



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Membranas ultrafinas de poliamida preparadas
mediante polimerización interfacial a alta
temperatura para separaciones de H₂/CH₄

Ultrathin polyamide membranas prepared by high
temperatura interfacial polymerization for H₂/CH₄
separations

Autor

Alejandro García Burgaleta

Directora

Patricia Gorgojo Alonso

Directora

José Miguel Luque Alled

Titulación del autor

Ingeniería Química

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
Zaragoza, Agosto 2023

Resumen

Este Trabajo de Fin de Grado, cuya parte experimental ha sido desarrollada en la Universidad de Zaragoza, en el departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente y en el Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), se resume en la memoria “Membranas ultrafinas de poliamida preparadas mediante polimerización interfacial a alta temperatura para separaciones de H₂/CH₄”.

El objetivo principal de este proyecto es tanto la síntesis como la caracterización de membranas poliméricas efectivas para la separación de mezclas gaseosas de H₂/CH₄. Para conseguir esta optimización es necesario precisar dos parámetros fundamentales; la permeación del gas que se desea separar, así como la selectividad (ratio de las permeabilidades de cada gas) que posee dicha membrana para separar una mezcla de gases.

Se han sintetizado membranas del tipo “Thin film composite” (TFC) o “Compuesto de película delgada” de poliamida sobre soportes porosos. La síntesis se ha realizado mediante polimerización interfacial entre fases vapor-líquido y de modo convencional entre fases líquido-líquido. Además, se estudiaron diferentes parámetros como la temperatura de las fases reaccionantes, la porosidad y rugosidad del soporte y la naturaleza del mismo. Además, se añadió una capa intermedia (gutter-layer) de un polímero elastómero, la silicona poldimetilsiloxano (PDMS) con el objetivo de mejorar la formación de la capa de poliamida, al estar soportada sobre una superficie más homogénea y con menos defectos. Posteriormente se sintetizaron membranas TFC mediante polimerización interfacial a alta temperatura, variando a su vez el soporte escogido. Para la caracterización de los soportes y las membranas se han utilizado distintos métodos: microscopía electrónica de barrido (SEM), medidas de porosidad, ángulo de contacto y permeabilidad. A su vez, se han llevado a cabo medidas de separación de gases a temperatura constante (35^o) y 3 bar para las diferentes membranas sintetizadas.

Tras los distintos ensayos, se ha observado que el método de síntesis óptimo es el de polimerización interfacial a alta temperatura. Siendo la temperatura óptima de 80°C en la fase orgánica y el disolvente óptimo utilizado el IssoparaffinG. Con estas condiciones se ha conseguido sintetizar membranas con una permeabilidad de 35 GPU (gas permeation unit) y una selectividad H₂/CH₄ de 26,5, siendo la mayor obtenida en los diferentes ensayos a pesar de su baja permeabilidad.

Índice

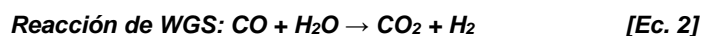
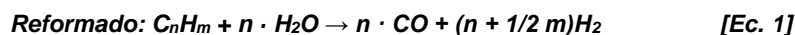
1	Introducción.....	1
1.1	Separación de Hidrógeno.....	1
1.2	Tecnología de membranas para separación de Hidrogeno	2
1.3	Objetivos del estudio.....	6
2	Método experimental	7
2.1	Fabricación de soportes	7
2.1.1	Fabricación de soportes de P-84.....	7
2.1.2	Fabricación de soportes de PSF	8
2.2	Preparación de membranas TFC	8
2.2.1	Polimerización interfacial a temperatura.....	8
2.2.2	Polimerización interfacial en fase vapor	9
2.2.3	Gutter-layer.....	10
2.3	Caracterización de las membranas	11
2.3.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	11
2.3.2	Porosidad de los soportes.....	11
2.3.3	Ángulo de contacto	11
2.3.4	Permeabilidad en los soportes mediante uso de un burbujímetro	12
2.4	Medidas de separación de gases.....	12
3	Análisis de los resultados experimentales	13
3.1	Caracterización de soportes.....	13
3.1.1	SEM.....	15

3.2	Caracterización de las membranas	17
3.2.1	SEM.....	18
3.3	Influencia del soporte	20
3.4	Estudio de la influencia de la superficie.....	21
3.5	Comparación entre membranas preparadas por VIP y cIP.....	22
3.6	Estudio de la influencia de la temperatura.....	23
3.7	Optimización de la temperatura y disolvente.....	24
4	Conclusiones y trabajo futuro	25
5	Bibliografía	26
6	Anexos	¡Error! Marcador no definido.
6.1	Permeabilidad	¡Error! Marcador no definido.
6.2	Soportes comerciales.....	¡Error! Marcador no definido.
6.3	Código de membranas sintetizadas	¡Error! Marcador no definido.
6.4	Ángulos de contacto.....	¡Error! Marcador no definido.

1 Introducción

1.1 Separación de Hidrógeno

El H₂ es el elemento más abundante en el Universo, pero no se encuentra en un estado puro y suficientemente abundante en la Tierra (1). Sin embargo, en la actualidad, existen diversos procesos para la obtención de H₂, como son: la oxidación y/o reformado de hidrocarburos, el reformado catalítico de metano (SMR, steam methane reforming) y la gasificación de carbón (2). Mediante el SMR, además de obtener H₂ también se obtiene el CH₄ que queda sin reaccionar y el CO como producto de la reacción (Ec. 1). Además, va acompañada de la reacción de “water gas shift” (WGS) en la que se hace reaccionar parte del monóxido de carbono producido (Ec.2) para obtener más H₂ (3). Por ello, el tipo de proceso por el cual se obtiene el hidrógeno va a implicar una etapa de purificación posterior, donde se separen el H₂ y el CH₄ (4).



Para poder purificar la corriente de H₂ en este tipo de procesos, existen diferentes técnicas a emplear. Estas técnicas dependen de que impurezas estén presentes; de la concentración de hidrógeno en la corriente que se va a tratar y del objetivo de concentración requerido (4). Entre las tecnologías más implantadas se encuentran la adsorción con ciclos PSA, la destilación criogénica y la separación con membranas. Entre todas las tecnologías de separación mencionadas, la separación por membranas se presenta como una de las opciones más atractivas para la industria (5), como podemos observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de las técnicas para la purificación de H₂.

Tecnología	Ventajas	Desventajas
Absorción química	- Es posible reutilizar el disolvente y recuperar el H ₂	- Alto consumo de energía - Corrosión del equipo - Bajo flujo de gas

<p align="center">Destilación criogénica</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Alta pureza 	<ul style="list-style-type: none"> - Requiere H₂O - Grandes equipos (coste y operabilidad) - Uso intensivo de energía (principal desventaja)
<p align="center">Adsorción con cambio de presión</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Mayor pureza que membranas - Más económico que absorción y destilación 	<ul style="list-style-type: none"> - Menor pureza que la destilación y la absorción - Menos económico que las membranas - Adsorbentes con baja capacidad - Peor tratamiento de gas con metano
<p align="center">Membranas</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Menor consumo energético - Gran eficiencia - Módulos a gran escala - Materiales con propiedades específicas 	<ul style="list-style-type: none"> - Poco resistente en condiciones extremas - No aplicable a grandes flujos

Por otra parte, el mercado de membranas como técnica de separación de gases ha aumentado considerablemente en las últimas décadas, desde que se inició en 1970 (8). Las aplicaciones que han tenido en la industria se implantaron en la última década del siglo XX; hoy en día siguen siendo las mayoritarias en la industria (9).

1.2 Tecnología de membranas para separación de Hidrogeno

Las membranas son barreras semipermeables que, por su naturaleza física, permiten tan solo el paso de elementos específicos (10), siendo necesaria una fuerza impulsora para que los compuestos superen la resistencia que ofrece. En separación de gases, la diferencia de presión parcial se utiliza como fuerza impulsora. Por ello la corriente de alimentación se encuentra a alta presión y existe una gran diferencia entre el coeficiente de permeación (12).

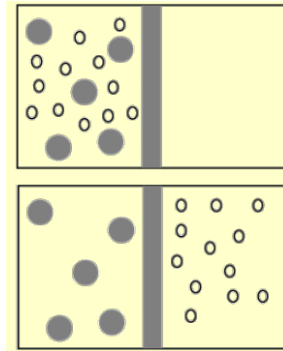


Figura 1. Membrana como barrera semipermeable (6)

Las membranas poliméricas pueden ser divididas en dos grandes grupos, atendiendo a su estructura, simétricas y asimétricas (13). Por un lado, las membranas simétricas mantienen una estructura común a lo largo de esta y pueden ser tanto densas como porosas. Sin embargo, las membranas asimétricas muestran diferentes estructuras a lo largo de la membrana. Un ejemplo de estas últimas pueden ser las llamadas “Thin film composite” (TFC), las cuales están generalmente compuestas por una fina capa selectiva que se forma sobre un soporte poroso (Figura 2). También, como podemos observar en la Figura 2, en ocasiones se añade una capa intermedia llamada “gutter layer”. Esta capa aumenta la compatibilidad entre la capa porosa (soporte) y la capa densa (selectiva) reduciendo los defectos de esta última. Además, la adición de la capa intermedia puede modificar el mecanismo de transporte. La capa selectiva puede depositarse en el soporte con distintas técnicas, como son el recubrimiento por inmersión (dip-coating), el recubrimiento por rotación (spin-coating) o la polimerización interfacial, siendo esta última la más comúnmente utilizada (7). Como aparece en la Figura 2, se puede añadir una capa protectora, habitualmente usada en membranas comerciales para evitar su deterioro durante la manipulación y sellar defectos, aunque en el presente trabajo no se ha considerado necesario su uso.

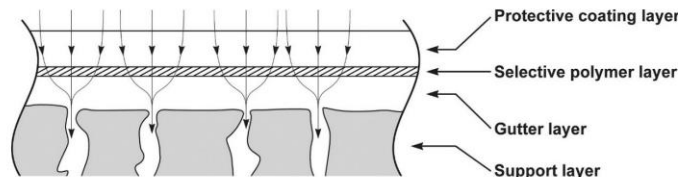


Figura 2. Membrana TFC con una capa de soporte, una capa selectiva una capa protectora y una capa intermedia (gutter layer).

A su vez, se pueden dividir en más grupos dentro de estos dependiendo de los distintos mecanismos de transporte a través de la membrana. Esta última clasificación la podemos observar en la Figura 3. En este proyecto se han utilizado membranas con dos de estos tipos de mecanismos: difusión Knudsen y solución-difusión. En el caso de las membranas con poros de gran tamaño, el mecanismo de transporte es la difusión Knudsen y la separación se debe a la diferencia del tamaño molecular o de pesos moleculares. Los soportes de las membranas TFCs son estructuras muy porosas donde el transporte ocurre a través de difusión tipo Knudsen. La capa selectiva de poliamida (PA) se trata de una capa densa donde el mecanismo se basa en la solubilidad y la difusividad de los gases a través de la membrana (14). Los gases son transportados por el mecanismo de solubilidad-difusión debido a un gradiente de concentración, y este mecanismo está constituido por tres etapas: i) la absorción de las moléculas de gas en el material denso (solubilidad), ii) la difusión activada a través de la membrana y iii) la desorción en el otro lado de la membrana (8).

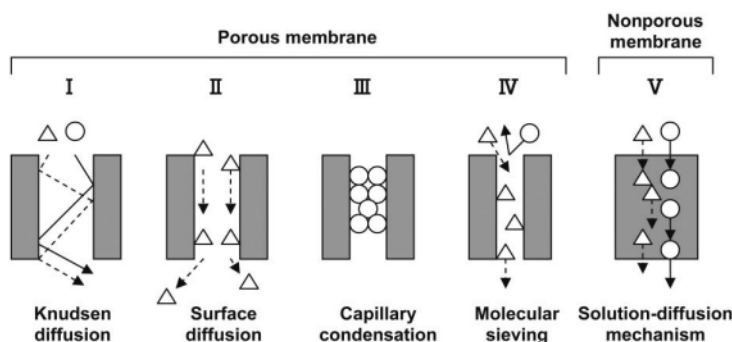


Figura 3. Mecanismos de transporte de gas en membranas poliméricas.

El interés industrial de las TFC radica en el hecho de que estas membranas son la opción más óptima en cuanto a cantidad de flujo permeado para procesos de separación específicos (9). Entre las TFC, las más utilizadas en la industria globalmente son las producidas a partir de poliamida, usadas para la desalinización (10). Sin embargo, las más utilizadas industrialmente para la separación de gases son las de acetato de celulosa, poliimida y polisulfona fabricadas por inversión de fase (11).

Las TFC tienen gran potencial debido a que su configuración hace que se maximice la permeación sin disminuir demasiado la selectividad. Permite optimizar la permeación de las membranas debido a la alta porosidad del soporte, el cual no opone resistencia y permite el paso del gas. A su vez, la capa selectiva opone una alta resistencia, lo que da lugar a un bajo flujo de gas; razón por la cual la capa selectiva debe ser lo más fina

posible. Por todo ello, son consideradas como la mejor opción en nanofiltración (12). Las TFC son una técnica de separación prometedora para separación de gases (7) pero son pocos los logros conseguidos en este ámbito. Para la separación de hidrógeno, las más usadas industrialmente son las membranas poliméricas densas (11). De hecho, las empresas fabricantes de membranas utilizan un conjunto bastante limitado de polímeros como materiales de membrana selectivos para el hidrógeno, como polisulfonas (PSF), policarbonatos (PC), acetatos de celulosa (CA), polifenilóxidos (PPO) y poliimidas (PI).

Las membranas TFC pueden ser sintetizadas de varias formas, pero en todas ellas una fina capa de un polímero selectivo se deposita sobre una capa de soporte poroso. La función de la primera capa es proveer a la membrana de selectividad. Sin embargo, el soporte aumenta la resistencia mecánica de la capa selectiva (8).

Tanto en la formación como en el rendimiento de las TFC influye el soporte escogido, atendiendo a su porosidad y rugosidad, así la estructura de la capa selectiva, la cual está determinada por la reacción interfacial dependiendo del método y las condiciones escogidas para su síntesis. Comercialmente, este tipo de membranas se producen típicamente sobre un soporte poroso sobre el que se lleva a cabo una reacción de polimerización interfacial para formar la capa selectiva de poliamida.

En la polimerización interfacial común, los monómeros altamente reactivos (en el caso de la poliamida son el MPD y el TMC, Figura 4) se disuelven en dos disolventes inmiscibles. Una vez que las disoluciones entran en contacto, se produce la polimerización en la interfaz. La rápida polimerización conduce a la formación de una fina película de polímero debido a la baja solubilidad (13). Sin embargo, la principal ventaja de la polimerización interfacial en fase vapor es la eliminación de sustancias tóxicas, inflamables y volátiles (9), como puede ser el Hexano o Ácido clorhídrico, usadas como disolventes.

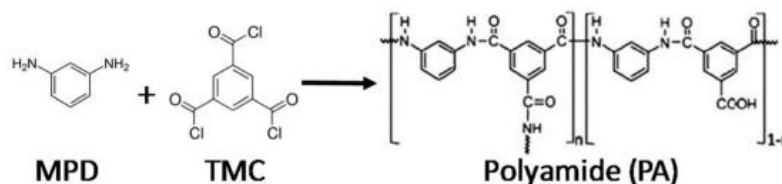


Figura 4. Monómeros y polímero que obtiene

1.3 Objetivos del estudio

El presente trabajo se va a centrar en sintetizar y caracterizar diferentes membranas poliméricas de tipo “Thin film composite (TFC)” para lograr separar mezclas gaseosas de H₂ y CH₄.

Los objetivos principales del trabajo son los siguientes:

- Síntesis y caracterización de los diferentes soportes empleados, así como de las membranas TFC sintetizadas a partir de estos.
- Estudio de la influencia de los soportes en la formación de la capa de poliamida.
- Estudio de los diferentes métodos de síntesis empleados para la fabricación de las membranas, como pueden ser la polimerización interfacial en fase vapor (VIP, vapor interfacial polymerization) o convencional (IP, interfacial polymerization).
- Estudio de diversos parámetros, como la porosidad del soporte, las propiedades químicas de la superficie del soporte, el disolvente y la temperatura que se emplean para la formación de la membrana.

Además de la síntesis de las membranas de poliamida, se caracterizarán los materiales a emplear mediante los siguientes métodos:

- Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Ángulo de contacto
- Separación de las mezclas de gases H₂/CH₄
- Porosidad

Se sintetizarán y caracterizarán tanto las diferentes poliamidas, como las distintas capas intermedias que se anexarán al soporte polimérico, para su ulterior estudio del efecto de incorporación de carga en la eficiencia de la membrana referida a la separación de la mezcla de gases.

Igualmente, también se sintetizarán y caracterizarán los diferentes soportes porosos, con anterioridad al adiconamiento tanto de la capa selectiva como la intermedia.

2 Método experimental

2.1 Fabricación de soportes

Los soportes adquiridos comercialmente son el PES MK UF aportados por Microdyn Nadir y los soportes de Nylon adquiridos a Durapore® Filters.

2.1.1 Fabricación de soportes de P-84

Las poliimidas (tipo de polímero compuesto por unidades repetitivas de imida) P84 son bien conocidas por sus excelentes propiedades mecánicas, alta resistencia térmica y buena resistencia química. Los polvos inodoros de poliimida P84 son insolubles en agua, no inflamables y no peligrosos (14).

Para la preparación del soporte poroso P-84® se siguió el procedimiento reportado por Luque et al. (15). En primer lugar, se prepara una disolución de P84® en DMSO (dimetil-sulfóxido) con una concentración de 24% en peso, manteniéndola continuamente agitada mediante un agitador magnético, hasta que la poliimida se disuelva completamente.

Posteriormente, se preparan los soportes mediante inversión de fase (16). Este método consiste en verter dicha disolución sobre una lámina de vidrio y, usando un aplicador de película automático 4340 a una velocidad de $0.04 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Y una apertura de $250 \mu\text{m}$ se origina un film (polímero + disolvente) de dicho espesor. El film, que contiene la disolución inicial, se sumerge en un baño de agua destilada dando lugar a la precipitación del polímero y formando una membrana porosa sólida. Durante este proceso, el agua se intercambia con el disolvente y la disolución llega a ser inestable lo que conlleva que el polímero precipite. Debido a la inestabilidad del polímero a medida que ocurre el intercambio de disolventes, aparecen dos fases, una rica en polímero y otra deficiente en polímero. Pasado 1 minuto el soporte poroso polimérico se ha formado completamente y se introduce en otro baño de agua destilada durante otros 10 minutos, para eliminar completamente los restos de disolvente (DMSO) de los poros del soporte de la membrana.

Seguidamente, el soporte es lavado cuatro veces con IPA (isopropanol) durante una hora cada lavado. El uso de este alcohol se debe al ensanchamiento que produce en los poros, ya que sino al eliminar el agua dichos poros se cerrarían. Después de los 4

lavados se sumerge en una disolución de HDA (hexanodiamina) e IPA ($120 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) durante 16 horas para producir el entrecruzamiento del soporte de la membrana, para hacerlo estable en disolventes orgánicos. Para finalizar, se lava el soporte dos veces con IPA, una hora cada lavado, y se sumerge en una disolución de PEG/IPA (3:2, v/v) para conservarlo.

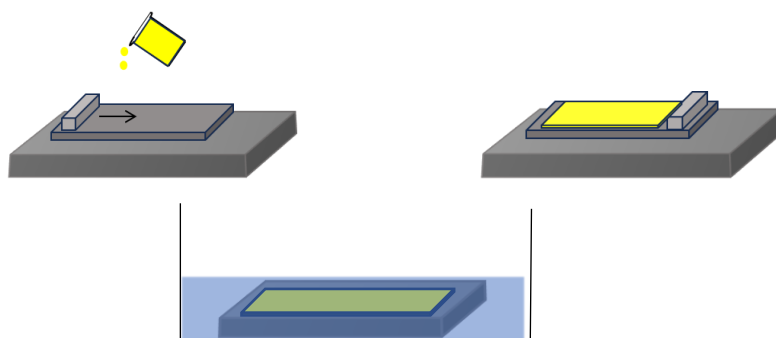


Figura 5. Método de preparación de los soportes de P-84

2.1.2 Fabricación de soportes de PSF

La polisulfona es un polímero termoplástico de alto rendimiento, imperativo en síntesis de membrana debido a sus notables propiedades térmicas, mecánicas y químicas (17).

Los soportes de PSF (polisulfona) han sido preparados por inversión de fase (16). Previamente, se prepara una disolución del 30% en peso, o en su caso del 20%, en NMP (N-metil-2-pirrolidona), y se agita continuamente durante 16 horas a temperatura ambiente. Una vez que tenemos la disolución se realiza la inversión de fase mediante un procedimiento similar al descrito anteriormente para las membranas de P-84.

2.2 Preparación de membranas TFC

2.2.1 Polimerización interfacial a temperatura

Una vez preparado los soportes tanto de polisulfona como de P-84® se procede a crear sobre los distintos soportes descritos anteriormente la capa selectiva que permitirá la separación de gases. Para ello se disuelve, a temperatura ambiente, MPD (m-fenilendiamina) en agua destilada para obtener una disolución acuosa de 2 v/wt%. Dicha disolución se mantiene agitada durante 30 minutos hasta que el MPD se ha disuelto

completamente. Como fase orgánica se usa una disolución de 0,1 v/wt% TMC (1,3,5-bencentricarbonilo) en Isoparaffin G (18). Esta disolución, también ha de mantenerse agitada hasta que todo el TMC se haya disuelto.

Para sintetizar la poliamida que dará lugar a la capa selectiva es necesario que ocurra la reacción de polimerización interfacial entre el MPD y el TMC. Por ello, se sigue el procedimiento descrito a continuación. Ya realizadas ambas disoluciones se procede a añadir 5 mL de la disolución de MPD sobre el soporte seleccionado para llevar a cabo la deposición de la disolución mediante filtración. Para que la deposición sea completa y correcta se realiza a temperatura ambiente y durante 5 minutos. A continuación, se elimina el exceso de disolución del soporte con un rodillo. Posteriormente, se añade, a 80°C, 5 mL de la disolución de TMC en un horno a 80°C, donde transcurre la reacción por 2 minutos y, transcurrido ese tiempo, se retira el exceso de disolución. Para finalizar, se introduce la membrana en un horno a 100°C durante 30 minutos para asegurarnos de que se ha producido un entrecruzamiento completo de la capa de poliamida.

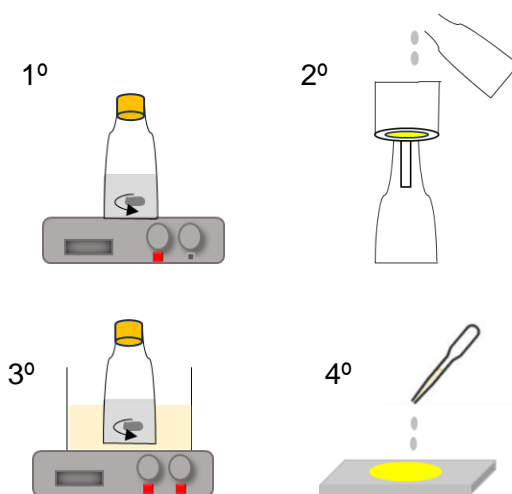


Figura 6. Proceso de síntesis de la membrana TFC

2.2.2 Polimerización interfacial en fase vapor

Para la preparación de las membranas TFC por polimerización interfacial en fase vapor, primeramente, se impregna el soporte seleccionado (P-84 o PSF) con una disolución acuosa del 2% (w/v) de MPD durante dos minutos. Inmediatamente, se retira el exceso de disolución con un rodillo y se transfiere la membrana a un horno de vacío

a 60°C y 30 mbar durante 15 minutos. Con ello se consigue eliminar las moléculas de agua que se encuentran en los poros del soporte y que pueden degradar el TMC (15).

La reacción de polimerización interfacial tiene lugar en un autoclave de acero inoxidable revestido de teflón. 7 mg de TMC se colocan en el fondo del autoclave, el cual se encuentra cerrado en la parte superior por el soporte impregnado con MPD, con el lado que ha sido impregnado expuesto a los vapores de TMC, como se muestra en la Figura 5. El autoclave se sella con el cuerpo de acero inoxidable para prevenir la expulsión de los vapores de TMC así como la entrada de aire. Posteriormente, se introduce el autoclave en un horno precalentado a 90°C por un tiempo seleccionado (variando entre 30 minutos y 1 día). Transcurrido el tiempo de reacción seleccionado se enfría el autoclave con agua, y se deposita la membrana en una placa Petri con agua desionizada por 10 minutos, para finalmente guardar la membrana en una placa Petri con agua desionizada a 4°C hasta su uso (15).

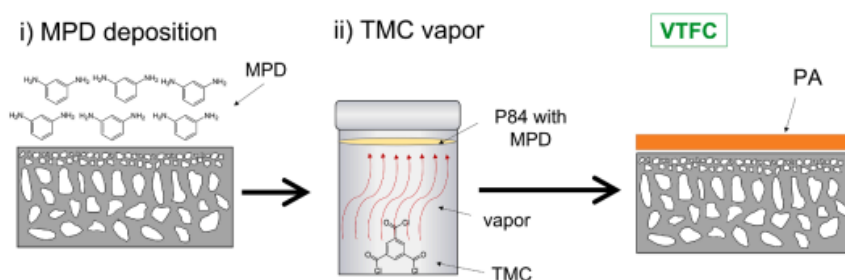


Figura 7. Proceso de preparación de membranas TFC por polimerización interfacial en fase vapor (15).

2.2.3 Gutter-layer

La capa intermedia o “gutter layer” está destinada a proveer a la capa selectiva de una superficie libre de defectos. Lo que mejorará la selectividad de la membrana, a riesgo de reducir la permeación (19). Para la capa intermedia se empleará polidimetilsiloxano (PDMS). Previamente a la impregnación del soporte con MPD se lleva a cabo la síntesis de la capa PDMS.

Primeramente, se prepara una disolución de 3% en peso con la adición de 0,5 g de PDMS y 0,05 g de Hardener (agente endurecedor) en 28 mL de n-hexano. Agitada constantemente a temperatura ambiente hasta que se ha disuelto completamente y tenemos una disolución homogénea. Posteriormente, se procede a la formación de la capa de PDMS. Se consigue con el método denominado “Kiss-coating”, el cual consiste en poner en contacto el soporte con la disolución de PDMS durante un tiempo muy

pequeño (de 5 segundos a 1 minuto). Transcurrido ese tiempo, se introduce el soporte en un horno a 100°C durante 18 horas para su posterior uso.

2.3 Caracterización de las membranas

2.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología y la composición estructural de la sección transversal de las membranas es conocida gracias a la microscopía electrónica de barrido. Esta técnica de caracterización utiliza un haz de electrones el cual impacta en la muestra y mediante la detección de los electrones rebotados crea una imagen de la morfología de la superficie del material. Para realizar dicha caracterización se ha utilizado el microscopio de electrones Inspect F50 ((FEI) operando a 10 kV. Las secciones transversales han sido preparadas mediante fractura en frío, por inmersión en N₂ líquido, para obtener un corte lo más limpio posible. Tras el corte, han sido recubiertas con paladio (Pd).

2.3.2 Porosidad de los soportes

La medida de la porosidad de los distintos soportes estudiados nos permite discernir en cuál de ellos la capa selectiva se forma de manera más adecuada. Para su obtención se procedió a sumergir todos los soportes estudiados en un baño de agua destilada durante 24 horas a temperatura ambiente para posteriormente medir su masa. Tras conocer su peso húmedo se introdujeron todos ellos en un horno a 60°C durante 30 minutos para eliminar los restos de agua, y posteriormente se pesaron para conocer su peso en seco.

La porosidad ha sido calculada usando la Ec.3 (20). Donde W_1 es el peso húmedo, W_2 es el peso seco, ρ_c es la densidad del líquido ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y ρ_p es la densidad del polímero ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

$$\varepsilon = \frac{(W_1 - W_2) / \rho_c}{[(W_1 - W_2) / \rho_c] + W_2 / \rho_p} \quad [\text{Ec.3}]$$

2.3.3 Ángulo de contacto

La formación de la capa selectiva, así como la síntesis de la capa intermedia, gutter-layer, se estudia mediante la medición de los ángulos de contacto a temperatura ambiente usando un software de medición de los ángulos de contacto. Se lleva cabo la deposición de, aproximadamente, 5 μL de agua destilada mediante una micro jeringa

sobre la membrana y se graba el proceso. Inmediatamente, el ángulo de contacto es medido por la cámara del software utilizado para la descarga de agua. Dicho ángulo es medido en un test estático, con tres muestras para cada soporte, los cuales han sido anteriormente secados (21). Dependiendo del valor de estos ángulos se podrá obtener una conclusión sobre la formación o no de las distintas capas. Toda la caracterización de las membranas en función de su ángulo de contacto con el agua se lleva a cabo con un equipo Krüss Drop Shape Analyzer 10 MK2.

2.3.4 Permeabilidad en los soportes mediante uso de un burbujímetro

La permeabilidad de los diferentes soportes estudiados nos permite conocer un factor clave en la separación de gases, como es la cantidad de flujo de gas que es capaz de tratar. Para conocer dicho comportamiento se hace pasar a través del soporte un flujo de gas (H_2 1,5 bar), que tras atravesar este, pasará a un burbujímetro donde se medirá el tiempo que tarda una burbuja en recorrer una distancia precisa.

2.4 Medidas de separación de gases

El análisis de permeación y separación de gases se ha efectuado para todas las membranas sintetizadas. A tal efecto, se obtiene una superficie circular de $2,12\text{ cm}^2$ y se introduce en un módulo formado por dos piezas de acero inoxidable y, a su vez, por un disco macroporoso 316L con un tamaño de poro de $20\text{ }\mu\text{m}$. La muestra se sella con una junta de viton. Las medidas se realizan a una temperatura de 35°C , por lo que es necesario introducir el módulo en una estufa (UNE 200 Memmert).

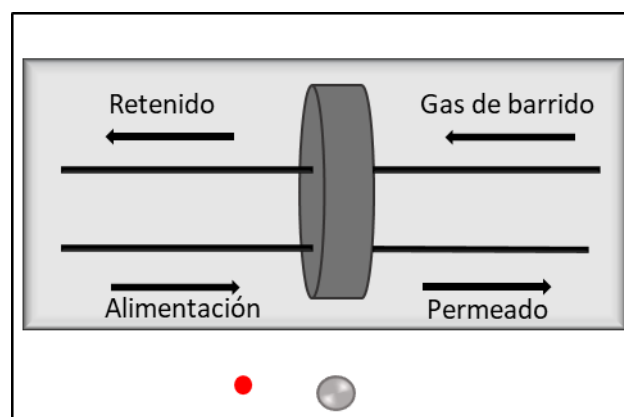


Figura 8. Cuadro del módulo de medición de la permeación de la mezcla de gases

Los gases alimentados son CH_4 y H_2 , en una proporción en volumen 50/50, alimentados a 2,55 bar, es decir, con una sobrepresión mayor a 1 bar. Los flujos máxicos

de los gases alimentados al módulo son establecidos mediante controladores Alicat Scientific MC-100CCM-D al igual que el gas de barrido, en este caso Argón (Ar) 50cm³/min a 1,3 bar de presión. La concentración de ambos gases en el permeado se mide utilizando un cromatógrafo de gases (Agilent 990 MicroGC), una vez se ha alcanzado el estado estacionario, que puede variar en función de la membrana. De esta forma se pueden obtener los valores de permeación y a su vez las distintas selectividades. Normalmente los coeficientes de permeación (Ec.4) se expresan en GPU (GPU = 10⁻⁶ cm³(STP) cm⁻² s⁻¹ cmHg⁻¹), siendo P_x la permeación del componente deseado, Q_x el caudal del componente deseado, Δp_x la diferencia de presión parcial entre ambos lados de la membrana y A el área de la membrana. Además, la selectividad es calculada a partir de la permeación, Ec.5. La reproducibilidad de las membranas se ha estudiado midiendo 4 membranas iguales para cada dato aportado, produciendo así las barras de error.

$$P_x = \frac{Q_x}{\Delta p_x \cdot A} \quad [Ec.4]$$

$$\alpha = \frac{Perm_{H_2}}{Perm_{CH_4}} \quad [Ec.5]$$

3 Análisis de los resultados experimentales

3.1 Caracterización de soportes

Con el fin de conocer la porosidad de los distintos soportes empleados, así como su influencia en las membranas se han realizado ensayos con todos ellos según lo descrito en el apartado 2.3.2. Los resultados se muestran en la Figura 9. Como podemos observar tanto el soporte de PSF como el PES son los menos porosos, en el que un valor de 0,1 indica que el 10% del volumen es hueco. Al contrario que los de P-84 y Nylon, cuya porosidad es muy similar.

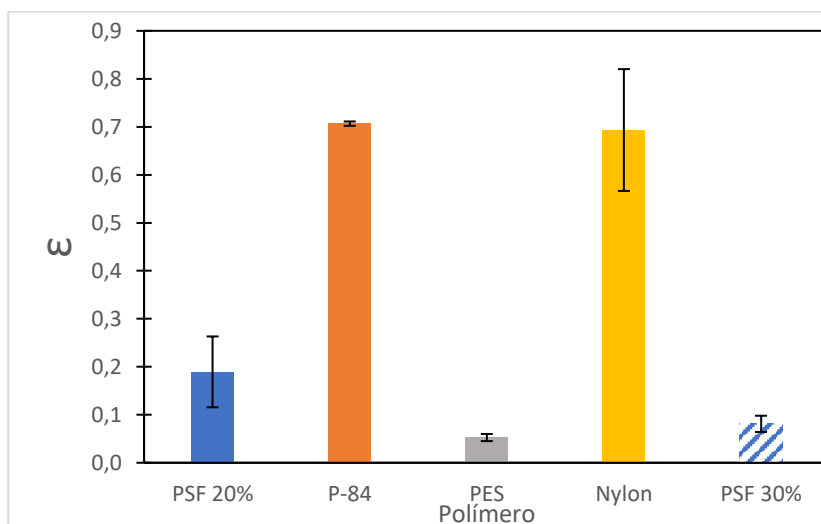


Figura 9. Porosidad de los distintos soportes

Además, con el objetivo de identificar el ángulo de contacto de cada uno de los diferentes soportes y poder estudiar la formación de la membrana sobre ellos se ha llevado a cabo un análisis como el mencionado en el apartado 2.3.3. En la Figura 10 se representan los valores. Esta diferencia se debe a su hidrofobicidad, ya que el PSF es un polímero hidrófobo ($\theta > 80^\circ$), mientras que los demás polímeros se enmarcan en los de carácter hidrófilo. Porosidad también influye en el ángulo de contacto puesto que la gota de agua puede penetrar en los poros aumentando así la “capacidad de mojado” del soporte y disminuyendo el ángulo de contacto. Esto explica que P84 y Nylon tengan los valores más bajos.

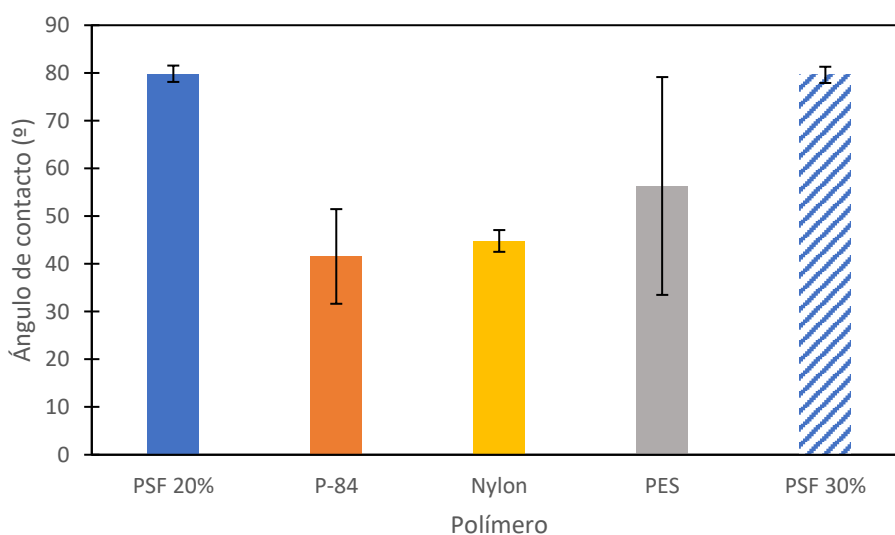


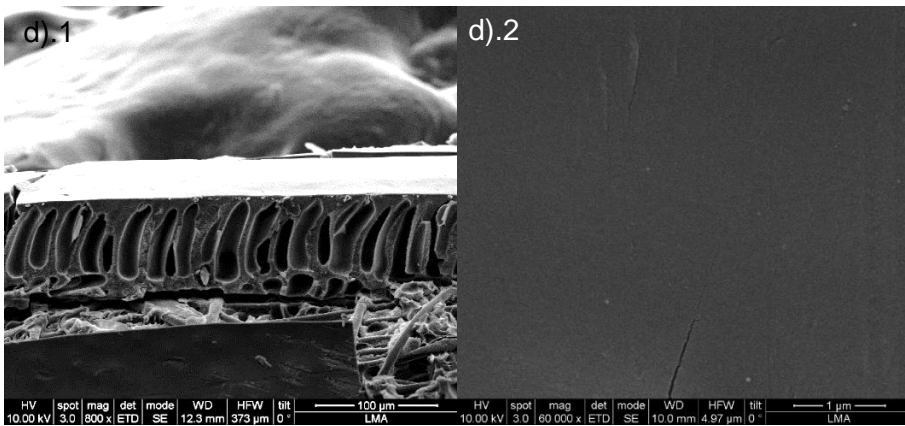
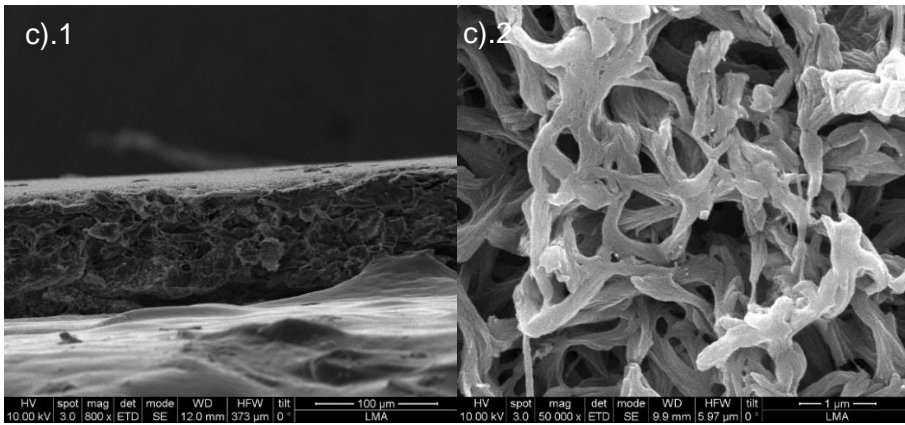
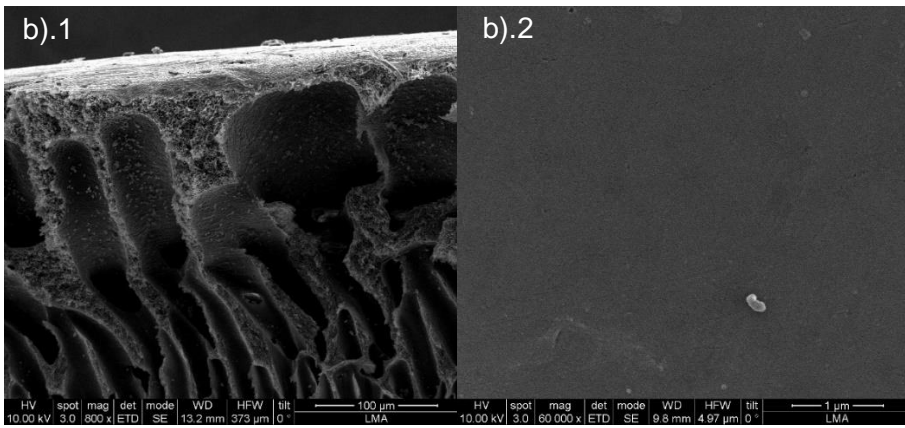
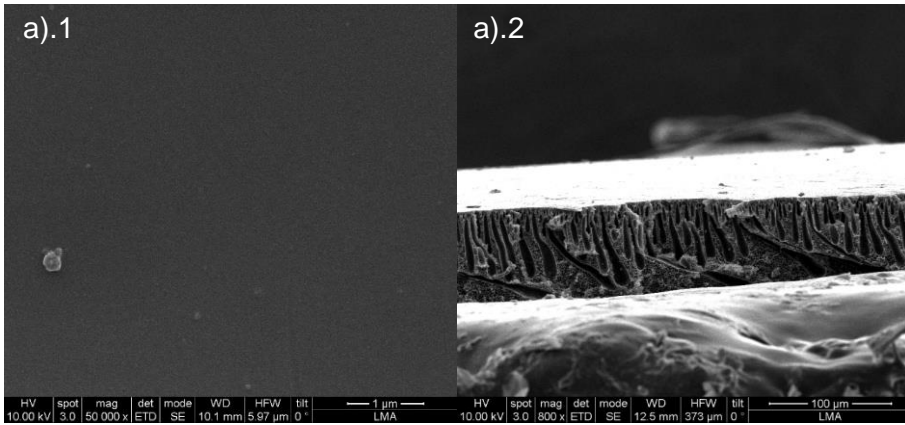
Figura 10. Ángulos de contacto de los distintos soportes

3.1.1 SEM

En la Figura 11 se muestran las imágenes de SEM para cada uno de los soportes estudiados. En ella se pueda apreciar la diferente morfología y porosidad de cada uno de ellos, así como la diferencia de espesor al cambiar de soporte. El único soporte en el que se puede apreciar claramente los poros en las imágenes superficiales es el Nylon. En el resto de los soportes el poco contraste y resolución del microscopio no permite observar sus poros. Este hecho se debe a que cuentan con poros de un tamaño muy pequeño ($<10\ \mu\text{m}$), y poco profundos (22),(23).

En las imágenes de la sección transversal no es importante el espesor debido a que son estructuras muy porosas. Sin embargo, en la sección superior observamos como el tamaño de los poros superficiales, los cuales son el factor limitante, es demasiado grande (Figura 11.a).1) para tener influencia en el transporte de los gases una vez depositada la capa selectiva densa (no porosa). Además, como muestran las imágenes obtenidas en SEM los poros en la superficie son de un tamaño muy inferior a los que podemos encontrar en la capa intermedia (Figura 11.b).1), exceptuando el soporte de Nylon, que tiene poros de un tamaño homogéneo ocupando toda su estructura. Por lo tanto, debido al tamaño de los poros y la configuración de estos en la estructura del soporte, obtenemos una baja resistencia al transporte de gases y una permeabilidad muy alta.

En la Figura 11.e) se puede percibir la formación de la capa intermedia de PDMS sobre el soporte. En ella, se distingue una superficie más homogénea que en el resto de soportes, ya que la capa de PDMS es una capa densa que llena los poros del soporte (24), aumentando el espesor efectivo de la membrana y eliminando defectos en la superficie.



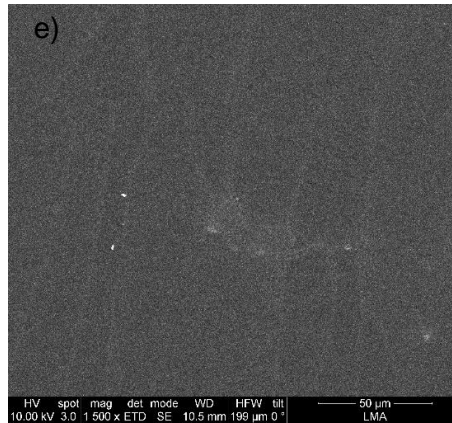


Figura 11. Imágenes de SEM de los distintos soportes. a).1 PSF 30%_cross, a).2 PSF 30%_top b).1 PSF 20%_cross, b).2 PSF 20%_top, c).1 Nylon_cross, c).2 Nylon_top, d).1 PES_cross, d).2 PES_top, e) PSF_PDMS.

3.2 Caracterización de las membranas

Al igual que con los soportes, se procedió a caracterizar las diferentes membranas sintetizadas (ver códigos en Anexos). El ángulo de contacto ayuda a verificar la formación de la capa de poliamida ya que vemos como estos ángulos difieren de los mostrados en la Figura 8. La superficie de la membrana se estudió también mediante SEM. La caracterización mediante SEM de las membranas producidas por polimerización interfacial en fase vapor no se realizó porque como muestra Luque et al. (15) da lugar a superficies muy planas en las que es difícil distinguir la capa de poliamida del soporte. Para la caracterización de estas membranas se pueden usar otras técnicas como el ángulo de contacto, que resultó ser efectiva.

En la Figura 12 se muestran los ángulos de contacto de las membranas preparadas sobre PSF 20% y sobre PES son mucho mayores que los de la membrana preparada sobre PSF 30%. Esta diferencia se debe a la formación de una capa de poliamida más homogénea y plana sobre esta última, ya que este último es un soporte menos poroso y con una superficie más regular. Estos resultados parecen indicar que la capa de poliamida se ha formado sobre todos los soportes.

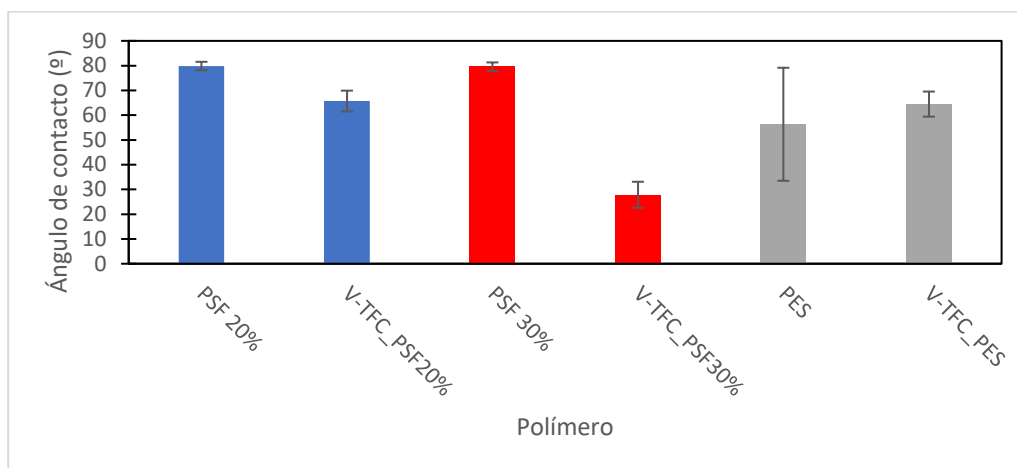


Figura 12. Ángulos de contacto de las membranas

3.2.1 SEM

En la Figura 13 se muestran las imágenes de SEM para las diferentes membranas sintetizadas por polimerización interfacial a distintas temperaturas. Existen notables diferencias entre ellas ya que como podemos observar las protrusiones son más notorias en la membrana sintetizada de forma convencional, al depositar primeramente el MPD y posteriormente la fase orgánica a temperatura, (IP-80C^o-TFC_P-84, Figura 13.a)) que en la hecha de forma inversa, añadiendo primeramente la fase orgánica y posteriormente el MPD a temperatura (IP-80C^o_inversaTFC_P-84, Figura 13.b)) y en la sintetizada a temperatura ambiente (IP-25C^o-TFC_P-84, Figura 13.d)). Con todo, en la membrana sintetizada a temperatura ambiente (IP-25C^o-TFC_P-84, Figura 13.d)) vemos como la capa de poliamida se forma de manera regular en distintos tramos de la superficie, pero no sobre toda ella, sin llegar a verse correctamente la formación de la poliamida. Por ello, se forma una capa de poliamida mucho más defectuosa que la observada en las membranas realizadas a alta temperatura. Se espera que una mejor dispersión en la matriz polimérica tenga una menor influencia en la morfología de la capa de poliamida. Además, en ambas imágenes ((a) y b)) se puede distinguir la típica forma anular que caracteriza las películas delgadas de poliamida, donde prevalece una estructura de crestas y valles.

No obstante, al comparar las membranas sintetizadas a partir de la polimerización interfacial convencional con la realizada en fase vapor, como se observa en las Figuras 13.a) (convencional) y 13.e) (fase vapor) es apreciable las diferencias de la capa de poliamida en cuanto su morfología. Ya que no se observa la forma típica anular (Figura13.a)) que esta posee normalmente. También, al observar la membrana

preparada con una capa intermedia se observa una capa selectiva con menores defectos, debido a que se ha formado sobre una superficie más lisa y con menores defectos.

En la Figura 13.e) observamos como al introducir una capa intermedia, la formación de la poliamida se produce de manera irregular, cuando debería ser totalmente homogénea debido a la disminución de defecto. Esto indica que la capa de PDMS no se ha formado correctamente, lo que indica que no hemos conseguido eliminar los defectos de la superficie.

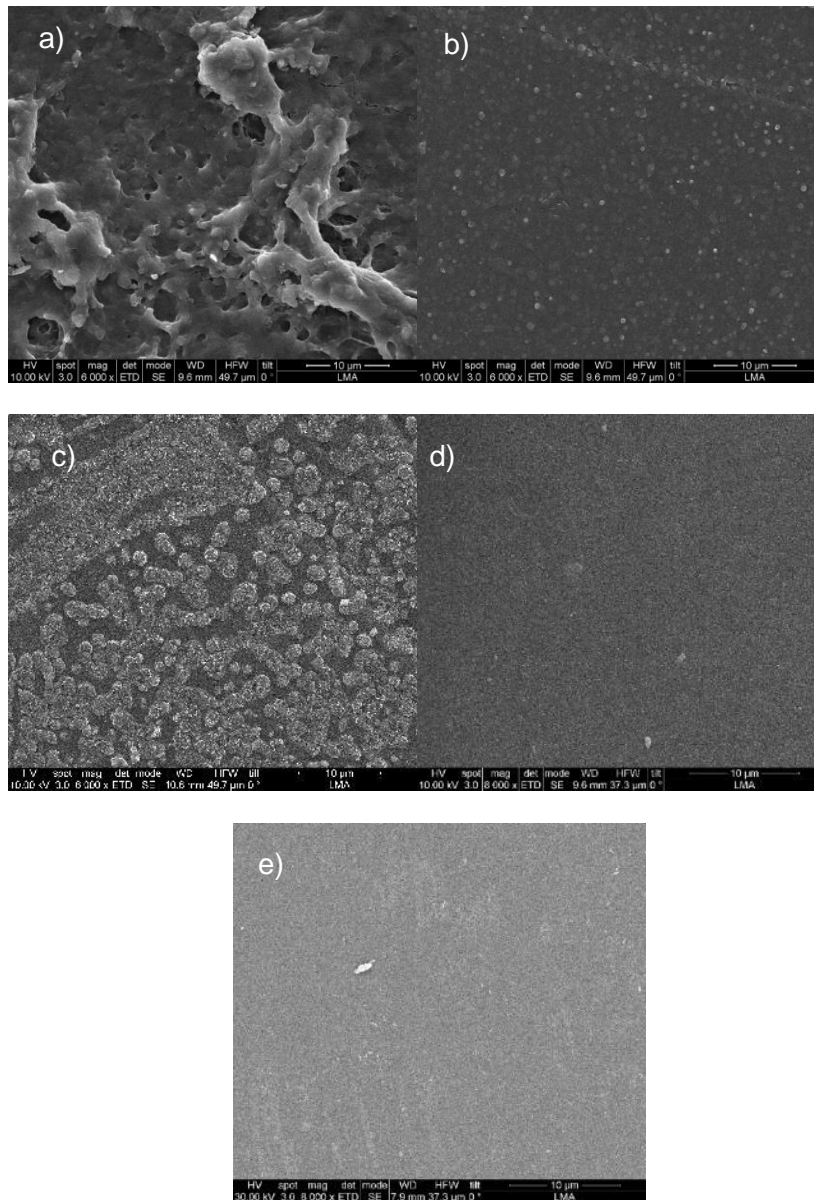


Figura 13. Imágenes de SEM de las membranas caracterizadas. a) IP-80C^o-TFC_P-84, b) IP-80C^o_inversaTFC_P-84, c) IP-80C^o-TFC_gutter-layer_P84, d) IP-25C^o-TFC_P-84, e) V-TFC_P-84.

3.3 Influencia del soporte

Como se ha comentado anteriormente el soporte escogido para la síntesis de las membranas tiene influencia en el comportamiento de estas. Por ello, se llevó a cabo un análisis por separación de gases, según lo descrito en el apartado 2.4. Estos ensayos se realizaron sobre membranas preparadas mediante polimerización interfacial en fase vapor, ya que esta técnica nos permite no usar disolventes orgánicos que puedan dañar el soporte, así eliminamos una posible causa de incertidumbre como pueda ser que los soportes se dañen.

Para inversión de fase convencional (usando una interfase liquido/liquido) se ha demostrado que el incremento de la porosidad, además de que permite una mayor permeabilidad, dificulta la formación de la capa selectiva debido a la rugosidad de esta. Esto se debe a que un mayor tamaño de poro favorece la formación de crestas y valles incrementando la rugosidad de la capa selectiva, ya que el sustrato proporciona un confinamiento del aire produciendo que las nanoburbujas formadas se muevan hacia la interfaz de la reacción (21). La formación de poros de mayor tamaño se produce debido al método de síntesis utilizado, inversión de fase (16), ya que al no precipitar inmediatamente la disolución, se incrementa el tamaño de las dos fases poliméricas, incrementando así el tamaño de los poros (25). El incremento del tamaño de los poros se debe a que la disolución es menos concentrada, ya que hay más disolvente intercambiándose con el agua del baño de coagulación.

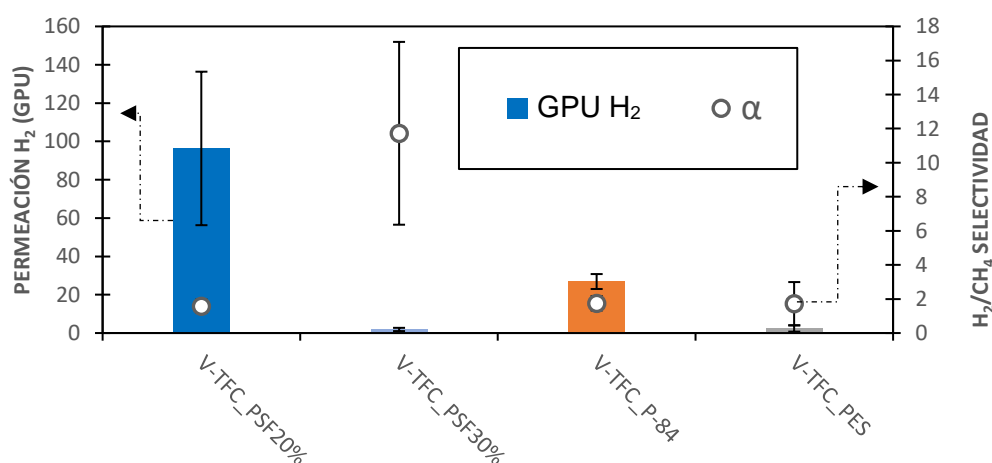


Figura 14. Medición de gases para membranas por polimerización interfacial en fase vapor

Al comparar los resultados obtenidos para membranas preparadas con diferentes soportes mediante el método de polimerización interfacial en fase vapor (interfase líquido/gas) (15), mostrados en la Figura 14, observamos una tendencia similar a la descrita para inversión de fase (26). Cuanto menor es el tamaño de poro del soporte utilizado menor es la permeación de la membrana, pero mayor es la selectividad. El caso más ilustrativo podemos verlo en los dos soportes de PSF sintetizados, ya que el PSF 20% es más poroso que el PSF 30%. Este menor tamaño de poro dificulta mayormente el paso de las moléculas del gas. Al contrario, si aumentamos su tamaño las moléculas tendrán mayor capacidad de penetrar a través del poro, consiguiendo una mayor permeación. La mayor selectividad obtenida resulta del uso de la membrana sintetizada con el soporte de PSF 30% ya que es el menos poroso y el que tiene una superficie más regular. Sin embargo, a causa de la baja porosidad, el flujo que es capaz de tratar es muy pequeño en comparación de soportes con mayor porosidad.

3.4 Estudio de la influencia de la superficie

Como las superficies poco porosas y lisas son favorables (V-TFC_PSF30%) se sintetizaron capas selectivas de poliamida sobre capas intermedias lisas libre de defectos. Se estudió tanto la permeación como la selectividad obtenida en todas ellas.

Al introducir la capa intermedia formada por PDMS, un polímero muy denso y que no aporta selectividad a la membrana (27), se observa un aumento de la selectividad sobre la membrana en la que mejor se ha formado la capa intermedia (V-TFC_gutter-layer-2min_PSF20%), Figura 15. El aumento de la selectividad viene dado por la mejor formación de la capa de PA debido a los defectos eliminados de la superficie por parte de la capa intermedia. La formación tanto de la capa intermedia como de la PA hace que disminuya la permeación (Figura 13, V-TFC_gutter-layer-2min_PSF20%)

Como se observa en la Figura 13.c), la poliamida se forma irregularmente sin llegar a ocupar toda la capa intermedia. Esto justifica los resultados obtenidos en separación de gases, que se explican por la presencia de defectos. Sin embargo, también se observa como esta capa de PDMS afecta negativamente a la permeación de la membrana, ya que es menos porosa y permite el paso de menos moléculas de gas.

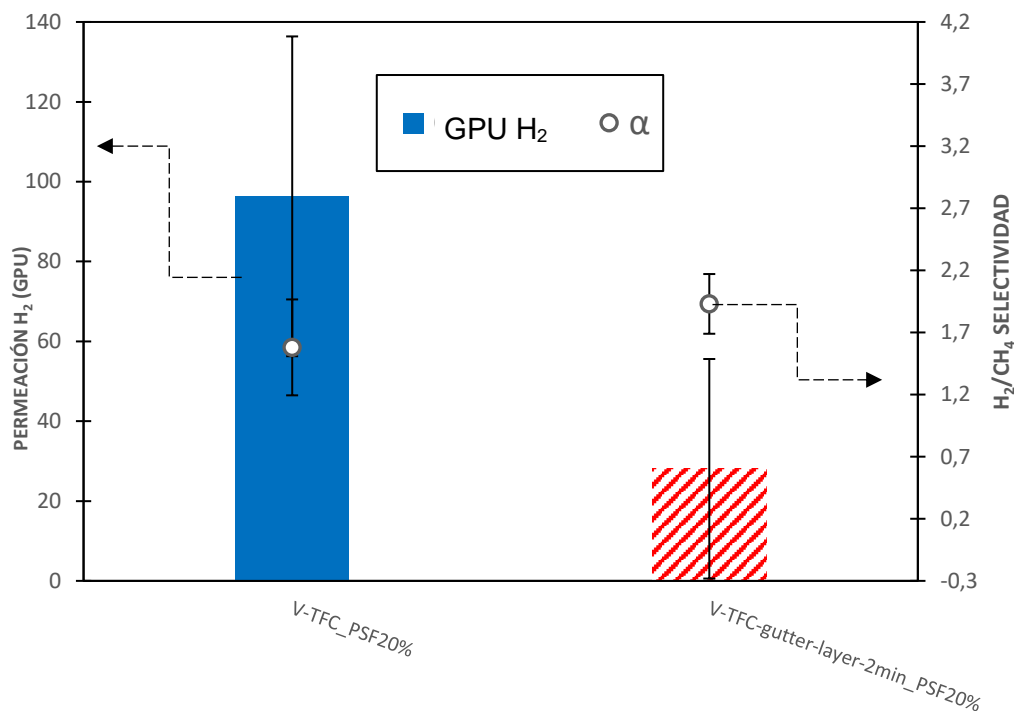


Figura 15. Medición de membranas con una capa de poliamida y una gutter-layer.

3.5 Comparación entre membranas preparadas por VIP y cIP

Al estudiar los resultados obtenidos en las membranas sintetizadas en fase vapor encontramos resultados pobres en cuanto a selectividad. Por ende, compararemos esta técnica con la polimerización interfacial convencional para, así, obtener un estudio cuantitativo respecto a la selectividad que ofrecen las membranas preparadas por ambas técnicas. El método convencional es el que ha sido más estudiado y el que más confianza ofrece. Para este estudio todas las membranas fueron sintetizadas sobre soportes de P-84 ya que son compatibles con todos los disolventes (28).

Las diferencias encontradas en los resultados obtenidos entre la polimerización interfacial en fase vapor (VIP) y la polimerización interfacial convencional (cIP), por sus siglas en inglés, mostrados en la Figura 16, se deben al mecanismo mediante el cual se forma la capa de poliamida en la fase vapor (9), en el que se consigue un menor entrecruzamiento que con el método convencional. Sin embargo, también se observa como esta capa de poliamida con menores defectos afecta negativamente a la

permeación de la membrana o hay una mayor intrusión en los poros que produce que estos se bloqueen.

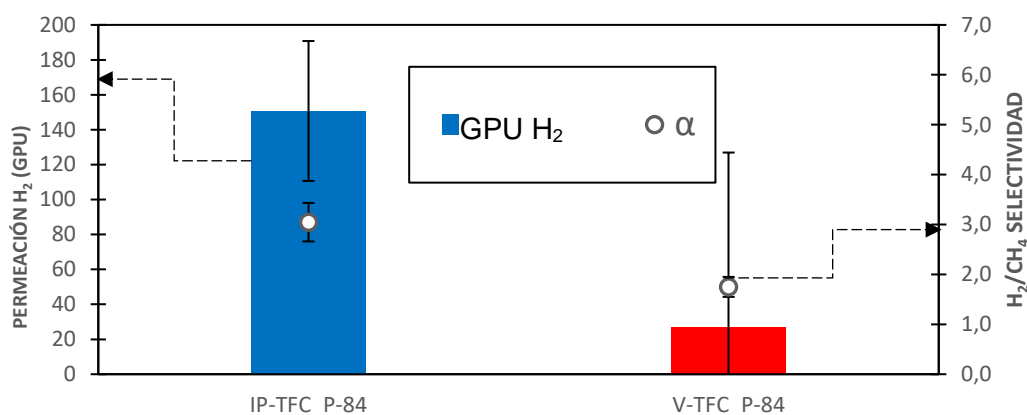


Figura 16. Comparación métodos experimentales

3.6 Estudio de la influencia de la temperatura

La formación de la capa selectiva a temperatura ambiente es complicada y produce una capa selectiva con bajas propiedades. Como observaron Ali et al.(2) la temperatura es un factor muy influyente para obtener altas selectividades. Siguiendo los diferentes métodos experimentales y con la información aportada por Ali et al., se procedió a estudiar el efecto de la temperatura.

El aumento de la temperatura en la fase orgánica (80 y 100°C) provoca una caída en la permeabilidad de la membrana debido al mayor entrecruzamiento, aumentando así la selectividad (Figura 17). Además, el aumento de la temperatura en la zona de reacción provoca un aumento de la velocidad general de reacción, aumentando, a su vez, tanto la solubilidad como la difusividad del MPD en la fase orgánica (TMC). Todo ello resulta en una mayor formación de enlaces amida, y, por lo tanto, en un mayor entrecruzamiento. Además, también puede ser debido a que con el método de Ali et al. (2) la obstrucción de los poros es mucho mayor debido a que la reacción ocurre en los poros y no en la superficie, obteniendo mayor selectividad y una permeabilidad menor (2).

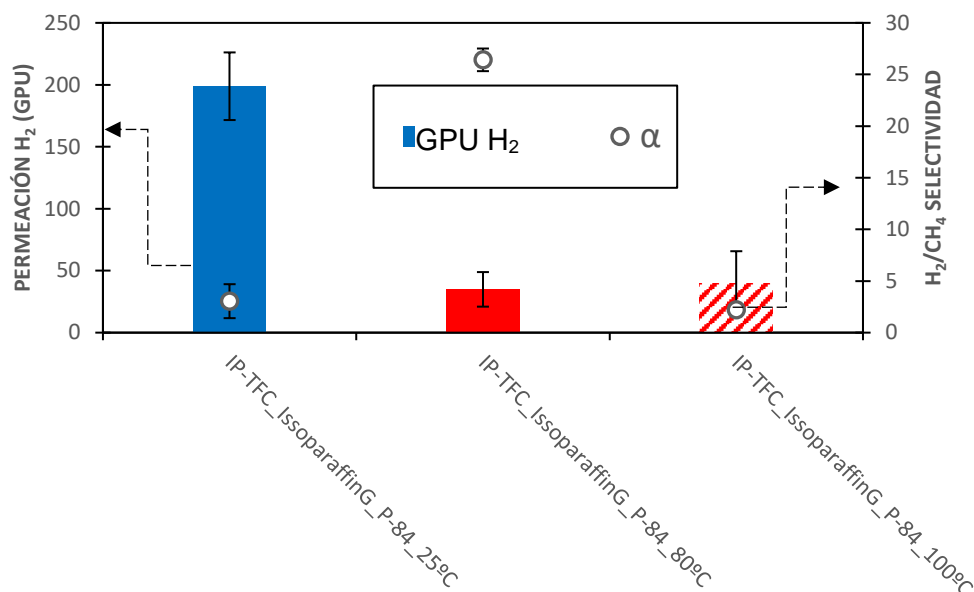


Figura 17. Influencia de la temperatura

3.7 Optimización de la temperatura y disolvente.

Una vez decidido el mejor método experimental, así como el soporte más conveniente, se buscó optimizarlo realizando pequeños cambios en su procedimiento para su posterior estudio.

Con variaciones del método descrito por Ali et al. (2), se sintetizaron membranas agregando en primer lugar la fase orgánica a temperatura ambiente y posteriormente el MPD a una temperatura de 80°C y 100 °C (inversa). Además, también se varió el disolvente utilizado en la preparación de la fase orgánica. La variación de la selectividad es importante, ya que decrece hasta el mismo punto conseguido con tiempos de reacción prolongados, como podemos ver en la Figura 18. También se observa el aumento de la permeación en el caso de disolver el MPD a mayor temperatura, siendo mucho mayor a 80°C, pero ello conlleva una bajada considerable de la selectividad. Al usar tolueno como disolvente observamos como disminuye la selectividad, y no solo en el caso en el que se sintetizada la membrana a temperatura ambiente, sino que a la temperatura con la que se consigue mayor selectividad. Esto es debido a que el tolueno tiene una mayor afinidad por el agua que el IsoparaffinG, lo cual hace que haya un contacto más estrecho entre ambas fases y las reacciones de IP sean más rápidas. Como consecuencia puede haber

zonas deficientes en monómeros que den lugar a defectos.

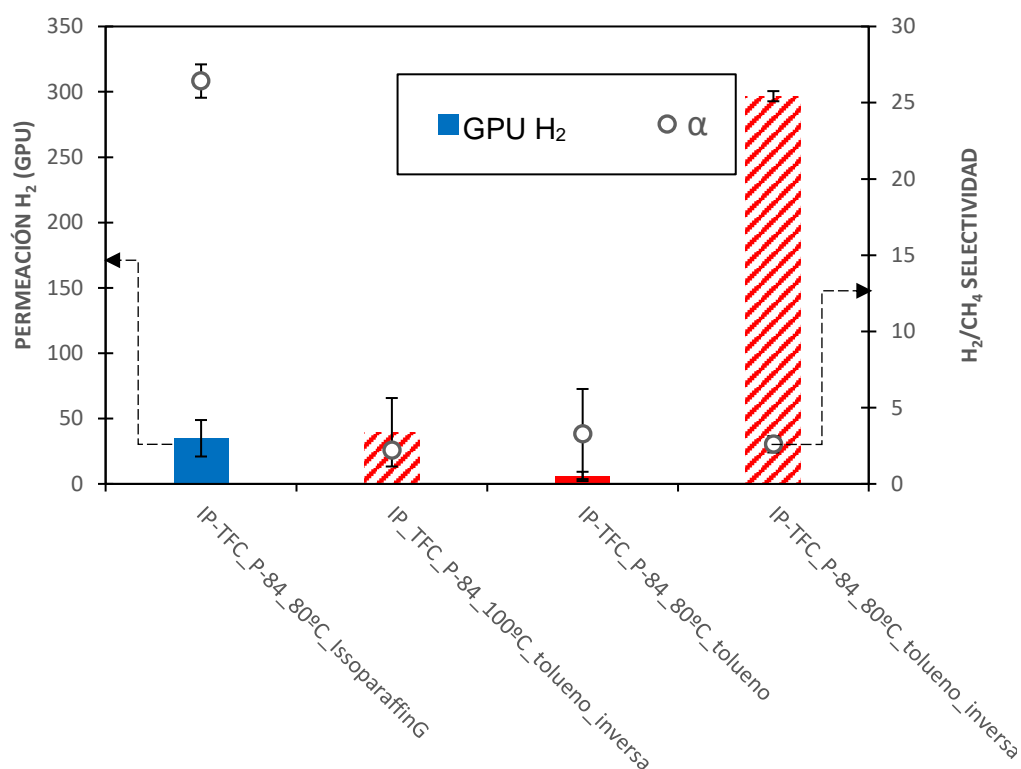


Figura 18. Influencia de la temperatura y disolventes en las diferentes fases.

4 Conclusiones y trabajo futuro

En este proyecto se han preparado y caracterizado membranas sintéticas poliméricas de capa fina (TFC de sus siglas en inglés) para separación de mezclas gaseosas de H₂/CH₄.

Los resultados obtenidos resultan valiosos para entender el comportamiento de las membranas en función de varios parámetros de síntesis y como estos afectan a su entrecruzamiento. Se han llevado a cabo diversas estrategias para tratar de mejorar y optimizar la capa de poliamida y disminuir la aparición de defectos existentes que puedan llevar a la obtención de membranas atractivas para la separación de H₂ en la industria.

- La porosidad del soporte empleado tiene un papel fundamental. Con las membranas sintetizadas con soportes poco porosos se obtiene una mayor selectividad a hidrógeno, pero reducen sustancialmente el flujo de gas que puede tratar.

- Mediante SEM se confirma la correcta formación de las diferentes capas que forman las membranas.
- El entrecruzamiento en la formación de la capa de poliamida juega un papel crucial, ya que a más entrecruzamiento mayor selectividad se obtiene. Para conseguir el mayor entrecruzamiento es necesario realizar la reacción por polimerización interfacial convencional en la interfase entre dos líquidos inmiscibles (agua e IsoparaffinG) y a una temperatura de 80°C.
- La síntesis de poliamida no se produce correctamente, ya que siguen encontrándose defectos en su superficie.
- La fase que incorporamos a temperatura elevada también influye en el comportamiento de la membrana, de forma que el método más efectivo es incluir la fase orgánica a temperatura elevada y el MPD a temperatura ambiente.
- La optimización de las membranas sintetizadas se consigue aplicando el método de polimerización interfacial, con la fase orgánica a 80°C y mediante el uso de IsoparaffinG como disolvente de esta. Siendo este último aspecto capaz de aumentar la selectividad un 87%.

Tras la realización de este proyecto y a la vista de los resultados, se plantea como trabajo futuro:

- Ensayar otros soportes con la optimización de temperatura y disolvente obtenida.
- Estudios de estabilidad durante largos periodos de tiempo para comprobar la degradación del material.

5 Bibliografía

1. Abdin Z, Zafaranloo A, Rafiee A, Mérida W, Lipiński W, Khalilpour KR. Hydrogen as an energy vector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2020;120:109620.
2. Ali Z, Pacheco F, Litwiller E, Wang Y, Han Y, Pinnau I. Ultra-selective defect-free interfacially polymerized molecular sieve thin-film composite membranes for H₂ purification. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6(1):30-5.
3. Nikolaidis P, Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017;67:597-611.

4. Bernardo G, Araujo T, Lopes TD, Sousa J, Mendes A. Recent advances in membrane technologies for hydrogen purification. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45(12):7313-38.
5. Adhikari S, Fernando S. Hydrogen Membrane Separation Techniques. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006;45(3):875-81.
6. Palacio L, Prádanos P, Hernández A. Procesos de separación: membranas en el día a día. *Revista de ciencias*. 2014. p. 5-10.
7. Galizia M, Chi WS, Smith ZP, Merkel TC, Baker RW, Freeman BD. 50th Anniversary Perspective: Polymers and Mixed Matrix Membranes for Gas and Vapor Separation: A Review and Prospective Opportunities. *Macromolecules*. 2017;50(20):7809-43.
8. Pandey P, Chauhan RS. Membranes for gas separation. *Progress in Polymer Science*. 2001;26(6):853-93.
9. Pasetta L, Echaide-Górriz C, Téllez C, Coronas J. Vapor phase interfacial polymerization: a method to synthesize thin film composite membranes without using organic solvents. *Green Chemistry*. 2021;23(6):2449-56.
10. Kadhom M. A review on the polyamide thin film composite (TFC) membrane used for desalination: Improvement methods, current alternatives, and challenges. *Chemical Engineering Research and Design*. 2023;191:472-92.
11. Yáñez M, Ortiz A, Gorri D, Ortiz I. Comparative performance of commercial polymeric membranes in the recovery of industrial hydrogen waste gas streams. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021;46(33):17507-21.
12. Du Y, Zhang C, Zhong Q-Z, Yang X, Wu J, Xu Z-K. Ultrathin Alginate Coatings as Selective Layers for Nanofiltration Membranes with High Performance. *ChemSusChem*. 2017;10(13):2788-95.
13. Hong Y, Hua D, Pan J, Cheng X, Xu K, Huo Z, et al. Fabrication of polyamide membranes by interlayer-assisted interfacial polymerization method with enhanced organic solvent nanofiltration performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2023;663:131075.
14. Ibrahim NNIN, Romli AZ. Mechanical properties of one layer and seven layer glass fibre reinforced unsaturated polyester filled with P84 polyimide. *AIP Conference Proceedings*. 2018;1985(1):030008.
15. Luque-Alled JM, Martínez-Izquierdo L, Gorgojo P, Téllez C, Coronas J. Organic solvent-free fabrication of thin film polyamide/zeolitic imidazolate framework membranes for removal of dyes from water. *Chemical Engineering Journal*. 2023;470:144233.
16. Sanders DE, Smith ZP, Guo RL, Robeson LM, McGrath JE, Paul DR, et al. Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review. *Polymer*. 2013;54(18):4729-61.
17. Serbanescu OS, Voicu SI, Thakur VK. Polysulfone functionalized membranes: Properties and challenges. *Materials Today Chemistry*. 2020;17:100302.

18. Zuo J, Lai J-Y, Chung T-S. In-situ synthesis and cross-linking of polyamide thin film composite (TFC) membranes for bioethanol applications. *Journal of Membrane Science*. 2014;458:47-57.
19. Yoo MJ, Kim KH, Lee JH, Kim TW, Chung CW, Cho YH, et al. Ultrathin gutter layer for high-performance thin-film composite membranes for CO₂ separation. *Journal of Membrane Science*. 2018;566:336-45.
20. Luque-Alled JM, Abdel-Karim A, Alberto M, Leaper S, Perez-Page M, Huang K, et al. Polyethersulfone membranes: From ultrafiltration to nanofiltration via the incorporation of APTS functionalized-graphene oxide. *Separation and Purification Technology*. 2020;230:115836.
21. Du YC, Pramanik BK, Zhang Y, Jegatheesan V. Influence of molecular weight cut-off (MWCO) of commercial ultrafiltration substrate on the performance of thin film composite nanofiltration membrane. *Desalination*. 2022;541.
22. Hwang J, Choi J, Kim JM, Kang SW. Water treatment by polysulfone membrane modified with tetrahydrofuran and water pressure. *Macromolecular Research*. 2016;24(11):1020-3.
23. Jahanshahi M, Rahimpour A, Mortazavian N. Preparation, morphology and performance evaluation of polyvinylalcohol (PVA)/polyethersulfone (PES) composite nanofiltration membranes for pulp and paper wastewater treatment. *Iranian Polymer Journal*. 2012;21(6):375-83.
24. Han H, Scofield JMP, Gurr PA, Webley PA, Qiao GG. Ultrathin membrane with robust and superior CO₂ permeance by precision control of multilayer structures. *Chemical Engineering Journal*. 2023;462:142087.
25. Susanto H, Ulbricht M. *Polymeric Membranes for Molecular Separations*. 2009. p. 19-43.
26. Li A, Liang W, Hughes R. Fabrication of defect-free Pd/ α -Al₂O₃ composite membranes for hydrogen separation. *Thin Solid Films*. 1999;350(1):106-12.
27. Jiang X, Goh K, Wang R. Air plasma assisted spray coating of Pebax-1657 thin-film composite membranes for post-combustion CO₂ capture. *Journal of Membrane Science*. 2022;658:120741.
28. Sorribas S, Gorgojo P, Téllez C, Coronas J, Livingston AG. High Flux Thin Film Nanocomposite Membranes Based on Metal–Organic Frameworks for Organic Solvent Nanofiltration. *Journal of the American Chemical Society*. 2013;135(40):15201-8.