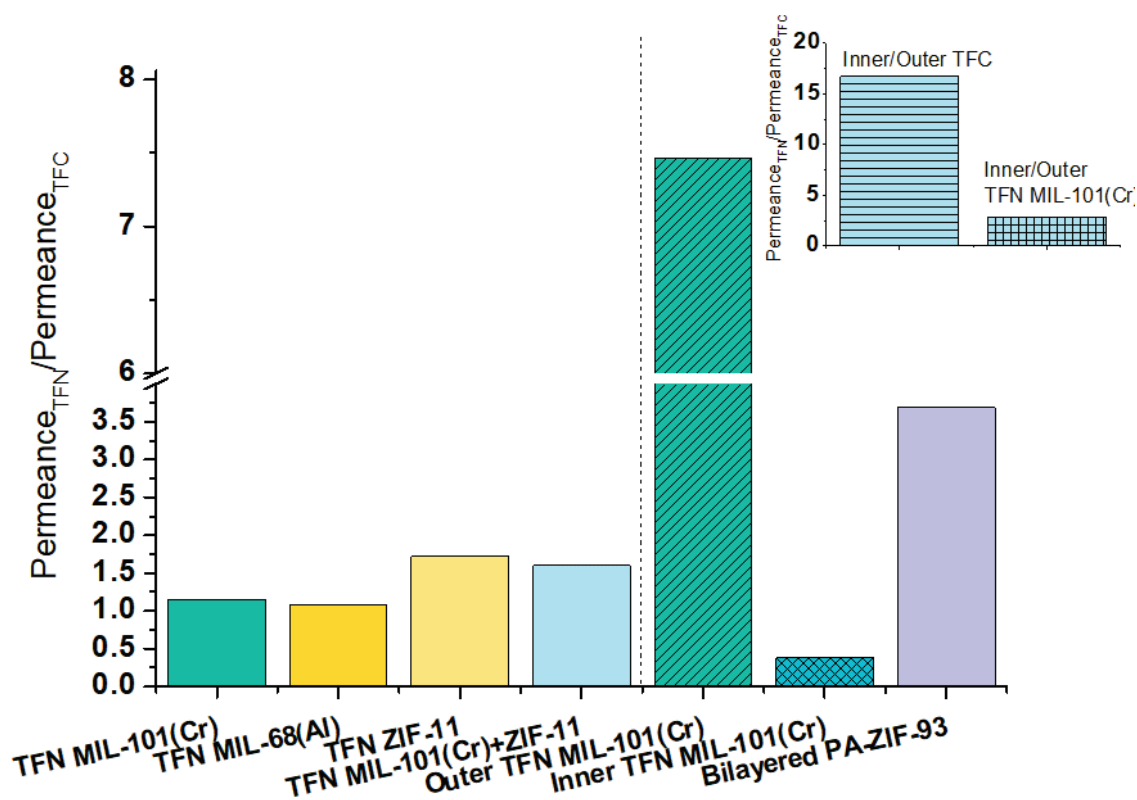


Fig. 10-1. Permeance ratios for TFN (or bilayered) membranes divided by their corresponding TFC membranes (main graph). Inset: permeance ratios inner TFC membrane/outer TFC membrane and inner TFN-MIL-101(Cr) membrane/outer TFN-MIL-101(Cr) membrane.

Summing up, simpler membranes such as the hollow fiber membranes synthesized in chapters 6 and 7 (TFC y TFN-MIL-101(Cr), with their corresponding thin films on the lumen of the hollow fiber) could compete against TFN-ZIF-11 y TFN-MIL-101(Cr)+ZIF-11 flat membranes from chapters 4 and 5, respectively, with no additional post-treatment. Nevertheless, this comparison is not easy to be done, since the nanofiltration tests of chapters 4 and 5 were carried out with methanol as solvent during 30 min, whereas the tests of chapters 6 and 7 with water during six hours. This means that the values represented in Fig. 10-2 are influenced by membrane-solvent interactions and different compression and fouling effects. However, this figure does give an idea of the improvement on the separation performance when hollow fibers were used as support for TFC and TFN membranes. Besides, as it is seen in Fig. 10-2, using hollow fiber membranes can give rise to more productive membranes in terms of flow of permeate per pressure unit and per volume of equipment, because they can be used to fabricate membrane modules with higher $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ ratio than those based on flat membranes (such as the spiral-wounded modules).

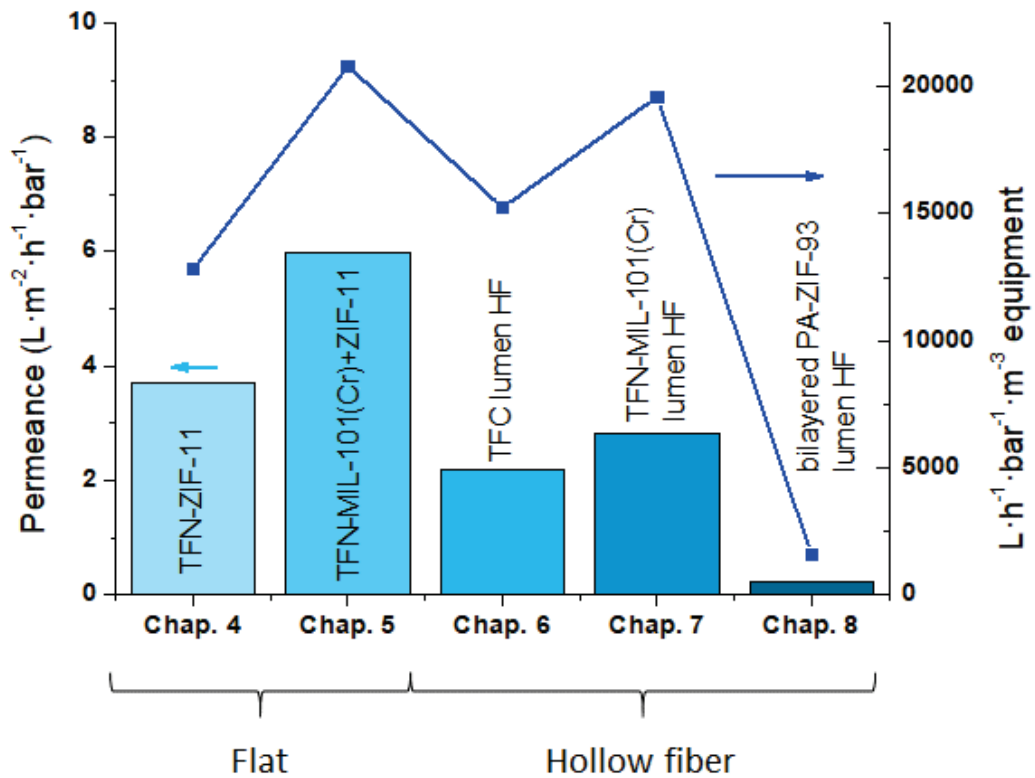


Fig. 10-2. Permeance of membranes TFN-ZIF-11 from chapter 4 (with DMF filtration as post-treatment), TFN-MIL-101(Cr)+ZIF-11 from chapter 5 (with DMF filtration as post-treatment), TFC from chapter 6 and TFN-MIL-101(Cr) from chapter 7, both with their respective thin film on the lumen of the hollow fibers provided by Polymem and bilayered PA-ZIF-93 from chapter 8, with both layers synthesized on the lumen of the P84[®] hollow fiber provided by Tecnalia. Flow of permeate per bar and per m³ of equipment for each membrane. The ratio m²·m⁻³ for each fiber was obtained from different sources: for the membranes from chapters 4 and 5, the ratio considered was taken from a nanofiltration membranes manufacturer (spiral-wound module), Synder Filtration (3472 m²·m⁻³, see www.synderfiltration.com, accessed on November 11th 2019); for the membranes from chapters 6, 7 and 8, the ratio was calculated as the inner surface divided by the volume that each fiber occupies (6925 m²·m⁻³ for the first two, 6530 m²·m⁻³ for the latter).

11. Conclusiones

11. Conclusiones

Los objetivos planeados para esta tesis doctoral se han cumplido, logrando nuevas estructuras de membrana basadas en las estudiadas en los últimos años en la bibliografía (membranas TFN y bicapa PA-MOF), tanto en forma plana como de fibra hueca (de diámetros internos entre 200 y 250 μm , por debajo de los 500 μm que limitan el llamado régimen microfluídico). Dado que dichas estructuras (membranas TFN y membranas bicapa PA-MOF) mejoraron los resultados de sus predecesoras (membranas TFC y membranas ISA) en lo que a nanofiltración y ósmosis inversa se refiere, su adaptación a una fibra hueca significa la obtención de membranas con mayor potencial productivo en la aplicación final que las planas. Además, se ha logrado profundizar en las interacciones MOF – poliamida, que permiten perfeccionar la síntesis de este tipo de membranas.

A continuación, se muestran en detalle las conclusiones extraídas de los capítulos de resultados 4, 5, 6, 7, 8 y 9.

11.1. Nanopartículas MOF de MIL-68(Al), MIL-101(Cr) y ZIF-11 para membranas nanocompuestas de capa fina

- La utilización de agua desionizada como *non-solvent* permite la obtención de un soporte adecuado para la formación de una capa fina selectiva al amarillo crepúsculo (SY).
- La aplicación de los postratamientos con DMF (baño y filtrado) mejora tanto la permeación como el rechazo de la membrana. El aumento del rechazo, más llamativo que el de la permeación, se debe a un efecto de compresión en la capa por la absorción de disolvente, a un proceso de curación de la capa por el colapso de los poros y a la acumulación de fragmentos disueltos de poliamida, que provocan un efecto de resistencia al paso del soluto.
- Pasar de 0.1 a 0.2% (w/v) de TMC en n-hexano y doblar (de 1 a 2 min) el tiempo de reacción no significa un incremento de la retención de soluto y, además, disminuye la permeación de metanol. En conclusión, 0.1% (w/v) de TMC en n-hexano y 1 min de tiempo de reacción son los parámetros óptimos.
- El uso de nanopartículas de MOF, como el MIL-101(Cr) de 70 nm, el MIL-68(Al) de 103 nm y el ZIF-11 de 79 nm, todas ellas con tamaños por debajo del grosor de la capa fina (100-150 nm), incrementa la permeación de disolvente a través de dicha capa. El ZIF-11 es el que mejora más la permeación de metanol (ver Fig. 11-1), después el MIL-101(Cr) y finalmente el MIL-68(Al). En combinación con el postratamiento de DMF filtrado, todas estas membranas TFN resultan ser altamente permeables y selectivas al SY.
- Como se ha indicado, el ZIF-11 es el MOF que mayor efecto de incremento de permeación produce en las membranas TFN en este estudio. No es por un efecto de incremento de la hidrofiliidad o por su superficie específica, como en el caso del MIL-101(Cr), sino más bien por las interacciones químicas que se establecen durante la formación de la poliamida, que hacen disminuir el grado de entrecruzamiento de las cadenas de esta. Lo que se traduce en un aumento de la permeación. El ZIF-11, sin embargo, genera caminos preferenciales entre los aglomerados de este y la poliamida, lo cual se traduce en un aumento de la permeación, pero en una disminución del rechazo de soluto.

- Tanto en la membrana TFN combinada con ZIF-11 como en la membrana TFC, el orden de permeación de disolventes es el siguiente: acetona > agua > metanol > THF. En todos los casos, la membrana TFN ofrece mayores permeaciones de los cuatro disolventes que la TFC. Esto es debido a una combinación de factores: el carácter hidrófobo del MOF, las interacciones, cuantificadas mediante los HSP, y el diámetro cinético de los disolventes.
- Finalmente, la alimentación con naranja de acridina (AO) da las permeaciones menores de metanol a través de la membrana TFN combinada con ZIF-11. Esto es debido a la fuerte interacción del AO con la poliamida y el ligando del ZIF-11 (benzimidazol).

11.2. Uso simultáneo de los MOF MIL-101(Cr) y ZIF-11 en membranas TFN para nanofiltración de disolventes orgánicos

- Se han preparado cuatro membranas; una membrana TFC y tres TFN (solo con ZIF-11, solo con MIL-101(Cr) y una con una combinación del 50% de ambos MOF). Se observa un efecto sinérgico entre los MOF MIL-101(Cr) y ZIF-11, dado por el carácter hidrófilo y gran porosidad del primero y la hidrofobicidad del segundo. La presencia de los MOF se detecta mediante microscopía SEM, TEM y STEM (en los dos últimos casos de la capa fina desprendida del soporte) y mediante análisis EDX y EDS para detectar los metales de cada uno de ellos.
- Esta combinación da lugar a una membrana más versátil, que funciona de forma intermedia o incluso mejor que las membranas TFN con MIL-101(Cr) o ZIF-11 por separado en la separación de tanto AO como SY. La membrana de TFN MIL-101(Cr)+ZIF-11 ofrece una permeación de metanol intermedia entre la de la membrana TFN ZIF-11 y la de TFN MIL-101(Cr) (ver Fig. 11-1).
- La aplicación del filtrado con DMF mejora incluso más la membrana TFN con MOF combinados, sin comprometer el rechazo de soluto.
- Temperaturas más altas de operación significan una mayor permeación de metanol debido a la disminución de la viscosidad del disolvente. Además, se reduce la adsorción del soluto en la superficie de la membrana, reduciendo el ensuciamiento y favoreciendo la permeación del metanol.
- Tras operar a 55 °C y volver a la temperatura ambiente, se observa que la permeación de agua no vuelve a los valores iniciales. Esto sugiere cambios irreversibles en la estructura de la membrana
- La estrategia de combinación de MOF y la aplicación del postratamiento con DMF podría aplicarse a otros pares de MOF de propiedades diferentes.

11.3. Membrana compuesta de capa fina sobre la superficie interna o externa de una fibra hueca de polisulfona

- Se observan diferencias en la morfología de las superficies externa e interna de la fibra hueca utilizada como soporte para la síntesis de la capa fina de poliamida. La superficie interna es más rugosa que la externa (1000 ± 660 nm frente a 270 ± 50 nm) y tiene poros superficiales de mayor diámetro (2700 ± 1200 frente a 950 ± 260 nm). Estas diferencias afectan a la permeación y al rechazo de AO y a la síntesis de la capa fina de poliamida, y por lo tanto a su funcionamiento. Como se ve en el *inset* de la Fig. 11-1, la

membrana TFC interior resulta ser casi 17 veces más permeable que la membrana TFC exterior.

- La gran porosidad de la superficie interna, junto con la técnica de síntesis basada en la microfluídica, permite la obtención de una capa fina estable y altamente permeable en la nanofiltración de disoluciones acuosas. Esto se debe a que la capa fina crece encima de los grandes poros, cubriéndolos completamente y aislándolos de la disolución de alimentación, evitando así que el espacio vacío dejado debajo no se ensuciase con el soluto y por lo tanto dejase libre el paso al permeado. Esto se observa mediante microscopía SEM de la sección transversal de la membrana TFC con la capa fina en el lumen.
- Por otro lado, la superficie exterior da lugar a una capa de poliamida igual de selectiva que la creada en el interior, pero mucho menos permeable. Esto se justifica mediante el grado de entrecruzamiento de las cadenas de poliamida, que se cree mucho mayor en la capa externa que en la interna.
- El modelo matemático confirma las diferencias en la permeación de agua cuando se utilizan las membranas TFC con la capa fina en el lumen y en el exterior. Cuando ambas membranas trabajan cerca del régimen estacionario, la permeación de agua es casi diez veces menor cuando se filtra a través de la capa final del lumen que a través de la capa exterior.
- La permeación de agua a través de la capa interna obtenida no es mayor que la obtenida de membranas sintetizadas en muchos otros trabajos de la bibliografía. Sin embargo, los bajos diámetros internos y externos de la fibra permitirían construir módulos de membrana más productivos por volumen de equipo.

11.4. Capa fina poliamida-MIL-101(Cr) sobre la superficie externa e interna de un soporte de fibra hueca de polisulfona

- La síntesis microfluídica permite la obtención de membranas TFN combinadas con nanopartículas de MIL-101(Cr) con la capa fina en el lumen de una fibra hueca de polisulfona de 250 μm de diámetro interno. Estas resultaron resultar ser hasta tres veces más permeables que las membranas TFN del mismo tipo con las capas finas en el exterior de dicho soporte (ver el recuadro de la Fig. 11-1).
- Mediante las técnicas TEM, STEM, EDS y difracción de electrones se detectan nanopartículas de MIL-101(Cr) en ambas capas finas (externa e interna) de las membranas TFN de fibra hueca.
- Las partículas de MIL-101(Cr) mejoran la permeación de agua a través de ambas capas. Sin embargo, las propiedades de estas, y en consecuencia, la permeación de agua a su través, están limitadas por las características superficiales del soporte.
- La capa interna de MIL-101(Cr)-poliamida es la más permeable de este cuarto estudio, aunque dio lugar a una membrana TFN solo 1.4 veces más permeable que su membrana TFC correspondiente (ver Fig. 11-1). La capa externa con la misma combinación da lugar a una membrana TFN hasta 7 veces más permeable que su membrana TFC correspondiente (ver Fig. 11-1), aunque sea menos permeable que la TFN MIL-101(Cr) interior (ver *inset* Fig. 11-1).

11.5. Membrana bicapa poliamida-MOF en fibras huecas para nanofiltración de agua

- Tomando como referencia trabajos previos del grupo de investigación con síntesis por microfluídica de capas continuas de MOF se ha reducido el tiempo de formación de la capa de ZIF-93 en el lumen de una fibra de P84® de 200 μm de diámetro interno, de 80 a 15 min. Esta capa, más fina que la formada en 80 min ($0.85 \pm 0.09 \mu\text{m}$ frente a $2.6 \pm 0.4 \mu\text{m}$), es probablemente defectuosa y menos eficaz para la separación de gases, pero es muy útil como soporte de una capa fina de poliamida. De todos modos, para el mismo tiempo de síntesis que en otros estudios (80 min), se logra una capa altamente permeable al H_2 frente al CH_4 y con cierta selectividad H_2/CH_4 .
- La técnica de microfluídica permite la síntesis de una membrana bicapa PA-MOF, donde la poliamida se crea siguiendo el mismo método que en estudios anteriores de esta tesis y la capa de MOF a partir de métodos ya publicados por el CREG. La interacción entre la amina de la primera y el grupo carbonilo de la segunda potencia la adherencia entre ambas capas, dando lugar a una membrana única estable para la nanofiltración de disoluciones acuosas.
- El ZIF-93 de la capa de MOF, junto con la capa de PA encima, hacen de doble barrera para lograr un mayor rechazo de soluto, logrando así una membrana más selectiva al SY que su correspondiente TFC (quedando el orden de membranas de más a menos selectivas como membrana bicapa PA-ZIF-93 > membrana basada en ZIF-93 > membrana TFC > soporte de P84®). Por otro lado, el ZIF-93 disminuye el grado de entrecruzamiento de la capa de poliamida y aumenta el carácter hidrofílico de esta, tal y como sugieren la formación de una membrana más permeable que su membrana TFC correspondiente (quedando el orden de membranas más a menos permeables del siguiente modo: soporte de P84® > membrana basada en ZIF-93 > membrana bicapa PA-ZIF-93 > membrana TFC).
- La estrategia de sintetizar una membrana bicapa PA-MOF es la segunda más efectiva a la hora de mejorar su membrana TFC correspondiente (ver Fig. 11-1), aunque la membrana resultante sea de las menos permeables de todo el estudio debido a la menor permeación del soporte de P84®.

11.6. Escalado de la síntesis de la capa fina de poliamida en la superficie interna de una fibra hueca comercial (estancia)

- No se ha logrado un método totalmente reproducible para el escalado de la síntesis de la capa fina de poliamida en el interior de las fibras huecas comerciales de Polymem. Sin embargo, sí se ha obtenido un módulo de membrana con alta selectividad al CaCl_2 y con alta permeación ($6.1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ y 65.7% de rechazo).
- Las membranas TFC con rechazos entre un 25 y 40% de CaCl_2 contienen una capa continua y homogénea de poliamida.
- La razón por la que no se logra una membrana TFC más selectiva tiene que ver, o bien por defectos pequeños no detectables por microscopía SEM, o bien porque la capa de poliamida tiene un bajo grado de entrecruzamiento.
- Los resultados muestran, en conclusión, que la estrategia inicial de fabricación de capas finas de poliamida puede permitir un escalado sencillo de membranas potencialmente productivas.

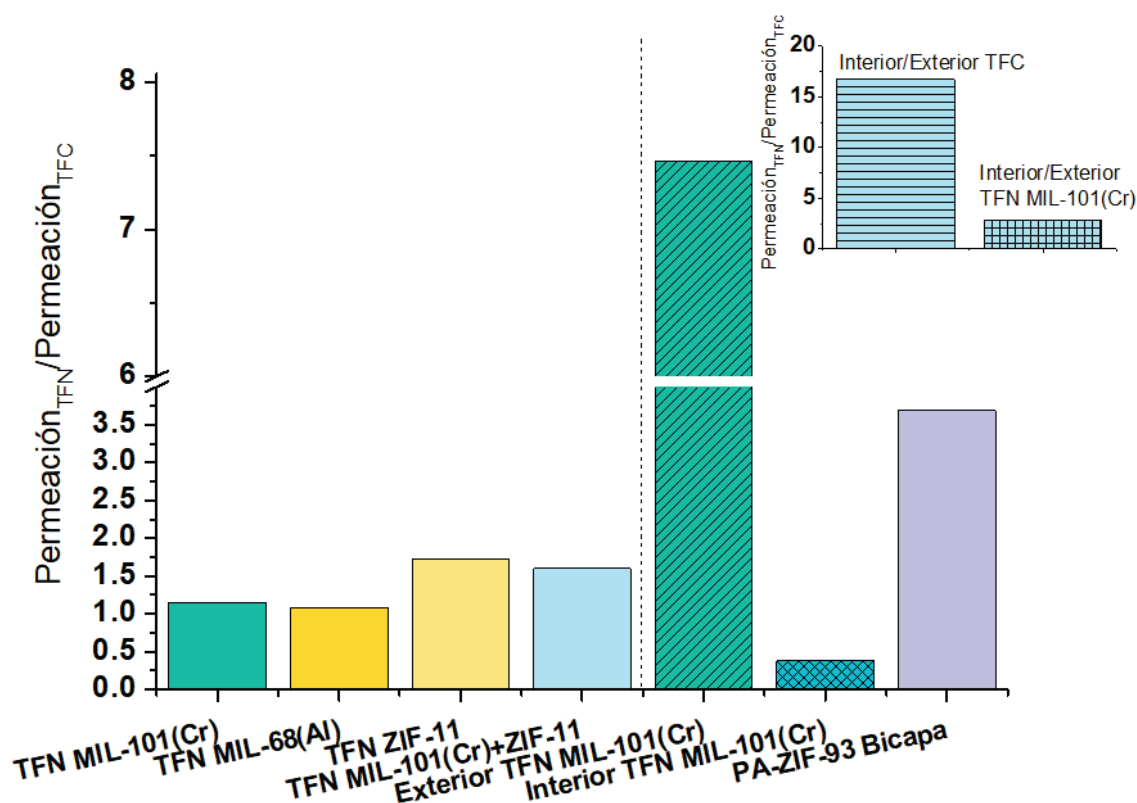


Fig. 11-1. Ratios de permeaciones membrana TFN (o bicapa) entre su membrana TFC correspondiente (gráfica principal). Ratios de permeaciones membrana TFC o TFN interior/membrana TFC o TFN exterior (inset).

En resumen y conclusión, se han logrado membranas de fibra hueca sintetizadas en los capítulos 6 y 7 (TFC y TFN-MIL-101(Cr) con sus respectivas capas finas en el lumen de la fibra de polisulfona de Polymem) que pueden competir, sin necesidad de añadir post-tratamientos químicos, con las membranas planas TFN-ZIF-11 y TFN-MIL-101(Cr)+ZIF-11 (a las que sí se les sometieron a post-tratamiento con filtración de DMF) de los capítulos 4 y 5, respectivamente. Es cierto que la comparación no es del todo correcta, porque las pruebas de nanofiltración en los capítulos 4 y 5 se llevaron a cabo con metanol y solo durante 30 min, mientras que en los capítulos 6 y 7 se filtró agua, y las permeaciones de la Fig. 11-2 corresponden a la sexta hora de filtrado. Es decir, en la comparación de los valores de la Fig. 11-2 hay que tener en cuenta interacciones membrana-disolvente y que las membranas de los capítulos 4 y 5 no tuvieron un efecto de compresión y ensuciamiento tan acusado como las de los capítulos 6 y 7. Sin embargo, dicha figura sí da una idea de la mejora en el funcionamiento de la membrana que implica la utilización de fibras huecas de microfiltración utilizadas como soporte y el potencial productivo que tienen, en términos de caudal por unidades de presión y de volumen de equipo, cuando se tiene en cuenta el área efectiva de membrana por unidad de volumen de un hipotético módulo construido con cada tipo de membrana (ver Fig. 11-2).

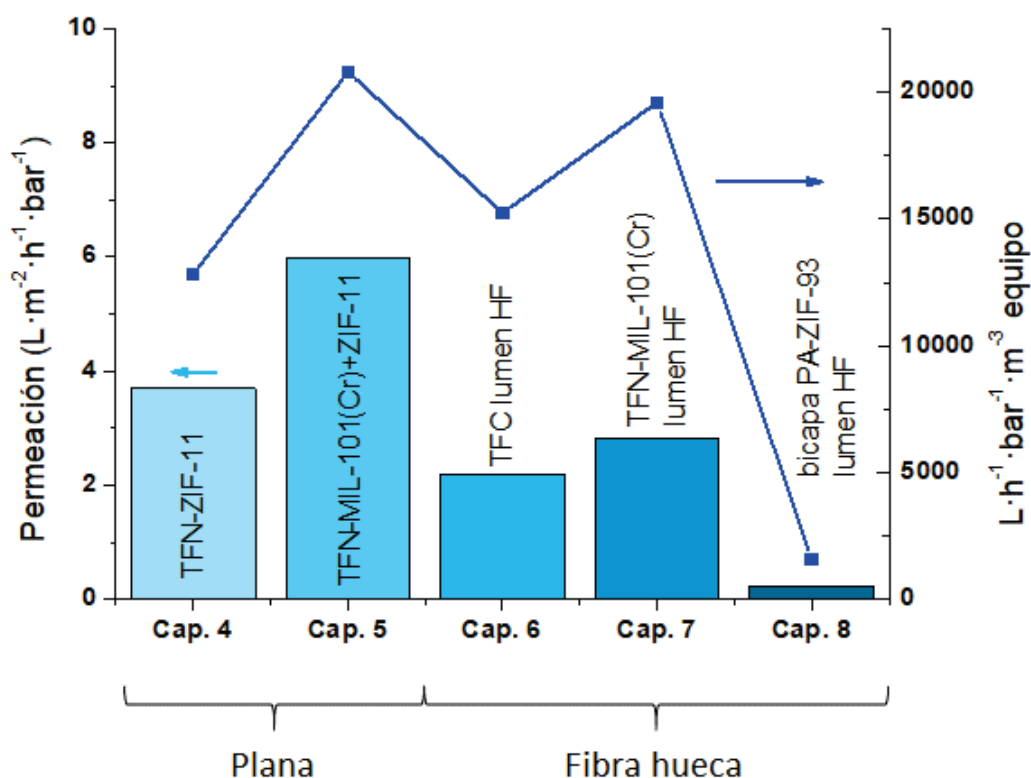


Fig. 11-2. Permeación de las membranas TFN-ZIF-11 del capítulo 4 (con filtrado de DMF como postratamiento), TFN-MIL-101(Cr)+ZIF-11 del capítulo 5 (con filtrado de DMF como postratamiento), TFC del capítulo 6 y TFN-MIL-101(Cr) del capítulo 7, ambas con la capa fina en el lumen de la fibra hueca de PSf de Polymem y PA-ZIF-93 bicapa del capítulo 8, ambas capas sintetizadas en el lumen de la fibra hueca de P84® de Tecnalia. Caudal de permeado por bar de presión y m³ de equipo de cada fibra. El ratio m²·m⁻³ de cada fibra se ha obtenido de fuentes diferentes: para el caso de las membranas planas de los capítulos 4 y 5, se ha tomado un ratio de un módulo en espiral comercial (forma en que se colocan las membranas planas en un módulo de membrana para así potenciar su ratio m²·m⁻³ para nanofiltración) de Synder Filtration (3472 m²·m⁻³, ver www.synderfiltration.com, consultado el 11 de noviembre de 2019); para el caso de las de fibras huecas de los capítulos 6, 7 y 8, se ha calculado tomando como superficie la superficie interna de cada fibra y como volumen, el volumen que la propia fibra ocupa (6925 m²·m⁻³ para los dos primeros, 6530 m²·m⁻³ para el último).

12. Bibliografía y glosario

12. Bibliografía y glosario

12.1. Bibliografía

- (1) Sholl, D. S.; Lively, R. P. Seven Chemical Separations to Change the World. *Nature* **2016**, 532 (7600), 435–437.
- (2) Richard W. Baker. *Membrane Technology and Applications*, Second Ed.; John Wiley & Sons, Ltd.
- (3) Vandezande, P.; Gevers, L. E. M.; Vankelecom, I. F. J. Solvent Resistant Nanofiltration: Separating on a Molecular Level. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 (2), 365–405. <https://doi.org/10.1039/b610848m>.
- (4) Loeb, S.; Sourirajan, S. Sea Water Demineralization by Means of an Organic Membrane. *Am. Chem. Soc.* **1963**, 38, 117–132.
- (5) Cadotte, J. E.; Petersen, R. J.; Larson, R. E.; Erickson, E. E. New Thin-Film Composite Seawater Reverse-Osmosis Membrane. *Desalination* **1980**, 32 (1–3), 25–31. [https://doi.org/10.1016/s0011-9164\(00\)86003-8](https://doi.org/10.1016/s0011-9164(00)86003-8).
- (6) Jeong, B. H.; Hoek, E. M. V.; Yan, Y. S.; Subramani, A.; Huang, X. F.; Hurwitz, G.; Ghosh, A. K.; Jawor, A. Interfacial Polymerization of Thin Film Nanocomposites: A New Concept for Reverse Osmosis Membranes. *J. Membr. Sci.* **2007**, 294 (1–2), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.02.025>.
- (7) Vanherck, K.; Aerts, A.; Martens, J.; Vankelecom, I. Hollow Filler Based Mixed Matrix Membranes. *Chem. Commun.* **2010**, 46 (14), 2492–2494. <https://doi.org/10.1039/b924086a>.
- (8) Peyravi, M.; Jahanshahi, M.; Rahimpour, A.; Javadi, A.; Hajavi, S. Novel Thin Film Nanocomposite Membranes Incorporated with Functionalized TiO₂ Nanoparticles for Organic Solvent Nanofiltration. *Chem. Eng. J.* **2014**, 241, 155–166. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.024>.
- (9) Roy, S.; Ntim, S. A.; Mitra, S.; Sirkar, K. K. Facile Fabrication of Superior Nanofiltration Membranes from Interfacially Polymerized CNT-Polymer Composites. *J. Membr. Sci.* **2011**, 375 (1–2), 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.012>.
- (10) Namvar-Mahboub, M.; Pakizeh, M.; Davari, S. Preparation and Characterization of UZM-5/Polyamide Thin Film Nanocomposite Membrane for Dewaxing Solvent Recovery. *J. Membr. Sci.* **2014**, 459, 22–32. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.02.014>.
- (11) Sorribas, S.; Gorgojo, P.; Tellez, C.; Coronas, J.; Livingston, A. G. High Flux Thin Film Nanocomposite Membranes Based on Metal-Organic Frameworks for Organic Solvent Nanofiltration. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (40), 15201–15208. <https://doi.org/10.1021/ja407665w>.
- (12) Parthasarathy, A.; Brumlik, C. J.; Martin, C. R.; Collins, G. E. Interfacial Polymerization Of Thin Polymer-Films Onto The Surface Of A Microporous Hollow-Fiber Membrane. *J. Membr. Sci.* **1994**, 94, 249–254. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)e0206-y](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)e0206-y).
- (13) Verissimo, S.; Peinemann, K. V.; Bordado, J. New Composite Hollow Fiber Membrane for Nanofiltration. *Desalination* **2005**, 184 (1–3), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.03.069>.
- (14) Elvira, K. S.; Solvas, X. C. I.; Wootton, R. C. R.; deMello, A. J. The Past, Present and Potential for Microfluidic Reactor Technology in Chemical Synthesis. *Nat. Chem.* **2013**, 5 (11), 905–915. <https://doi.org/10.1038/nchem.1753>.
- (15) Brown, A. J.; Brunelli, N. A.; Eum, K.; Rashidi, F.; Johnson, J. R.; Koros, W. J.; Jones, C. W.; Nair, S. Interfacial Microfluidic Processing of Metal-Organic Framework Hollow Fiber Membranes. *Science* **2014**, 345 (6192), 72–75. <https://doi.org/10.1126/science.1251181>.

- (16) Cacho-Bailo, F.; Catalan-Aguirre, S.; Etxeberria-Benavides, M.; Karvan, O.; Sebastian, V.; Tellez, C.; Coronas, J. Metal-Organic Framework Membranes on the Inner-Side of a Polymeric Hollow Fiber by Microfluidic Synthesis. *J. Membr. Sci.* **2015**, *476*, 277–285. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.016>.
- (17) Echaide-Gorriz, C.; Clement, C.; Cacho-Bailo, F.; Tellez, C.; Coronas, J. New Strategies Based on Microfluidics for the Synthesis of Metal-Organic Frameworks and Their Membranes. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (14), 5485–5506. <https://doi.org/10.1039/c8ta01232f>.
- (18) Khan, N. A.; Kang, I. J.; Seok, H. Y.; Jung, S. H. Facile Synthesis of Nano-Sized Metal-Organic Frameworks, Chromium-Benzenedicarboxylate, MIL-101. *Chem. Eng. J.* **2011**, *166* (3), 1152–1157. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.098>.
- (19) M. Hansen, C. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, Second.; 2007.
- (20) Cacho-Bailo, F.; Caro, G.; Etxeberria-Benavides, M.; Karvan, O.; Tellez, C.; Coronas, J. High Selectivity ZIF-93 Hollow Fiber Membranes for Gas Separation. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (56), 11283–11285. <https://doi.org/10.1039/c5cc03937a>.
- (21) Paseta, L.; Antoran, D.; Coronas, J.; Tellez, C. 110th Anniversary: Polyamide/Metal-Organic Framework Bilayered Thin Film Composite Membranes for the Removal of Pharmaceutical Compounds from Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (10), 4222–4230. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b06017>.
- (22) Yaghi, O. M.; Li, G. M.; Li, H. L. Selective Binding And Removal Of Guests In A Microporous Metal-Organic Framework. *Nature* **1995**, *378* (6558), 703–706. <https://doi.org/10.1038/378703a0>.
- (23) Yaghi, O. M.; Li, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (41), 10401–10402. <https://doi.org/10.1021/ja00146a033>.
- (24) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. Metal-Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73* (1–2), 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034>.
- (25) Janiak, C.; Vieth, J. K. MOFs, MILs and More: Concepts, Properties and Applications for Porous Coordination Networks (PCNs). *New J. Chem.* **2010**, *34* (11), 2366–2388. <https://doi.org/10.1039/c0nj00275e>.
- (26) Janiak, C. Engineering Coordination Polymers towards Applications. *Dalton Trans* **2003**, 24.
- (27) Humphrey, S. M.; Oungoulia, S. E.; Yoon, J. W.; Hwang, Y. K.; Wise, E. R.; Chang, J.-S. Hysteretic Sorption of Light Gases by a Porous Metal–Organic Framework Containing Tris(Para-Carboxylated) Triphenylphosphine Oxide. *Chem. Commun.* **2008**, No. 25, 2891. <https://doi.org/10.1039/b802809e>.
- (28) Dincă, M.; Long, J. R. Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks with Exposed Metal Sites. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (36), 6766–6779. <https://doi.org/10.1002/anie.200801163>.
- (29) Murray, L. J.; Dincă, M.; Long, J. R. Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1294. <https://doi.org/10.1039/b802256a>.
- (30) Suh, M. P.; Cheon, Y. E.; Lee, E. Y. Syntheses and Functions of Porous Metallosupramolecular Networks. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252* (8–9), 1007–1026. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.01.032>.
- (31) Collins, D. J.; Zhou, H.-C. Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17* (30), 3154. <https://doi.org/10.1039/b702858j>.
- (32) Horike, S.; Hasegawa, S.; Tanaka, D.; Higuchi, M.; Kitagawa, S. Kagomé Type Extra-Large Microporous Solid Based on a Paddle-Wheel Cu²⁺ Dimer. *Chem. Commun.* **2008**, No. 37, 4436. <https://doi.org/10.1039/b806616g>.

- (33) Xue, D.-X.; Lin, J.-B.; Zhang, J.-P.; Chen, X.-M. Syntheses, Structures and Sorption Properties of Two Framework-Isomeric Porous Copper-Coordination Polymers. *CrystEngComm* **2009**, *11* (1), 183–188. <https://doi.org/10.1039/B813226G>.
- (34) Rosi, N. L. Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks. *Science* **2003**, *300* (5622), 1127–1129. <https://doi.org/10.1126/science.1083440>.
- (35) Iremonger, S. S.; Southon, P. D.; Kepert, C. J. A Nanoporous Chiral Metal–Organic Framework Material That Exhibits Reversible Guest Adsorption. *Dalton Trans.* **2008**, No. 44, 6103. <https://doi.org/10.1039/b816359f>.
- (36) Lin, X.; Jia, J.; Hubberstey, P.; Schröder, M.; Champness, N. R. Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. *CrystEngComm* **2007**, *9* (6), 438–448. <https://doi.org/10.1039/B706207A>.
- (37) Morris, R. E.; Wheatley, P. S. Gas Storage in Nanoporous Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (27), 4966–4981. <https://doi.org/10.1002/anie.200703934>.
- (38) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. Functional Porous Coordination Polymers. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2004**, *43* (18), 2334–2375. <https://doi.org/10.1002/anie.200300610>.
- (39) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. Strategies for Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (30), 4670–4679. <https://doi.org/10.1002/anie.200462786>.
- (40) Caskey, S. R.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J. Dramatic Tuning of Carbon Dioxide Uptake via Metal Substitution in a Coordination Polymer with Cylindrical Pores. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (33), 10870–10871. <https://doi.org/10.1021/ja8036096>.
- (41) Cacho-Bailo, F.; Seoane, B.; Tellez, C.; Coronas, J. ZIF-8 Continuous Membrane on Porous Polysulfone for Hydrogen Separation. *J. Membr. Sci.* **2014**, *464*, 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.070>.
- (42) Arnold, M.; Kortunov, P.; Jones, D. J.; Nedellec, Y.; Karger, J.; Caro, J. Oriented Crystallisation on Supports and Anisotropic Mass Transport of the Metal-Organic Framework Manganese Formate. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, No. 1, 60–64. <https://doi.org/10.1002/ejic.200600698>.
- (43) Bux, H.; Liang, F. Y.; Li, Y. S.; Cravillon, J.; Wiebcke, M.; Caro, J. Zeolitic Imidazolate Framework Membrane with Molecular Sieving Properties by Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (44), 16000–+. <https://doi.org/10.1021/ja907359t>.
- (44) Cravillon, J.; Munzer, S.; Lohmeier, S. J.; Feldhoff, A.; Huber, K.; Wiebcke, M. Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (8), 1410–1412. <https://doi.org/10.1021/cm900166h>.
- (45) Liu, Y. Y.; Ng, Z. F.; Khan, E. A.; Jeong, H. K.; Ching, C. B.; Lai, Z. P. Synthesis of Continuous MOF-5 Membranes on Porous Alpha-Alumina Substrates. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *118* (1–3), 296–301. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.08.054>.
- (46) Hara, N.; Yoshimune, M.; Negishi, H.; Haraya, K.; Hara, S.; Yamaguchi, T. Diffusive Separation of Propylene/Propane with ZIF-8 Membranes. *J. Membr. Sci.* **2014**, *450*, 215–223. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.09.012>.
- (47) Centrone, A.; Yang, Y.; Speakman, S.; Bromberg, L.; Rutledge, G. C.; Hatton, T. A. Growth of Metal-Organic Frameworks on Polymer Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (44), 15687–15691. <https://doi.org/10.1021/ja106381x>.
- (48) Yao, J. F.; Dong, D. H.; Li, D.; He, L.; Xu, G. S.; Wang, H. T. Contra-Diffusion Synthesis of ZIF-8 Films on a Polymer Substrate. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (9), 2559–2561. <https://doi.org/10.1039/c0cc04734a>.
- (49) Meilikhov, M.; Yusenko, K.; Schollmeyer, E.; Mayer, C.; Buschmann, H. J.; Fischer, R. A. Stepwise Deposition of Metal Organic Frameworks on Flexible Synthetic Polymer

- Surfaces. *Dalton Trans.* **2011**, 40 (18), 4838–4841. <https://doi.org/10.1039/c0dt01820a>.
- (50) Venna, S. R.; Carreon, M. A. Highly Permeable Zeolite Imidazolate Framework-8 Membranes for CO₂/CH₄ Separation. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (1), 76–+. <https://doi.org/10.1021/ja909263x>.
- (51) Aguado, S.; Nicolas, C. H.; Moizan-Basle, V.; Nieto, C.; Amrouche, H.; Bats, N.; Audebrand, N.; Farrusseng, D. Facile Synthesis of an Ultramicroporous MOF Tubular Membrane with Selectivity towards CO₂. *New J. Chem.* **2011**, 35 (1), 41–44. <https://doi.org/10.1039/c0nj00667j>.
- (52) Xu, G. S.; Yao, J. F.; Wang, K.; He, L.; Webley, P. A.; Chen, C. S.; Wang, H. T. Preparation of ZIF-8 Membranes Supported on Ceramic Hollow Fibers from a Concentrated Synthesis Gel. *J. Membr. Sci.* **2011**, 385 (1–2), 187–193. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.09.040>.
- (53) Brown, A. J.; Johnson, J. R.; Lydon, M. E.; Koros, W. J.; Jones, C. W.; Nair, S. Continuous Polycrystalline Zeolitic Imidazolate Framework-90 Membranes on Polymeric Hollow Fibers. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2012**, 51 (42), 10615–10618. <https://doi.org/10.1002/anie.201206640>.
- (54) Li, W. B.; Yang, Z. H.; Zhang, G. L.; Fan, Z.; Meng, Q.; Shen, C.; Gao, C. J. Stiff Metal-Organic Framework-Polyacrylonitrile Hollow Fiber Composite Membranes with High Gas Permeability. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2 (7), 2110–2118. <https://doi.org/10.1039/c3ta13781c>.
- (55) Cacho-Bailo, F.; Etxeberria-Benavides, M.; Karvan, O.; Tellez, C.; Coronas, J. Sequential Amine Functionalization Inducing Structural Transition in an Aldehyde-Containing Zeolitic Imidazolate Framework: Application to Gas Separation Membranes. *Crystengcomm* **2017**, 19 (11), 1545–1554. <https://doi.org/10.1039/c7ce00086c>.
- (56) Cacho-Bailo, F.; Etxeberria-Benavides, M.; David, O.; Tellez, C.; Coronas, J. Structural Contraction of Zeolitic Imidazolate Frameworks: Membrane Application on Porous Metallic Hollow Fibers for Gas Separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9 (24), 20787–20796. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b05497>.
- (57) Férey, G. Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 (1), 191–214. <https://doi.org/10.1039/b618320b>.
- (58) Horcajada, P.; Surblé, S.; Serre, C.; Hong, D.-Y.; Seo, Y.-K.; Chang, J.-S.; Grenèche, J.-M.; Margiolaki, I.; Férey, G. Synthesis and Catalytic Properties of MIL-100(Fe), an Iron(III) Carboxylate with Large Pores. *Chem Commun* **2007**, No. 27, 2820–2822. <https://doi.org/10.1039/B704325B>.
- (59) Halder, G. J. Guest-Dependent Spin Crossover in a Nanoporous Molecular Framework Material. *Science* **2002**, 298 (5599), 1762–1765. <https://doi.org/10.1126/science.1075948>.
- (60) Beauvais, L. G.; Shores, M. P.; Long, J. R. Cyano-Bridged Re₆ Q₈ (Q = S, Se) Cluster-Cobalt(II) Framework Materials: Versatile Solid Chemical Sensors. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (12), 2763–2772. <https://doi.org/10.1021/ja994186h>.
- (61) Perles, J.; Iglesias, M.; Martín-Luengo, M.-Á.; Monge, M. Á.; Ruiz-Valero, C.; Snejko, N. Metal–Organic Scandium Framework: Useful Material for Hydrogen Storage and Catalysis. *Chem. Mater.* **2005**, 17 (23), 5837–5842. <https://doi.org/10.1021/cm051362e>.
- (62) Ravon, U.; Domine, M. E.; Gaudillère, C.; Desmartin-Chomel, A.; Farrusseng, D. MOFs as Acid Catalysts with Shape Selectivity Properties. *New J. Chem.* **2008**, 32 (6), 937. <https://doi.org/10.1039/b803953b>.
- (63) Zou, R.-Q.; Sakurai, H.; Xu, Q. Preparation, Adsorption Properties, and Catalytic Activity of 3D Porous Metal–Organic Frameworks Composed of Cubic Building Blocks and Alkali-Metal Ions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45 (16), 2542–2546. <https://doi.org/10.1002/anie.200503923>.

- (64) Henschel, A.; Gedrich, K.; Kraehnert, R.; Kaskel, S. Catalytic Properties of MIL-101. *Chem. Commun.* **2008**, No. 35, 4192. <https://doi.org/10.1039/b718371b>.
- (65) Farrusseng, D.; Aguado, S.; Pinel, C. Metal-Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2009**, *48* (41), 7502–7513. <https://doi.org/10.1002/anie.200806063>.
- (66) Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. Metal–Organic Framework Materials as Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1450. <https://doi.org/10.1039/b807080f>.
- (67) Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T. Luminescent Metal-Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1330–1352. <https://doi.org/10.1039/b802352m>.
- (68) Habib, H. A.; Hoffmann, A.; Höppe, H. A.; Steinfeld, G.; Janiak, C. Crystal Structure Solid-State Cross Polarization Magic Angle Spinning ^{13}C NMR Correlation in Luminescent d10 Metal-Organic Frameworks Constructed with the 1,2-Bis(1,2,4-Triazol-4-yl)Ethane Ligand. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (5), 2166–2180. <https://doi.org/10.1021/ic802069k>.
- (69) Habib, H. A.; Sanchiz, J.; Janiak, C. Magnetic and Luminescence Properties of Cu(II), Cu(II) 4O₄ Core, and Cd(II) Mixed-Ligand Metal–Organic Frameworks Constructed from 1,2-Bis(1,2,4-Triazol-4-yl)Ethane and Benzene-1,3,5-Tricarboxylate. *Inorganica Chim. Acta* **2009**, *362* (7), 2452–2460. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.11.003>.
- (70) Habib, H. A.; Hoffmann, A.; Höppe, H. A.; Janiak, C. Crystal Structures and Solid-State CP/MAS ^{13}C NMR Correlations in Luminescent Zinc(II) and Cadmium(II) Mixed-Ligand Coordination Polymers Constructed from 1,2-Bis(1,2,4-Triazol-4-yl)Ethane and Benzenedicarboxylate. *Dalton Trans.* **2009**, No. 10, 1742. <https://doi.org/10.1039/b812670d>.
- (71) Drabent, K.; Ciunik, Z.; Ozarowski, A. X-Ray Crystal Structures, Electron Paramagnetic Resonance, and Magnetic Studies on Strongly Antiferromagnetically Coupled Mixed μ -Hydroxide- μ - N^1 , N^2 -Triazole-Bridged One Dimensional Linear Chain Copper(II) Complexes. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (8), 3358–3365. <https://doi.org/10.1021/ic7023428>.
- (72) Fernández de Luis, R.; Mesa, J. L.; Urtiaga, M. K.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. Topological Description of a 3D Self-Catenated Nickel Hybrid Vanadate Ni(Bpe)(VO₃)₂. Thermal Stability, Spectroscopic and Magnetic Properties. *New J. Chem.* **2008**, *32* (9), 1582. <https://doi.org/10.1039/b800820e>.
- (73) Turner, D. R.; Pek, S. N.; Cashion, J. D.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Batten, S. R. A Sheet of Clusters: Self-Assembly of a (4,4) Network of FeIII₁₀ Clusters. *Dalton Trans.* **2008**, No. 48, 6877. <https://doi.org/10.1039/b815084b>.
- (74) Park, K. S.; Ni, Z.; Cote, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R. D.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103* (27), 10186–10191. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>.
- (75) Sánchez-Laínez, J.; Zornoza, B.; Orsi, A. F.; Łozińska, M. M.; Dawson, D. M.; Ashbrook, S. E.; Francis, S. M.; Wright, P. A.; Benoit, V.; Llewellyn, P. L.; et al. Synthesis of ZIF-93/11 Hybrid Nanoparticles via Post-Synthetic Modification of ZIF-93 and Their Use for H₂/CO₂ Separation. *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24* (43), 11211–11219. <https://doi.org/10.1002/chem.201802124>.
- (76) Sánchez-Laínez, J.; Veiga, A.; Zornoza, B.; Balestra, S. R. G.; Hamad, S.; Ruiz-Salvador, A. R.; Calero, S.; Téllez, C.; Coronas, J. Tuning the Separation Properties of Zeolitic Imidazolate Framework Core–Shell Structures via Post-Synthetic Modification. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (48), 25601–25608. <https://doi.org/10.1039/C7TA08778K>.
- (77) O’Keeffe, M.; Peskov, M. A.; Ramsden, S. J.; Yaghi, O. M. *Accts. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1782–1789.

- (78) He, M.; Yao, J. F.; Liu, Q.; Zhong, Z. X.; Wang, H. T. Toluene-Assisted Synthesis of RHO-Type Zeolitic Imidazolate Frameworks: Synthesis and Formation Mechanism of ZIF-11 and ZIF-12. *Dalton Trans.* **2013**, 42 (47), 16608–16613. <https://doi.org/10.1039/c3dt52103f>.
- (79) Sanchez-Lainez, J.; Zornoza, B.; Mayoral, A.; Berenguer-Murcia, A.; Cazorla-Amoros, D.; Tellez, C.; Coronas, J. Beyond the H₂/CO₂ Upper Bound: One-Step Crystallization and Separation of Nano-Sized ZIF-11 by Centrifugation and Its Application in Mixed Matrix Membranes. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3 (12), 6549–6556. <https://doi.org/10.1039/c4ta06820c>.
- (80) Duan, J. T.; Pan, Y. C.; Pacheco, F.; Litwiller, E.; Lai, Z. P.; Pinnau, I. High-Performance Polyamide Thin-Film-Nanocomposite Reverse Osmosis Membranes Containing Hydrophobic Zeolitic Imidazolate Framework-8. *J. Membr. Sci.* **2015**, 476, 303–310. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.038>.
- (81) Morris, W.; He, N.; Ray, K. G.; Klonowski, P.; Furukawa, H.; Daniels, I. N.; Houndonougbo, Y. A.; Asta, M.; Yaghi, O. M.; Laird, B. B. A Combined Experimental-Computational Study on the Effect of Topology on Carbon Dioxide Adsorption in Zeolitic Imidazolate Frameworks. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (45), 24084–24090. <https://doi.org/10.1021/jp307170a>.
- (82) Ferey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surble, S.; Margiolaki, I. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. *Science* **2005**, 309 (5743), 2040–2042. <https://doi.org/10.1126/science.1116275>.
- (83) Mitchell, L.; Gonzalez-Santiago, B.; Mowat, J. P. S.; Gunn, M. E.; Williamson, P.; Acerbi, N.; Clarke, M. L.; Wright, P. A. Remarkable Lewis Acid Catalytic Performance of the Scandium Trimesate Metal Organic Framework MIL-100(Sc) for C–C and C–N Bond-Forming Reactions. *Catal Sci Technol* **2013**, 3 (3), 606–617. <https://doi.org/10.1039/C2CY20577G>.
- (84) Zhao, T.; Jeremias, F.; Boldog, I.; Nguyen, B.; Henninger, S. K.; Janiak, C. High-Yield, Fluoride-Free and Large-Scale Synthesis of MIL-101(Cr). *Dalton Trans.* **2015**, 44 (38), 16791–16801. <https://doi.org/10.1039/c5dt02625c>.
- (85) Seoane, B.; Sebastian, V.; Tellez, C.; Coronas, J. Crystallization in THF: The Possibility of One-Pot Synthesis of Mixed Matrix Membranes Containing MOF MIL-68(Al). *Crystengcomm* **2013**, 15 (45), 9483–9490. <https://doi.org/10.1039/c3ce40847g>.
- (86) Barthelet, K.; Marrot, J.; Ferey, G.; Riou, D. V-III(OH)O₂C-C₆H₄-CO₂(Center Dot)(HO₂C-C₆H₄-CO₂H)(x)(DMF)(y)(H₂O)(z) (or MIL-68), a New Vanadocarboxylate with a Large Pore Hybrid Topology: Reticular Synthesis with Infinite Inorganic Building Blocks? *Chem. Commun.* **2004**, No. 5, 520–521. <https://doi.org/10.1039/b312589k>.
- (87) Zornoza, B.; Téllez, C.; Coronas, J. Mixed Matrix Membranes Comprising Glassy Polymers and Dispersed Mesoporous Silica Spheres for Gas Separation. *J. Membr. Sci.* **2011**, 368 (1–2), 100–109. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.027>.
- (88) Kudasheva, A.; Sorribas, S.; Zornoza, B.; Tellez, C.; Coronas, J. Pervaporation of Water/Ethanol Mixtures through Polyimide Based Mixed Matrix Membranes Containing ZIF-8, Ordered Mesoporous Silica and ZIF-8-Silica Core-Shell Spheres. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2015**, 90 (4), 669–677. <https://doi.org/10.1002/jctb.4352>.
- (89) D'Costa, K. Seawater Sulfate Removal with Nanofiltration. *Filtr. Sep.* **2015**, 52 (2), 22–24. [https://doi.org/10.1016/S0015-1882\(15\)30089-6](https://doi.org/10.1016/S0015-1882(15)30089-6).
- (90) Cadotte, J. E.; Forester, R.; Kim, M.; Petersen, R.; Stocker, T. Nanofiltration Membranes Broaden The Use Of Membrane Separation Technology. 12.
- (91) Kong, X.; Zhou, M. Y.; Lin, C. E.; Wang, J.; Zhao, B.; Wei, X. Z.; Zhu, B. K. Polyamide/PVC Based Composite Hollow Fiber Nanofiltration Membranes: Effect of Substrate on Properties and Performance. *J. Membr. Sci.* **2016**, 505, 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.01.028>.

- (92) Zhang, H. Z.; Xu, Z. L.; Tang, Y. J.; Ding, H. Highly Chlorine-Tolerant Performance of Three-Channel Capillary Nanofiltration Membrane with Inner Skin Layer. *J. Membr. Sci.* **2017**, 527, 111–120. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.059>.
- (93) Li, H. B.; Wang, W.; Zhang, Y. F. Preparation and Characterization of High-Selectivity Hollow Fiber Composite Nanofiltration Membrane by Two-Way Coating Technique. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131 (23), 11. <https://doi.org/10.1002/app.41187>.
- (94) Stamatialis, D. F.; Stafie, N.; Buadu, K.; Hempenius, M.; Wessling, M. Observations on the Permeation Performance of Solvent Resistant Nanofiltration Membranes. *J. Membr. Sci.* **2006**, 279 (1–2), 424–433. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.12.033>.
- (95) See-Toh, Y. H.; Ferreira, F. C.; Livingston, A. G. The Influence of Membrane Formation Parameters on the Functional Performance of Organic Solvent Nanofiltration Membranes. *J. Membr. Sci.* **2007**, 299 (1–2), 236–250. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.04.047>.
- (96) Gupta, K. C. Synthesis and Evaluation of Aromatic Polyamide Membranes for Desalination in Reverse-Osmosis Technique. *Appl. Polym.* 1998, 66 (4), 643–653. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19971024\)66:4<643::AID-APP4>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19971024)66:4<643::AID-APP4>3.0.CO;2-S).
- (97) Bulut, M.; Gevers, L. E. M.; Paul, J. S.; Vankelecom, I. F. J.; Jacobs, P. A. Directed Development of High-Performance Membranes via High-Throughput and Combinatorial Strategies. *J. Comb. Chem.* **2006**, 8 (2), 168–173. <https://doi.org/10.1021/cc050103j>.
- (98) Cacho-Bailo, F.; Caro, G.; Etxeberria-Benavides, M.; Karvan, O.; Tellez, C.; Coronas, J. MOF-Polymer Enhanced Compatibility: Post-Annealed Zeolite Imidazolate Framework Membranes inside Polyimide Hollow Fibers. *RSC Adv.* **2016**, 6 (7), 5881–5889. <https://doi.org/10.1039/c5ra26076k>.
- (99) Sánchez-Laínez, J.; Zornoza, B.; Carta, M.; Malpass-Evans, R.; McKeown, N. B.; Téllez, C.; Coronas, J. Hydrogen Separation at High Temperature with Dense and Asymmetric Membranes Based on PIM-EA(H₂)-TB/PBI Blends. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, 57 (49), 16909–16916. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04209>.
- (100) Sánchez-Laínez, J.; Paseta, L.; Navarro, M.; Zornoza, B.; Téllez, C.; Coronas, J. Ultrapervious Thin Film ZIF-8/Polyamide Membrane for H₂/CO₂ Separation at High Temperature without Using Sweep Gas. *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, 5 (19), 1800647. <https://doi.org/10.1002/admi.201800647>.
- (101) Echaide-Gorriz, C.; Navarro, M.; Tellez, C.; Coronas, J. Simultaneous Use of MOFs MIL-101(Cr) and ZIF-11 in Thin Film Nanocomposite Membranes for Organic Solvent Nanofiltration. *Dalton Trans.* **2017**, 46 (19), 6244–6252. <https://doi.org/10.1039/c7dt00197e>.
- (102) Echaide-Gorriz, C.; Sorribas, S.; Tellez, C.; Coronas, J. MOF Nanoparticles of MIL-68(Al), MIL-101(Cr) and ZIF-11 for Thin Film Nanocomposite Organic Solvent Nanofiltration Membranes. *RSC Adv.* **2016**, 6, 90417–90426. <https://doi.org/10.1039/c6ra17522h>.
- (103) Solomon, M. F. J.; Gorgojo, P.; Munoz-Ibanez, M.; Livingston, A. G. Beneath the Surface: Influence of Supports on Thin Film Composite Membranes by Interfacial Polymerization for Organic Solvent Nanofiltration. *J. Membr. Sci.* **2013**, 448, 102–113. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.06.030>.
- (104) Chai, G. Y.; Krantz, W. B. Formation And Characterization Of Polyamide Membranes Via Interfacial Polymerization. *J. Membr. Sci.* **1994**, 93 (2), 175–192. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)80006-5](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)80006-5).
- (105) J. H. Hildebrand. Factors Determining Solubility among Non-Electrolytes. *Proc. N. A. S.* **1950**, 36, 7–15.
- (106) Hansen, C. M. Polymer Science Applied to Biological Problems: Prediction of Cytotoxic Drug Interactions with DNA. *Eur. Polym. J.* **2008**, 44 (9), 2741–2748. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.07.005>.

- (107) Hansen, C. M. 50 Years with Solubility Parameters - Past and Future. *Prog. Org. Coat.* **2004**, 51 (1), 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.05.004>.
- (108) Kosutic, K. Porosity of Some Commercial Reverse Osmosis and Nanofiltration Polyamide Thin-Film Composite Membranes. *J. Membr. Sci.* **2000**, 168 (1–2), 101–108. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00309-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00309-9).
- (109) Bowen, W. R.; Mukhtar, H. Characterisation and Prediction of Separation Performance of Nanofiltration Membranes. *J. Membr. Sci.* **1996**, 112 (2), 263–274. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00302-9](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00302-9).
- (110) Cohen-Tanugi, D.; McGovern, R. K.; Dave, S. H.; Lienhard, J. H.; Grossman, J. C. Quantifying the Potential of Ultra-Permeable Membranes for Water Desalination. *Energy Env. Sci* **2014**, 7 (3), 1134–1141. <https://doi.org/10.1039/C3EE43221A>.
- (111) Xu, P.; Drewes, J. E.; Kim, T.-U.; Bellona, C.; Amy, G. Effect of Membrane Fouling on Transport of Organic Contaminants in NF/RO Membrane Applications. *J. Membr. Sci.* **2006**, 279 (1–2), 165–175. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.12.001>.
- (112) Yu, H.-Y.; Liu, L.-Q.; Tang, Z.-Q.; Yan, M.-G.; Gu, J.-S.; Wei, X.-W. Surface Modification of Polypropylene Microporous Membrane to Improve Its Antifouling Characteristics in an SMBR: Air Plasma Treatment. *J. Membr. Sci.* **2008**, 311 (1–2), 216–224. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.12.016>.
- (113) Li, X. P.; Zhao, C. W.; Yang, M.; Yang, B.; Hou, D. Y.; Wang, T. Reduced Graphene Oxide-NH₂ Modified Low Pressure Nanofiltration Composite Hollow Fiber Membranes with Improved Water Flux and Antifouling Capabilities. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, 419, 418–428. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.080>.
- (114) Liu, M.; Chen, Q.; Wang, L.; Yu, S.; Gao, C. Improving Fouling Resistance and Chlorine Stability of Aromatic Polyamide Thin-Film Composite RO Membrane by Surface Grafting of Polyvinyl Alcohol (PVA). *Desalination* **2015**, 367, 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.03.028>.
- (115) Lee, J.; Yoon, H.; Yoo, J. H.; Choi, D.-C.; Nahm, C. H.; Lee, S. H.; Chae, H.-R.; Kim, Y. H.; Lee, C.-H.; Park, P.-K. Influence of the Sublayer Structure of Thin-Film Composite Reverse Osmosis Membranes on the Overall Water Flux. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2018**, 4 (12), 1912–1922. <https://doi.org/10.1039/C8EW00508G>.
- (116) Ghosh, A. K.; Hoek, E. M. V. Impacts of Support Membrane Structure and Chemistry on Polyamide-Polysulfone Interfacial Composite Membranes. *J. Membr. Sci.* **2009**, 336 (1–2), 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.03.024>.
- (117) Van Goethem, C.; Verbeke, R.; Pfanmoller, M.; Koschine, T.; Dickmann, M.; Timpel-Lindner, T.; Egger, W.; Bals, S.; Vankelecom, I. F. J. The Role of MOFs in Thin-Film Nanocomposite (TFN) Membranes. *J. Membr. Sci.* **2018**, 563, 938–948. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.06.040>.
- (118) Lin, L.; Feng, C.; Lopez, R.; Coronell, O. Identifying Facile and Accurate Methods to Measure the Thickness of the Active Layers of Thin-Film Composite Membranes – A Comparison of Seven Characterization Techniques. *J. Membr. Sci.* **2016**, 498, 167–179. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.09.059>.
- (119) Freger, V. Nanoscale Heterogeneity of Polyamide Membranes Formed by Interfacial Polymerization. *Langmuir* **2003**, 19 (11), 4791–4797. <https://doi.org/10.1021/la020920q>.
- (120) Solomon, M. F. J.; Bhole, Y.; Livingston, A. G. High Flux Membranes for Organic Solvent Nanofiltration (OSN)-Interfacial Polymerization with Solvent Activation. *J. Membr. Sci.* **2012**, 423, 371–382. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.08.030>.
- (121) Hermans, S.; Marien, H.; Van Goethem, C.; Vankelecom, I. F. J. Recent Developments in Thin Film (Nano)Composite Membranes for Solvent Resistant Nanofiltration. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2015**, 8, 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2015.01.009>.

- (122) Lau, W. J.; Ismail, A. F.; Misdan, N.; Kassim, M. A. A Recent Progress in Thin Film Composite Membrane: A Review. *Desalination* **2012**, 287, 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.004>.
- (123) Stern, S. A.; Sinclair, T. F.; Gareis, P. J.; Vahldieck, N. P.; Mohr, P. H. Helium Recovery By Permeation. *Ind. Eng. Chem.* **1965**, 57 (2), 49–60. <https://doi.org/10.1021/ie50662a008>.
- (124) Srinivasan, R.; Firebaugh, S. L.; Hsing, I. M.; Ryley, J.; Harold, M. P.; Jensen, K. F.; Schmidt, M. A.; Ieee. Chemical Performance and High Temperature Characterization of Micromachined Chemical Reactors. *Transducers 97 - 1997 Int. Conf. Solid-State Sens. Actuators Dig. Tech. Pap. Vols 1 2* **1997**, 163–166.
- (125) Verissimo, S.; Peinemann, K. V.; Bordado, J. Thin-Film Composite Hollow Fiber Membranes: An Optimized Manufacturing Method. *J. Membr. Sci.* **2005**, 264 (1–2), 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.04.020>.
- (126) Morgan, P. W.; Kwolek, S. L. Interfacial Polycondensation. II. Fundamentals of Polymer Formation at Liquid Interfaces. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1996**, 34 (4), 531–559. <https://doi.org/10.1002/pola.1996.816>.
- (127) Hermans, S.; Dom, E.; Marien, H.; Koeckelberghs, G.; Vankelecom, I. F. J. Efficient Synthesis of Interfacially Polymerized Membranes for Solvent Resistant Nanofiltration. *J. Membr. Sci.* **2015**, 476, 356–363. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.046>.
- (128) Wang, L. Y.; Fang, M. Q.; Liu, J.; He, J.; Deng, L. H.; Lib, J. D.; Lei, J. D. The Influence of Dispersed Phases on Polyamide/ZIF-8 Nanofiltration Membranes for Dye Removal from Water. *RSC Adv.* **2015**, 5 (63), 50942–50954. <https://doi.org/10.1039/c5ra06185g>.
- (129) Yang, S.; Liu, Z. Z. Preparation and Characterization of Polyacrylonitrile Ultrafiltration Membranes. *J. Membr. Sci.* **2003**, 222 (1–2), 87–98. [https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(03\)00220-5](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(03)00220-5).
- (130) Mukherjee, D.; Kulkarni, A.; Gill, W. N. Chemical Treatment for Improved Performance of Reverse Osmosis Membranes. *Desalination* **1996**, 104 (3), 239–249. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(96\)00047-1](https://doi.org/10.1016/0011-9164(96)00047-1).
- (131) Ahmad, A. L.; Ooi, B. S. Properties-Performance of Thin Film Composites Membrane: Study on Trimesoyl Chloride Content and Polymerization Time. *J. Membr. Sci.* **2005**, 255 (1–2), 67–77. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.01.021>.
- (132) Lind, M. L.; Ghosh, A. K.; Jawor, A.; Huang, X. F.; Hou, W.; Yang, Y.; Hoek, E. M. V. Influence of Zeolite Crystal Size on Zeolite-Polyamide Thin Film Nanocomposite Membranes. *Langmuir* **2009**, 25 (17), 10139–10145. <https://doi.org/10.1021/la900938x>.
- (133) Yang, X. J.; Livingston, A. G.; dos Santos, L. F. Experimental Observations of Nanofiltration with Organic Solvents. *J. Membr. Sci.* **2001**, 190 (1), 45–55. [https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(01\)00392-1](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(01)00392-1).
- (134) Paseta, L.; Potier, G.; Abbott, S.; Coronas, J. Using Hansen Solubility Parameters to Study the Encapsulation of Caffeine in MOFs. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13 (6), 1724–1731. <https://doi.org/10.1039/c4ob01898b>.
- (135) Jhaveri, J. H.; Murthy, Z. V. P. A Comprehensive Review on Anti-Fouling Nanocomposite Membranes for Pressure Driven Membrane Separation Processes. *Desalination* **2016**, 379, 137–154. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.11.009>.
- (136) Zornoza, B.; Seoane, B.; Zamaro, J. M.; Tellez, C.; Coronas, J. Combination of MOFs and Zeolites for Mixed-Matrix Membranes. *Chemphyschem* **2011**, 12 (15), 2781–2785. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100583>.
- (137) Valero, M.; Zornoza, B.; Tellez, C.; Coronas, J. Mixed Matrix Membranes for Gas Separation by Combination of Silica MCM-41 and MOF NH₂-MIL-53(Al) in Glassy Polymers. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, 192, 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.09.018>.

- (138) Jeazet, H. B. T.; Staudt, C.; Janiak, C. Metal-Organic Frameworks in Mixed-Matrix Membranes for Gas Separation. *Dalton Trans.* **2012**, 41 (46), 14003–14027. <https://doi.org/10.1039/c2dt31550e>.
- (139) Manttari, M.; Pihlajamäki, A.; Kaipainen, E.; Nystrom, M. Effect of Temperature and Membrane Pre-Treatment by Pressure on the Filtration Properties of Nanofiltration Membranes. *Desalination* **2002**, 145 (1–3), 81–86. [https://doi.org/10.1016/s0011-9164\(02\)00390-9](https://doi.org/10.1016/s0011-9164(02)00390-9).
- (140) Sharma, R. R.; Agrawal, R.; Chellam, S. Temperature Effects on Sieving Characteristics of Thin-Film Composite Nanofiltration Membranes: Pore Size Distributions and Transport Parameters. *J. Membr. Sci.* **2003**, 223 (1–2), 69–87. [https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(03\)00310-7](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(03)00310-7).
- (141) He, Y.; Li, G. M.; Wang, H.; Zhao, J. F.; Su, H. X.; Huang, Q. Y. Effect of Operating Conditions on Separation Performance of Reactive Dye Solution with Membrane Process. *J. Membr. Sci.* **2008**, 321 (2), 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.056>.
- (142) Cacho-Bailo, F.; Tellez, C.; Coronas, J. Interactive Thermal Effects on Metal-Organic Framework Polymer Composite Membranes. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22 (28), 9533–9536. <https://doi.org/10.1002/chem.201601530>.
- (143) Jin, R. Z.; Bian, Z.; Li, J. Z.; Ding, M. X.; Gao, L. X. ZIF-8 Crystal Coatings on a Polyimide Substrate and Their Catalytic Behaviours for the Knoevenagel Reaction. *Dalton Trans.* **2013**, 42 (11), 3936–3940. <https://doi.org/10.1039/c2dt32161k>.
- (144) Zamaro, J. M.; Perez, N. C.; Miro, E. E.; Casado, C.; Seoane, B.; Tellez, C.; Coronas, J. HKUST-1 MOF: A Matrix to Synthesize CuO and CuO-CeO₂ Nanoparticle Catalysts for CO Oxidation. *Chem. Eng. J.* **2012**, 195, 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.091>.
- (145) Hong, D. Y.; Hwang, Y. K.; Serre, C.; Ferey, G.; Chang, J. S. Porous Chromium Terephthalate MIL-101 with Coordinatively Unsaturated Sites: Surface Functionalization, Encapsulation, Sorption and Catalysis. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19 (10), 1537–1552. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801130>.
- (146) Kim, J.; Bhattacharjee, S.; Jeong, K. E.; Jeong, S. Y.; Ahn, W. S. Selective Oxidation of Tetralin over a Chromium Terephthalate Metal Organic Framework, MIL-101. *Chem. Commun.* **2009**, No. 26, 3904–3906. <https://doi.org/10.1039/b902699a>.
- (147) Mohapatra, S. K.; Hussain, F.; Selvam, P. Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Chromium-Containing Hexagonal Mesoporous Aluminophosphate Molecular Sieves. *Catal. Lett.* **2003**, 85 (3–4), 217–222. <https://doi.org/10.1023/a:1022102031892>.
- (148) Fairen-Jimenez, D.; Moggach, S. A.; Wharmby, M. T.; Wright, P. A.; Parsons, S.; Duren, T. Opening the Gate: Framework Flexibility in ZIF-8 Explored by Experiments and Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (23), 8900–8902. <https://doi.org/10.1021/ja202154j>.
- (149) Liedana, N.; Galve, A.; Rubio, C.; Tellez, C.; Coronas, J. CAF@ZIF-8: One-Step Encapsulation of Caffeine in MOF. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4 (9), 5016–5021. <https://doi.org/10.1021/am301365h>.
- (150) Zhu, Y.; Ciston, J.; Zheng, B.; Miao, X.; Czarnik, C.; Pan, Y.; Sougrat, R.; Lai, Z.; Hslung, C.-E.; Yao, K.; et al. Unravelling Surface and Interfacial Structures of a Metal-Organic Framework by Transmission Electron Microscopy. *Nat. Mater.* **2017**, 16, 532–536. <https://doi.org/10.1038/nmat4852>.
- (151) Freger, V. Swelling and Morphology of the Skin Layer of Polyamide Composite Membranes: An Atomic Force Microscopy Study. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38 (11), 3168–3175. <https://doi.org/10.1021/es034815u>.

- (152) Yao, W. X.; Kennedy, K. J.; Tam, C. M.; Hazlett, J. D. Pretreatment Of Kraft Pulp Bleach Plant Effluent By Selected Ultrafiltration Membranes. *Can. J. Chem. Eng.* **1994**, 72 (6), 991–999.
- (153) Coronas, J.; Santamaria, J. Separations Using Zeolite Membranes. *Sep. Purif. Methods* **1999**, 28 (2), 127–177. <https://doi.org/10.1080/03602549909351646>.
- (154) Kong, X.; Zhang, Y.; Zeng, S. Y.; Zhu, B. K.; Zhu, L. P.; Fang, L. F.; Matsuyama, H. Incorporating Hyperbranched Polyester into Cross-Linked Polyamide Layer to Enhance Both Permeability and Selectivity of Nanofiltration Membrane. *J. Membr. Sci.* **2016**, 518, 141–149. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.07.037>.
- (155) Kong, X.; Qiu, Z. L.; Lin, C. E.; Song, Y. Z.; Zhu, B. K.; Zhu, L. P.; Wei, X. Z. High Permselectivity Hyperbranched Polyester/Polyamide Ultrathin Films with Nanoscale Heterogeneity. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5 (17), 7876–7884. <https://doi.org/10.1039/c7ta00246g>.
- (156) Shi, L.; Chou, S. R.; Wang, R.; Fang, W. X.; Tang, C. Y.; Fane, A. G. Effect of Substrate Structure on the Performance of Thin-Film Composite Forward Osmosis Hollow Fiber Membranes. *J. Membr. Sci.* **2011**, 382 (1–2), 116–123. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.07.045>.
- (157) Lee, J.; Wang, R.; Bae, T. H. High-Performance Reverse Osmosis Membranes Fabricated on Highly Porous Microstructured Supports. *Desalination* **2018**, 436, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.01.037>.
- (158) Ren, J.; Chowdhury, M. R.; Qi, J.; Xia, L. L.; Huey, B. D.; McCutcheon, J. R. Relating Osmotic Performance of Thin Film Composite Hollow Fiber Membranes to Support Layer Surface Pore Size. *J. Membr. Sci.* **2017**, 540, 344–353. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.024>.
- (159) Xie, Q.; Zhang, S.; Hong, Z.; Ma, H.; Liu, C.; Shao, W. Effects of Casting Solvents on the Morphologies, Properties, and Performance of Polysulfone Supports and the Resultant Graphene Oxide-Embedded Thin-Film Nanocomposite Nanofiltration Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, 57 (48), 16464–16475. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04515>.
- (160) Razmjou, A.; Mansouri, J.; Chen, V. The Effects of Mechanical and Chemical Modification of TiO₂ Nanoparticles on the Surface Chemistry, Structure and Fouling Performance of PES Ultrafiltration Membranes. *J. Membr. Sci.* **2011**, 378 (1–2), 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.019>.
- (161) Rajaeian, B.; Rahimpour, A.; Tade, M. O.; Liu, S. M. Fabrication and Characterization of Polyamide Thin Film Nanocomposite (TFN) Nanofiltration Membrane Impregnated with TiO₂ Nanoparticles. *Desalination* **2013**, 313, 176–188. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.12.012>.
- (162) Abadikhah, H.; Kalali, E. N.; Behzadi, S.; Khan, S. A.; Xu, X.; Agathopoulos, S. Amino Functionalized Silica Nanoparticles Incorporated Thin Film Nanocomposite Membrane with Suppressed Aggregation and High Desalination Performance. *Polymer* **2018**, 154, 200–209. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.09.007>.
- (163) Jiang, Z. W.; Karan, S.; Livingston, A. G. Water Transport through Ultrathin Polyamide Nanofilms Used for Reverse Osmosis. *Adv. Mater.* **2018**, 30 (15), 7. <https://doi.org/10.1002/adma.201705973>.
- (164) Lai, G. S.; Lau, W. J.; Goh, P. S.; Ismail, A. F.; Tan, Y. H.; Chong, C. Y.; Krause-Rehberg, R.; Awad, S. Tailor-Made Thin Film Nanocomposite Membrane Incorporated with Graphene Oxide Using Novel Interfacial Polymerization Technique for Enhanced Water Separation. *Chem. Eng. J.* **2018**, 344, 524–534. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.116>.
- (165) Zhou, B. W.; Zhang, H. Z.; Xu, Z. L.; Tang, Y. J. Interfacial Polymerization on PES Hollow Fiber Membranes Using Mixed Diamines for Nanofiltration Removal of Salts

- Containing Oxyanions and Ferric Ions. *Desalination* **2016**, 394, 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.05.016>.
- (166) Sun, S. P.; Chan, S. Y.; Chung, T. S. A Slow-Fast Phase Separation (SFPS) Process to Fabricate Dual-Layer Hollow Fiber Substrates for Thin-Film Composite (TFC) Organic Solvent Nanofiltration (OSN) Membranes. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, 129, 232–242. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.02.043>.
- (167) Liu, J. Q.; Xu, Z. L.; Li, X. H.; Zhang, Y.; Zhou, Y.; Wang, Z. X.; Wang, X. J. An Improved Process to Prepare High Separation Performance PA/PVDF Hollow Fiber Composite Nanofiltration Membranes. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, 58 (1), 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.009>.
- (168) Zhang, H. Z.; Xu, Z. L.; Ding, H.; Tang, Y. J. Positively Charged Capillary Nanofiltration Membrane with High Rejection for Mg^{2+} and Ca^{2+} and Good Separation for Mg^{2+} and Li^+ . *Desalination* **2017**, 420, 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.07.011>.
- (169) Yang; Zhou; Feng; Rui; Zhang; Zhang. A Review on Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes for Water Purification. *Polymers* **2019**, 11 (8), 1252. <https://doi.org/10.3390/polym11081252>.
- (170) Yin, J.; Zhu, G.; Deng, B. Graphene Oxide (GO) Enhanced Polyamide (PA) Thin-Film Nanocomposite (TFN) Membrane for Water Purification. *Desalination* **2016**, 379, 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.11.001>.
- (171) Ma, D. C.; Peh, S. B.; Han, G.; Chen, S. B. Thin-Film Nanocomposite (TFN) Membranes Incorporated with Super-Hydrophilic Metal-Organic Framework (MOF) UiO-66: Toward Enhancement of Water Flux and Salt Rejection. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9 (8), 7523–7534. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14223>.
- (172) Sarango, L.; Paseta, L.; Navarro, M.; Zornoza, B.; Coronas, J. Controlled Deposition of MOFs by Dip-Coating in Thin Film Nanocomposite Membranes for Organic Solvent Nanofiltration. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, 59, 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.09.053>.
- (173) Van Goethem, C.; Verbeke, R.; Hermans, S.; Bernstein, R.; Vankelecom, I. F. J. Controlled Positioning of MOFs in Interfacially Polymerized Thin-Film Nanocomposites. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4 (42), 16368–16376. <https://doi.org/10.1039/c6ta05175h>.
- (174) Navarro, M.; Benito, J.; Paseta, L.; Gascon, I.; Coronas, J.; Tellez, C. Thin-Film Nanocomposite Membrane with the Minimum Amount of MOF by the Langmuir-Schaefer Technique for Nanofiltration. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10 (1), 1278–1287. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17477>.
- (175) Xiang, F. M.; Marti, A. M.; Hopkinson, D. P. Layer-by-Layer Assembled Polymer/MOF Membrane for H_2/CO_2 Separation. *J. Membr. Sci.* **2018**, 556, 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.081>.
- (176) Wang, L. Y.; Fang, M. Q.; Liu, J.; He, J.; Li, J. D.; Lei, J. D. Layer-by-Layer Fabrication of High-Performance Polyamide/ZIF-8 Nanocomposite Membrane for Nanofiltration Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (43), 24082–24093. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07128>.
- (177) Liu, T. Y.; Liu, Z. H.; Zhang, R. X.; Wang, Y.; Van der Bruggen, B.; Wang, X. L. Fabrication of a Thin Film Nanocomposite Hollow Fiber Nanofiltration Membrane for Wastewater Treatment. *J. Membr. Sci.* **2015**, 488, 92–102. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.04.020>.
- (178) An, X.; Ingole, P. G.; Choi, W. K.; Lee, H. K.; Hong, S. U.; Jeon, J. D. Enhancement of Water Vapor Separation Using ETS-4 Incorporated Thin Film Nanocomposite Membranes Prepared by Interfacial Polymerization. *J. Membr. Sci.* **2017**, 531, 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.045>.
- (179) Gai, W.; Zhao, D. L.; Chung, T.-S. Thin Film Nanocomposite Hollow Fiber Membranes Comprising Na^+ Functionalized Carbon Quantum Dots for Brackish Water Desalination. *Water Res.* **2019**, 154, 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.01.043>.

- (180) Lin, Y.; Chen, Y.; Wang, R. Thin Film Nanocomposite Hollow Fiber Membranes Incorporated with Surface Functionalized HKUST-1 for Highly-Efficient Reverses Osmosis Desalination Process. *J. Membr. Sci.* **2019**, *589*, 117249. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117249>.
- (181) Urper-Bayram, G. M.; Sayinli, B.; Bossa, N.; Ngaboyamahina, E.; Sengur-Tasdemir, R.; Ates-Genceli, E.; Wiesner, M.; Koyuncu, I. Thin Film Nanocomposite Nanofiltration Hollow Fiber Membrane Fabrication and Characterization by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Polym. Bull.* **2019**. <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02905-w>.
- (182) Plisko, T. V.; Liubimova, A. S.; Bilyukevich, A. V.; Penkova, A. V.; Dmitrenko, M. E.; Mikhailovskii, V. Y.; Melnikova, G. B.; Semenov, K. N.; Doroshkevich, N. V.; Kuzminova, A. I. Fabrication and Characterization of Polyamide-Fullerenol Thin Film Nanocomposite Hollow Fiber Membranes with Enhanced Antifouling Performance. *J. Membr. Sci.* **2018**, *551*, 20–36. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.01.015>.
- (183) Ingole, P. G.; Pawar, R. R.; Baig, M. I.; Jeon, J. D.; Lee, H. K. Thin Film Nanocomposite (TFN) Hollow Fiber Membranes Incorporated with Functionalized Acid-Activated Bentonite (ABn-NH) Clay: Towards Enhancement of Water Vapor Permeance and Selectivity. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (39), 20947–20958. <https://doi.org/10.1039/c7ta04945e>.
- (184) Baig, M. I.; Ingole, P. G.; Jeon, J.; Hong, S. U.; Choi, W. K.; Lee, H. K. Water Vapor Transport Properties of Interfacially Polymerized Thin Film Nanocomposite Membranes Modified with Graphene Oxide and GO-TiO₂ Nanofillers. *Chem. Eng. J.* **2019**, *373*, 1190–1202. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.122>.
- (185) Xu, Y.; Gao, X.; Wang, X.; Wang, Q.; Ji, Z.; Wang, X.; Wu, T.; Gao, C. Highly and Stably Water Permeable Thin Film Nanocomposite Membranes Doped with MIL-101 (Cr) Nanoparticles for Reverse Osmosis Application. *Materials* **2016**, *9* (11), 870. <https://doi.org/10.3390/ma9110870>.
- (186) Leus, K.; Bogaerts, T.; De Decker, J.; Depauw, H.; Hendrickx, K.; Vrielinck, H.; Van Speybroeck, V.; Van Der Voort, P. Systematic Study of the Chemical and Hydrothermal Stability of Selected “Stable” Metal Organic Frameworks. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *226*, 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.055>.
- (187) Xia, X.; Xu, Y.; Chen, Y.; Liu, Y.; Lu, Y.; Shao, L. Fabrication of MIL-101(Cr/Al) with Flower-like Morphology and Its Catalytic Performance. *Appl. Catal. Gen.* **2018**, *559*, 138–145. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.04.020>.
- (188) Sprung, M. M. A Summary of the Reactions of Aldehydes with Amines. *Chem. Rev.* **1940**, *26* (3), 297–338. <https://doi.org/10.1021/cr60085a001>.
- (189) Biswal, B. P.; Panda, T.; Banerjee, R. Solution Mediated Phase Transformation (rho to sod) in Porous Co-Imidazolate Based Zeolitic Frameworks with High Water Stability. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (97), 11868–11870. <https://doi.org/10.1039/c2cc36651g>.
- (190) Liu, X. L.; Li, Y. S.; Ban, Y. J.; Peng, Y.; Jin, H.; Yang, W. S.; Li, K. Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework Nanocrystals. *Mater. Lett.* **2014**, *136*, 341–344. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.08.058>.
- (191) Ray, K. G.; Olmsted, D. L.; Burton, J. M. R.; Houndonougbo, Y.; Laird, B. B.; Asta, M. Gas Membrane Selectivity Enabled by Zeolitic Imidazolate Framework Electrostatics. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (13), 3976–3985. <https://doi.org/10.1021/cm5015477>.
- (192) Marti, A. M.; Wickramanayake, W.; Dahe, G.; Sekizkardes, A.; Bank, T. L.; Hopkinson, D. P.; Venna, S. R. Continuous Flow Processing of ZIF-8 Membranes on Polymeric Porous Hollow Fiber Supports for CO₂ Capture. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (7), 5678–5682. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b16297>.
- (193) Ingole, P. G.; Sohail, M.; Abou-Elanwar, A. M.; Baig, M. I.; Jeon, J. D.; Choi, W. K.; Kim, H.; Lee, H. K. Water Vapor Separation from Flue Gas Using MOF Incorporated Thin Film

- Nanocomposite Hollow Fiber Membranes. *Chem. Eng. J.* **2018**, 334, 2450–2458. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.123>.
- (194) Dow. FILMTEC™ BW30-4040. *FILMTEC™ BW30-4040*, 2019.
- (195) Dow. FILMTEC™ SW30HR. *FILMTEC™ SW30HR*, 2019.
- (196) Nitto. Hydranautics SWC Membranes SWC4-MAX. *Hydranautics SWC Membranes SWC4-MAX*, 2019.
- (197) Boussu, K.; Van der Bruggen, B.; Volodin, A.; Van Haesendonck, C.; Delcour, J. A.; Van der Meeren, P.; Vandecasteele, C. Characterization of Commercial Nanofiltration Membranes and Comparison with Self-Made Polyethersulfone Membranes. *Desalination* **2006**, 191 (1–3), 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.07.025>.
- (198) Dow. GE Membranes HL2540FM. *GE Membranes HL2540FM*, 2019.
- (199) Polymem. Reverse Osmosis Membranes. *Reverse Osmosis Membranes*, 2019.

12.2. Glosario

A	Absorbancia
A'	Área de la membrana
AFM	Atomic force microscope
AO	Acridine orange
ATR	Attenuated total reflectance
bdc	tereftalato
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CFD	Computational fluid dynamics
ci	Concentración de un componente
Cp	Calor específico
CQD	Quantum dots
CREG	Catalysis, molecular separations and reactors engineering group
D	Longitud característica
dc_i/dx	Gradiente de concentración del componente i
D_i	Coeficiente de difusión de un componente i
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DTG	TGA derivatives
$d\mu_i/dx$	Gradiente de un potencial químico a través de la pared (membrana)
$d\psi/dx$	Electrodifusión por potencial eléctrico
E	Energía de cohesión
ED	Energía de fuerzas de dispersión atómicas
EDS	X-ray spectrometry
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EH	Energía de fuerzas moleculares de puente de hidrógeno
EP	Energía de fuerzas moleculares dipolo permanente-dipolo permanente
F	Constante de Faraday
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy
HDA	Hexanodiamina
HKUST-1	Hong Kong University of Science and Technology
HSP	Hansen solubility parameters
INA	Instituto de nanociencia de Aragón
IP	Interfacial polymerization
IPA	Isopropanol
ISA	Integrally skinned asymmetric
J_i	Transporte de componente 1 (disolvente) a través de la membrana
J_v	Convección con el volumen total de disolución impulsada por un gradiente de presión
k	Coeficiente de permeabilidad
k'	Conductividad térmica del fluido
K_i	Factor de rechazo de un componente i
l	Longitud (grosor) de la pared (membrana)
l'	Longitud atravesada por la luz en el medio
LMA	Laboratorio de microscopía avanzada

MIL	Materiaux de l'Institute Lavoisier
mIm	2-metil-imidazol
mImc	4-metil-5-imidazolcarboxaldehido
MOF	Metal-organic framework
MPD	m-fenilendiamina
MWCO	Molecular weight cut-off
ni	Fracción molar de i (mol/mol)
NMP	N-metil-2-pirrolidona
OSN	Organic solvent nanofiltration
p	Presión
PA	Poliamida
PAN	Poliacrilonitrilo
PEG	Polietilenglicol
PeL	Número de Péclet térmico
PES	Polietersulfona
PI	Poliimida
PSf	Polisulfona
PVC	Policloruro de vinilo
PVDF	Polifluoruro de vinilideno
Q	Caudal de permeado
QCM	Quartz crystal microbalance
R	Radio del menisco de un fluido contenido en un recipiente
Ra	Ratio entre los parámetros de solubilidad de Hansen de dos componentes
RB	Rose bengal
RBS	Rutherford backscattering spectrometry
Re	Número de Reynolds
RMS	Root mean square
rp	Tamaño de poro
SEM	Scanning electron microscope
STEM	Scanning transmission electron microscopy
SY	Sunset yellow
T	Temperatura
t	Tiempo
T'	Matriz inversa de las tres componentes de la velocidad en cada una de las tres direcciones del espacio
TEM	Transmission electron microscope
TFC	Thin film composite
TFN	Thin film nanocomposite
TGA	Thermogravimetric analysis
TMC	Tricloruro de 1, 3, 5 - benzeno tricarbonilo
u	Vector velocidad del fluido en la dirección axial de una tubería (fibra hueca)
V	Volumen de permeado
v	Velocidad
vi	Volumen molar del componente i
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	X-ray diffraction

z	Valencia del electrolito
ZIF	Zeolitic imidazole framework
γ	Tensión superficial
γ_i'	Coeficiente de actividad de i (mol/mol)
δ	Parámetro de solubilidad
δ_D	Parámetro de solubilidad asociado a las fuerzas de dispersión atómicas
δ_H	Parámetro de solubilidad asociado a las fuerzas moleculares de puente de hidrógeno
δ_P	Parámetro de solubilidad asociado a las fuerzas moleculares dipolo permanente-dipolo permanente
ε	Porosidad de la pared (membrana)
ε'	Absortividad
η	Viscosidad
θ	Ángulo de incidencia del haz de rayos X en el XRD
ρ	Densidad del fluido
τ	Tortuosidad de la porosidad de la pared (membrana)