



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Máster

Modificación de membranas de quitosano con MOF  
para deshidratación alcohólica

Modification of chitosan membranes with MOF for  
alcoholic dehydration

Autor:

**Gemma Benabarre Marcellán**

Director:

**Óscar de la Iglesia Pedraza**

Ponente:

**Joaquín Coronas Ceresuela**

Máster en Ingeniería Química  
Escuela de Ingeniería y Arquitectura  
2024

Universidad de Zaragoza

# Modificación de membranas de quitosano con MOF para deshidratación alcohólica

## Resumen

En la búsqueda de métodos más eficientes para separar mezclas líquidas complejas, como aquellas con componentes hidroalcohólicos que forman azeótropos o tienen puntos de ebullición similares, la pervaporación ha emergido como una técnica innovadora y efectiva. Esta tecnología de membranas ofrece ventajas significativas sobre otros procesos de separación convencionales, tanto desde una perspectiva energética como medioambiental.

Este Trabajo de Fin de Máster se centra en la separación de una mezcla hidroalcohólica utilizando membranas de quitosano mediante pervaporación, con el objetivo de mejorar su eficiencia y selectividad. Inicialmente, se han preparado membranas de quitosano y se ha evaluado su rendimiento en la separación de mezclas hidroalcohólicas. Posteriormente, estas membranas han sido modificadas con la incorporación de un material metal-orgánico (MOF), concretamente el UiO66-NH<sub>2</sub>, para mejorar sus propiedades selectivas, aumentando su porosidad, afinidad hacia los componentes de la mezcla, estabilidad y durabilidad.

El UiO66-NH<sub>2</sub> y las membranas se caracterizaron mediante diversas técnicas, entre ellas el análisis termogravimétrico (TGA), la microscopía electrónica de barrido (SEM) o la difracción de rayos X (XRD). Los resultados obtenidos han demostrado que la modificación con MOF mejora significativamente el desempeño de las membranas, alcanzando mayores factores de separación y flujo de pervaporación en comparación con las membranas de quitosano sin modificar.

En conclusión, la incorporación de UiO66-NH<sub>2</sub> en las membranas de quitosano representa una estrategia prometedora para optimizar la separación de mezclas hidroalcohólicas mediante pervaporación, ofreciendo una solución eficiente y sostenible para su aplicación en la industria química y de biocombustibles.

# Índice

<b>1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Contexto .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Fundamento teórico.....</b>	<b>1</b>
1.2.1 Tecnología de membranas .....	1
1.2.2 Pervaporación.....	2
1.2.3 Membranas poliméricas .....	4
1.2.4 Compuestos metal-orgánicos (MOF).....	6
<b>2. Objetivos .....</b>	<b>7</b>
<b>3. Parte experimental .....</b>	<b>8</b>
<b>3.1 Síntesis de materiales y membranas.....</b>	<b>8</b>
3.1.1 Procedimiento de síntesis de membranas .....	8
3.1.2 Membranas densas de quitosano puro.....	8
3.1.3 Síntesis de UiO66-NH <sub>2</sub> .....	9
3.1.4 Membranas mixtas de matriz polimérica de quitosano y UiO66-NH <sub>2</sub> .....	9
<b>3.2 Técnicas de caracterización .....</b>	<b>9</b>
<b>3.3 Sistema experimental para las medidas de pervaporación .....</b>	<b>10</b>
3.3.1 Método de análisis .....	11
<b>4. Resultados y discusión.....</b>	<b>11</b>
<b>4.1 Caracterización del UiO-66-NH<sub>2</sub> .....</b>	<b>11</b>
4.1.1 Adsorción/desorción de nitrógeno .....	12
4.1.2 Difracción de rayos X (XRD) .....	12
4.1.3 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	13
4.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	14
<b>4.2 Preparación de membranas de quitosano puro .....</b>	<b>15</b>
4.2.1 Influencia de la concentración de quitosano .....	15
4.2.2 Influencia de diferentes parámetros en la preparación de membranas .....	17
<b>4.3 Membranas mixtas de matriz polimérica de quitosano y MOF UiO-66-NH<sub>2</sub> ....</b>	<b>18</b>
4.3.1 Influencia del estado de agregación del UiO-66-NH <sub>2</sub> .....	18
4.3.2 Influencia de la carga de UiO-66-NH <sub>2</sub> .....	19
4.3.3 Caracterización de las membranas de quitosano y UiO66-NH <sub>2</sub> .....	22
<b>5. Conclusiones .....</b>	<b>25</b>
<b>6. Bibliografía.....</b>	<b>26</b>
<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>28</b>

# 1. Introducción

## 1.1 Contexto

El presente Trabajo de Fin de Máster (TFM) se ha llevado a cabo en el Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), específicamente en el grupo “Membranes and Catalysis with Nanostructured Materials Group” (MECANOS), perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

Este trabajo se enmarca dentro de la línea de investigación sobre tecnología de membranas que se lleva a cabo en este grupo de investigación. En concreto, se centra en la deshidratación de mezclas hidroalcohólicas ( $H_2O/EtOH$ ) mediante el proceso de pervaporación (PV).

El etanol es un solvente ampliamente utilizado en industrias químicas, biofarmacéutica y culinarias (por ejemplo, en bebidas alcohólicas). En la industria química, se emplea en la síntesis de diversos productos y perfumes. Además, el bioetanol ha ganado importancia como combustible en los últimos años [1]. Sin embargo, presenta el inconveniente de formar un azeótropo con el agua a la composición de 96 % en masa de etanol, que posee un punto de ebullición normal de 78 °C [2]. Esta mezcla hidroalcohólica es difícil de separar mediante destilación convencional. Como alternativa se puede utilizar la destilación azeotrópica, sin embargo, conlleva un mayor consumo de energía que la destilación normal, además de la generación de un residuo. Ambos procesos son energéticamente intensivos.

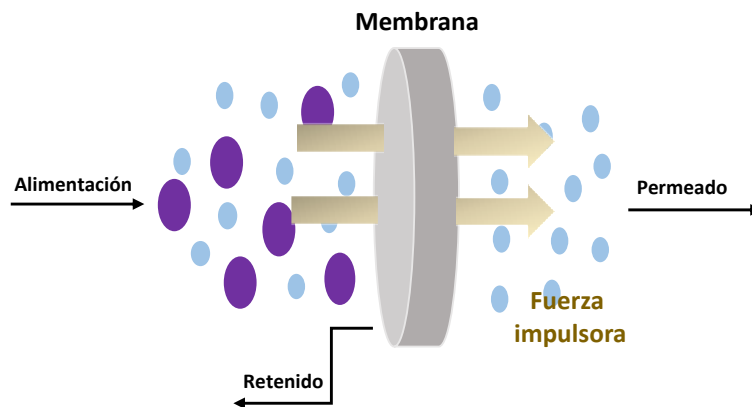
La pervaporación surge como una alternativa prometedora a estos procesos de separación. Esta es una tecnología de membranas que resulta adecuada para la separación de mezclas líquidas, especialmente azeótropos o aquellas con puntos de ebullición cercanos y que son térmicamente inestables.

## 1.2 Fundamento teórico

### 1.2.1 Tecnología de membranas

La tecnología de membranas consiste en la separación de una mezcla (alimentación) mediante el uso de una barrera semipermeable. De modo que solo una parte de la mezcla, denominada permeado atraviesa la membrana. Mientras que la parte de

alimentación que no pasa a través de la membrana se denomina retenido. En la Figura 1 se muestra una representación esquemática del proceso.



**Figura 1.** Esquema de un proceso de separación por membrana.

Una membrana funciona como una barrera física semipermeable. Para que se produzca la transferencia de materia a través de la membrana debe existir una fuerza impulsora entre ambos lados de la misma, que puede ser un gradiente de presión parcial o de concentración. En el proceso de permeación se producen interacciones más intensas entre la membrana y uno de los componentes de la mezcla, lo que produce una separación selectiva de ese componente respecto al resto.

Las ventajas del proceso de separación por membranas incluyen su alta eficiencia energética, la capacidad de operar a bajas temperaturas, la modularidad para su fácil y flexible implementación, la reducción de costos y la posibilidad de reutilización de los materiales. Además, estos procesos requieren un menor coste energético en comparación con otros métodos convencionales de separación térmica, como la destilación, la sublimación y la cristalización [4]. Su versatilidad permite aplicarlos en diversas industrias, tales como la farmacéutica, la alimentaria y también al tratamiento de aguas residuales.

### 1.2.2 Pervaporación

La pervaporación es una tecnología de membranas en la que se lleva a cabo la separación de mezclas líquidas. En este proceso, la fuerza impulsora para la transferencia de materia a través de la membrana es una diferencia de presión parcial (lograda generalmente haciendo vacío en el lado del permeado). Este mecanismo de separación es lo que ha generado interés en la PV como alternativa a la destilación tradicional, especialmente para separar mezclas de líquidos con puntos de ebullición similares o azeótropos [6]. A este respecto, esta técnica puede llevar a cabo la separación con un menor consumo de energía que la destilación convencional [3],

puesto que solo se debe evaporar la parte de la mezcla que atraviesa la membrana y no toda la alimentación como ocurre en la destilación.

Los parámetros fundamentales que indican la eficacia de esta tecnología son el flujo de permeación, que indica la cantidad de sustancia que atraviesa la membrana por unidad de tiempo y área; y el factor de separación, que representa la capacidad de la membrana para discriminar entre los componentes de la mezcla.

El flujo total de permeado ( $J$ ) se define como la masa de todos los componentes que atraviesan la membrana, en este caso, etanol y agua, por unidad de área y por unidad de tiempo (Ecuación 1) [7]:

$$J = \frac{Q}{A \cdot t} \text{ (Ec.1)}$$

donde  $Q$  es la cantidad de permeado (kg),  $A$  es el área de la membrana ( $m^2$ ) y  $t$  es el intervalo de tiempo (h) en el estado estacionario durante el cual se recoge la cantidad  $Q$ . El área está determinada por el diámetro de la membrana, que es igual al diámetro del módulo de PV. En este caso, el diámetro es de 3,85 cm y el área es de 0,00117  $cm^2$ , como se muestra en la Figura A1 (ver Anexos), que incluye una imagen y un diagrama del módulo de pervaporación destacando el diámetro.

Por otro lado, el factor de separación se calcula con la siguiente expresión (Ecuación 2) [7]:

$$\alpha = \frac{\left(\frac{X_B}{X_A}\right)_{\text{permeado}}}{\left(\frac{X_B}{X_A}\right)_{\text{alimentación}}} \text{ (Ec.2)}$$

donde  $X$  representa la fracción en masa de los dos componentes de la mezcla. En esta fórmula,  $A$  es el componente que se desea separar, en este caso el agua, y  $B$  es el otro componente, es decir, el etanol.

La temperatura puede afectar significativamente tanto al flujo de permeación como al factor de separación [8], por lo que su control y optimización son cruciales en el diseño y operación eficientes de los sistemas de pervaporación. Asimismo, es esencial mantener la alimentación en fase líquida en todo momento, lo que puede requerir un aumento en la presión de la corriente de alimentación.

La pervaporación, en relación con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), ofrece varias ventajas en cuanto a la separación de mezclas azeotrópicas sensibles al calor, tales como condiciones operativas suaves y un control simple mediante el manejo de parámetros específicos, además de bajos requerimientos energéticos. Esto se alinea con

el ODS 7, al promover una energía más limpia y sostenible. Además, esta tecnología representa una innovación en el campo de la separación de mezclas, lo que puede impulsar un desarrollo de la industria y la infraestructura relacionada, contribuyendo al ODS 9. La pervaporación fomenta el ODS 12 al ofrecer un método de separación más eficiente y respetuoso con el medio ambiente, al eliminar la necesidad de productos químicos adicionales y reducir el consumo de energía. Asimismo, al tener bajos requisitos energéticos y provocar bajo impacto ambiental, contribuye a mitigar el cambio climático (ODS 13). Por último, al evitar uso de productos químicos adicionales, esta tecnología puede ayudar a proteger los ecosistemas acuáticos y terrestres, apoyando los ODS 14 y 15.

### 1.2.3 Membranas poliméricas

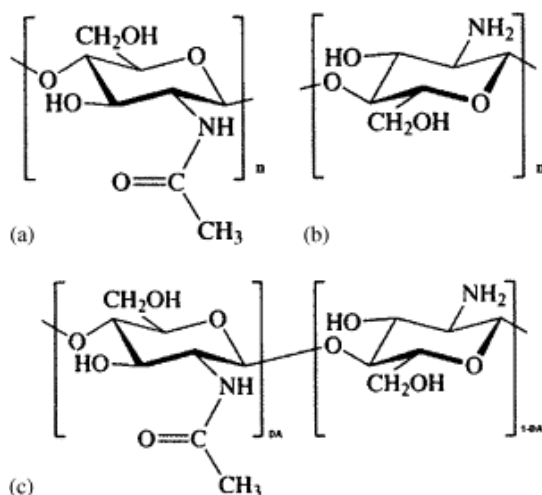
Existen distintos tipos de membranas para la pervaporación: membranas inorgánicas, en general cerámicas, membranas orgánicas, denominadas membranas poliméricas, y membranas mixtas, o también denominadas membranas de matriz mixta (MMM). Las MMM se componen de una matriz polimérica en la que se distribuye uniformemente un material de relleno (sílices, zeolitas, MOF, etc.); para optimizar las propiedades de separación de la membrana y prevenir la aparición de defectos interfaciales selectivos, es esencial que haya una interacción adecuada entre el material de relleno, y el polímero [9].

De este tipo son las membranas poliméricas más utilizadas a nivel industrial debido a factores como precio, flexibilidad o facilidad de fabricación [3]. El presente trabajo se va a centrar en las membranas poliméricas y en las membranas de matriz mixta.

El mecanismo de transporte que domina la transferencia de componentes a través de membranas tanto poliméricas como en las MMM es conocido como modelo de solución-difusión y consta de tres etapas: adsorción del componente a separar en la membrana polimérica (alcanzando previamente una fase vapor), difusión del componente a través de la membrana, y desorción del componente en lado opuesto de la membrana [5]. Así, la capacidad selectiva de la PV depende principalmente de la afinidad del compuesto objetivo con el polímero y de su capacidad de difusión por el mismo.

Las membranas poliméricas tienen buenas propiedades mecánicas, una combinación favorable de flujo y selectividad, reproducibilidad y ausencia de defectos (huecos o fracciones volumétricas que permiten el paso no selectivo de las moléculas), así como estabilidad térmica y química moderadas. En general, un aumento en el espaciado entre las cadenas poliméricas incrementará el flujo de permeación, mientras que una mayor rigidez de estas cadenas mejorará la selectividad y, por tanto, el factor de separación.

En pervaporación, el número de centros adsorbentes del polímero desempeña un papel crucial, proporcionando alta selectividad de adsorción al agua mediante interacciones específicas con esta [10]. Como material polimérico, en el presente trabajo se ha utilizado el quitosano, un polisacárido parcialmente desacetilado derivado de la quitina, que se extrae de diversas fuentes naturales, como los caparzones de cangrejo, langosta y camarón. El quitosano es un copolímero compuesto por unidades de 2-acetilamina-2-desoxi-β-D-(+)-glucopiranososa y 2-amino-2-desoxi-β-D-glucopiranososa [11]. Las condiciones de temperatura, presión, concentración y tiempo determinan el peso molecular del polímero y su grado de desacetilación. Las estructuras químicas tanto de la quitina como del quitosano se presentan en la Figura 2.



**Figura 2.** Estructura química de: a) quitina, polímero de N-acetil-β-D-glucosamina, b) quitosano, unidades repetidas de poli(D-glucosamina) y c) quitosano parcialmente desacetilado [11].

Recientemente, numerosos estudios [12,13] se han centrado en el quitosano como material de membrana para la pervaporación debido a su alta afinidad por el agua (hidrofilia), la capacidad de modificar fácilmente sus grupos funcionales, y su estabilidad mecánica y química [14]. Sin embargo, las membranas de quitosano puro no logran un rendimiento satisfactorio a altas concentraciones de agua debido al volumen libre entre las cadenas macromoleculares. Por tanto, en este trabajo se propone la inclusión de nanomateriales de relleno en la matriz polimérica de quitosano para crear las denominadas membranas de matriz mixta (MMM) con el fin de mejorar su eficiencia y obtener membranas con una selectividad favorable hacia el agua.

En este contexto, se introduce el uso de estructuras metal-orgánicas (MOF, del inglés *Metal Organic Frameworks*), materiales porosos cristalinos que pertenecen al grupo de compuestos híbridos orgánico-inorgánicos, destacados por su adaptabilidad en composición y estructura química, alta porosidad y ajuste en el tamaño de poro, entre otras características relevantes [15].

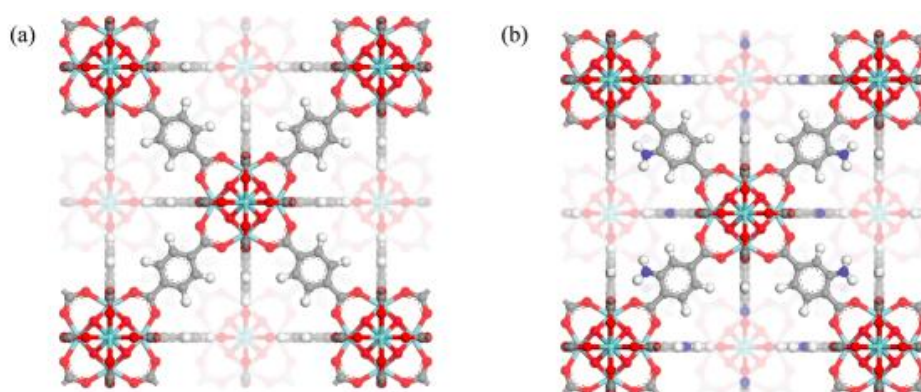
### 1.2.4 Compuestos metal-orgánicos (MOF)

Los MOF son compuestos de coordinación cristalinos porosos, que pueden extenderse en una, dos o tres dimensiones. Están constituidos por átomos o grupos metálicos unidos mediante ligandos orgánicos [17]. Presentan una alta superficie específica y volumen de poro, y su composición y estructura química pueden ajustarse para obtener unas propiedades específicas útiles para diversas aplicaciones. Estas características, junto con la capacidad de modificar el diseño y la funcionalidad de los poros, hacen que los MOF sean altamente versátiles en áreas que van desde la separación de componentes gaseosos y líquidos, hasta la detección molecular, la catálisis y las aplicaciones médicas [18].

Una de las principales limitaciones de estos compuestos reside en su escasa estabilidad térmica, hidrotermal y química, especialmente cuando se comparan con las zeolitas, una característica crucial en aplicaciones industriales a gran escala.

No obstante, recientemente ha surgido un MOF innovador basado en circonio, conocido como UiO66, que ha captado gran interés debido a su alta superficie y estabilidad térmica. Este material resulta de conectar grupos hexanucleares de circonio con un ligando puente simple, 1,4-bencenodicarboxilato (BDC), proporcionando una estructura porosa tridimensional muy resistente. Su excepcional estabilidad térmica se atribuye a la combinación de fuertes enlaces Zr-O y a la capacidad del circonio de reorganizarse reversiblemente después de la deshidroxilación o rehidratación de los grupos OH [19].

Existen diversas variantes del UiO-66 diseñadas para adaptarse a diferentes aplicaciones. Entre estas variantes, el UiO-66-NH<sub>2</sub> destaca por la presencia de grupos amino (-NH<sub>2</sub>) en su estructura, estos proporcionan sitios activos adicionales para la interacción con las moléculas de agua debido a que pueden formar enlaces de hidrógeno con estas, facilitando su adsorción en la estructura porosa del material [20]. En la Figura 3 se muestra la estructura metal-orgánica de este MOF.



**Figura 3.** Representación de la estructura metal-orgánica de: a) UiO-66 y b) UiO-66-NH<sub>2</sub> [19].

Debido a sus excepcionales características, en este trabajo se ha utilizado el UiO-66-NH<sub>2</sub> como material de relleno para la MMM. Ya que su estructura porosa proporciona una

gran área superficial y una distribución de poros adecuada para la adsorción de agua. Además, su estabilidad química asegura que pueda mantener su eficacia a lo largo del tiempo, haciéndolo un material prometedor para aplicaciones de captura y almacenamiento de agua en diversos campos, como la desalinización, la purificación de agua y la captura de humedad en ambientes cerrados.

En el ámbito de la pervaporación, se han llevado a cabo pocos estudios que involucren MOF. Un ejemplo destacado es el uso de materiales tipo ZIF (del inglés *Zeolite Imidazolate Frameworks*), específicamente ZIF-7, incorporado a una matriz de quitosano con una carga del 5 % en peso de MOF. Este enfoque ha demostrado que el factor de separación agua/etanol es 19 veces superior al del polímero puro [16].

## 2. Objetivos

El objetivo principal de este Trabajo de Fin de Máster es la deshidratación de mezclas agua/etanol mediante el uso de membranas poliméricas de quitosano y membranas poliméricas de matriz mixta con UiO-66-NH<sub>2</sub> por pervaporación.

Este objetivo principal se desglosa en dos metas específicas y complementarias:

- 1) **Síntesis y caracterización de membranas:** esta primera etapa se centra en el desarrollo y elaboración de membranas. Incluye una investigación detallada sobre los materiales utilizados, sus propiedades físicas y químicas, así como la optimización de los métodos de síntesis. Además, se ha realizado una exhaustiva caracterización de las membranas resultantes, evaluando parámetros esenciales como morfología, estructura, permeabilidad y selectividad.
- 2) **Aplicación de las mismas a la separación de agua en mezclas hidroalcohólicas por pervaporación:** en esta segunda fase se han aplicado las membranas sintetizadas a procesos de separación, específicamente a la separación de agua de mezclas hidroalcohólicas mediante la técnica de pervaporación. Este proceso implica la evaluación del rendimiento de las membranas en condiciones operativas reales, analizando su eficiencia, estabilidad y capacidad de separación.

Estas dos metas integradas forman un enfoque integral que no solo abarca el desarrollo de nuevos materiales, sino también su aplicación práctica en procesos industriales relevantes, asegurando una contribución significativa al avance de la tecnología de separación por membranas.

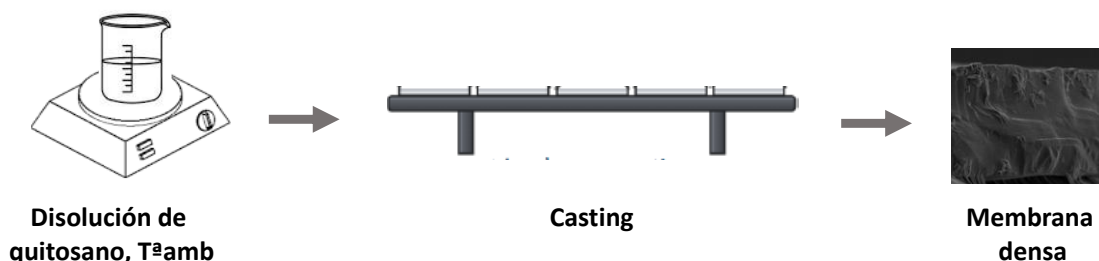
### 3. Parte experimental

#### 3.1 Síntesis de materiales y membranas

Todos los reactivos ( $ZrCl_4$ , ácido 3-amino tereftálico, quitosano de alto peso molecular) usados en la preparación de membranas y en la síntesis de UiO-66-NH<sub>2</sub>, así como los diferentes disolventes (etanol, ácido acético, ácido fórmico, agua destilada), son comerciales, y se han utilizado directamente sin ser purificados.

##### 3.1.1 Procedimiento de síntesis de membranas

La elaboración de las diferentes membranas se ha llevado a cabo mediante el método de *casting* mostrado en la Figura 4.



**Figura 4.** Esquema simplificado de la preparación de membranas poliméricas por el método de *casting*.

Este método consiste en verter la disolución de polímero de manera uniforme y homogénea en un recipiente adecuado para formar una membrana con el espesor y el diámetro idóneos según las dimensiones del módulo de permeación. En este caso, el *casting* se realiza en una placa Petri de vidrio previamente lavada con el mismo disolvente utilizado en la preparación, con el fin de evitar la posible contaminación de la membrana. La mezcla se deposita en la placa Petri y se deja que vaya evaporándose el disolvente sobre una plataforma completamente plana dentro de una campana de extracción para facilitar la evaporación del disolvente. El proceso de evaporación se prolonga 3-4 días, hasta que el disolvente se ha evaporado por completo y se obtiene una membrana homogénea y sin defectos. Posteriormente, el secado de la membrana se puede prolongar utilizando una estufa de vacío o aplicando calor, con el objetivo de eliminar completamente la humedad residual y mejorar su estabilidad estructural.

##### 3.1.2 Membranas densas de quitosano puro

Para la preparación de las membranas densas de quitosano se lleva a cabo una disolución H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>COOH (98/2 (v/v)), concretamente 24,5 mL de agua y 0,5 mL de ácido acético, y la cantidad correspondiente de quitosano (0,625 mg), obteniendo una solución con un 2,5 % en peso de polímero, de acuerdo al procedimiento descrito en bibliografía [21]. La mezcla de reacción se deja agitando a temperatura ambiente

durante {2-24} horas. Transcurrido ese tiempo, se lleva a cabo el método *casting* anteriormente descrito para la formación de la membrana.

### 3.1.3 Síntesis de UiO66-NH<sub>2</sub>

Para llevar a cabo la síntesis del compuesto metal-orgánico UiO-66-NH<sub>2</sub> se ha seguido un procedimiento similar al descrito previamente en la bibliografía [22], el cual se describe a continuación.

En un vaso de precipitados se mezclan 0,466 mg de ZrCl<sub>4</sub> (2 mmol), 0,181 mg de ácido 3-amino tereftálico (1 mmol), 20 mL de etanol y 25 mL de ácido fórmico al 30 % en volumen. Se forma una suspensión de color amarillo, la cual se introduce en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos. Después, esta mezcla se transfiere a una autoclave (**FIGURA A2**) y se mantiene a en una estufa a 110 °C durante 12 horas. Pasado ese tiempo, la suspensión obtenida se lava dos veces con etanol absoluto y otras dos veces con agua desionizada. El UiO-66-NH<sub>2</sub> se utilizará en forma de suspensión (o *slurry*) con agua desionizada para facilitar una distribución homogénea del UiO-66-NH<sub>2</sub> dentro de la membrana mixta.

### 3.1.4 Membranas mixtas de matriz polimérica de quitosano y UiO66-NH<sub>2</sub>

Además de las membranas de quitosano puro, se han preparado membranas mixtas de quitosano y UiO-66-NH<sub>2</sub> con el fin de intentar conseguir flujos totales y factores de separación superiores.

Se emplea un proceso análogo al utilizado para la elaboración de membranas poliméricas densas, con la particularidad de que, después de conseguir la disolución del polímero, se añade la cantidad adecuada de UiO-66-NH<sub>2</sub> en forma de suspensión acuosa (o *slurry*) y se agita durante 3 horas más. Pasado este tiempo, se procede nuevamente con el método *casting* para la fabricación de la membrana.

## **3.2 Técnicas de caracterización**

Las membranas preparadas han sido caracterizadas mediante las técnicas siguientes:

- Análisis termogravimétrico (TGA): para evaluar la temperatura de degradación del UiO-66-NH<sub>2</sub> y verificar de la ausencia de ligandos orgánicos, metales o solventes en sus poros, se ha utilizado una termobalanza Mettler Toledo TGA/SDTA 851e.
- Microscopía electrónica de barrido (SEM): las imágenes detalladas de los cristales formados de UiO-66-NH<sub>2</sub>, su dispersión en la membrana de quitosano y la medición del tamaño de partícula se han realizado mediante un microscopio

electrónico de barrido Field-emission, modelo F50 Inspect, trabajando a 10kV. Este equipo está además equipado con un detector de rayos X, lo que permite llevar a cabo análisis químicos elementales de la muestra mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS-SEM).

- Difracción de rayos X (XRD): el análisis de la estructura cristalina del UiO-66-NH<sub>2</sub> se ha efectuado mediante difracción de rayos X, utilizando un difractómetro multiusos analítico Empyrean PAN (40 kV, 20 mA) con un ánodo de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=0.1542$  nm) desde ángulos ( $2\theta$ ) de 2,5° a 40° con un paso de 0,03 s<sup>-1</sup>.
- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR): con esta técnica se pretende identificar los grupos funcionales presentes, confirmar la incorporación del MOF en la matriz polimérica, así como estudiar las interacciones químicas entre el MOF y la membrana. Los espectros se han obtenido con un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier y sistema ATR de diamante Golden Gate, modelo Bruker Vertex 70, equipado con un detector de sulfato de triglicina deuterado (DTGS). Los espectros se registran en el rango de número de onda 4000-600 cm<sup>-1</sup> con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>.
- Medidas de adsorción/desorción de nitrógeno: esta técnica se ha utilizado para determinar las propiedades del UiO-66-NH<sub>2</sub>, volumen y distribución de tamaños de poro, así como superficie específica (mediante el método BET). Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se han realizado a -195.8 °C, empleando un equipo Micromeritics Tristar 3000. Para realizar el análisis, se han tomado 100 mg de muestra en polvo, que se desgasifica a 200 oC durante 12 horas en un equipo *Micromeritics VacPrep<sup>TM</sup> 061*.

### **3.3 Sistema experimental para las medidas de pervaporación**

Los experimentos de pervaporación, se han realizado en una bomba de líquidos Shimadzu modelo LC-10AT para proporcionar una corriente de alimentación de 5 mL/min. La alimentación, en este caso, ha sido una mezcla líquida de agua y etanol absoluto con una composición del 10/90 % en masa, respectivamente. La mezcla se recircula mediante la bomba, con el flujo de alimentación corriendo en perpendicular a la superficie de la membrana. La membrana de ensayo se monta en un módulo de permeación de acero inoxidable, equipado con una malla de soporte del filtro y una malla de drenaje inferior.

Los experimentos se han realizado a una temperatura de 60 °C, para lo cual el módulo de permeación se ha colocado dentro de una estufa. A esta temperatura de operación

la mezcla de alimentación se mantiene en estado líquido sin necesidad de incrementar la presión, por tanto, la corriente de alimentación se encuentra a presión atmosférica. En el lado del permeado se mantiene un vacío de 10 mbar mediante una bomba de vacío (RV3, Edwards). Las muestras de permeado se han recolectado en una trampa fría que se mantiene a baja temperatura en una trampa de nitrógeno líquido. En cada punto de medición se ha registrado la cantidad de permeado (mg) y el tiempo requerido en permear dicha masa. En la Figura A3 se muestra un esquema de la planta de pervaporación utilizada para este proyecto.

### 3.3.1 Método de análisis

En este TFM, se emplea la cromatografía de gases como método analítico principal para determinar las concentraciones de los compuestos presentes tanto en el permeado recolectado como en la alimentación después de la pervaporación. En esta técnica, la muestra se introduce en un cromatógrafo de gases, donde se vaporiza y transporta a través de la columna por un gas inerte. Los componentes de la muestra interactúan con la fase estacionaria de la columna a través de la adsorción física, lo que genera diferentes tiempos de retención que permiten que el detector, ubicado al final de la columna, identifique y detecte los picos correspondientes de los analitos.

En este caso, se utiliza un detector de ionización de llama (FID), el cual mezcla la corriente de elución con hidrógeno para generar una llama que ioniza los compuestos orgánicos. Esta ionización crea una corriente eléctrica que es proporcional a la cantidad de compuesto presente, facilitando así la cuantificación precisa de cada analito. De este modo, la variación en la interacción de los compuestos con la columna determina su tiempo de salida, permitiendo al detector visualizar los picos de cada compuesto presente en la muestra [25].

En concreto, el cromatógrafo de gases utilizado es un Agilent Technologies 7820 A, que está equipado con una columna PORAPAK Q80/100 y un detector de ionización de llama (FID). El gas inerte que se ha usado es helio.

## 4. Resultados y discusión

### 4.1 Caracterización del UiO-66-NH<sub>2</sub>

Se han llevado a cabo varias técnicas de caracterización para verificar tanto la correcta constitución de la estructura cristalina de las nanopartículas como su adecuada activación.

#### 4.1.1 Adsorción/desorción de nitrógeno

La isoterma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> se determina midiendo la cantidad de nitrógeno adsorbido por la muestra en función de su presión relativa (P/P<sup>o</sup>). Durante el procedimiento, el equipo introduce nitrógeno gaseoso de manera incremental en el bulbo que contiene la muestra, aumentando la presión parcial en pasos controlados. Cada punto de la isoterma se registra una vez que se alcanza el equilibrio entre la fase gaseosa y la superficie del sólido.

En la Figura 5 se muestra la isoterma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> del UiO-66-NH<sub>2</sub>. Se trata de una isoterma de tipo I, esta aumenta rápidamente cuando P/P<sup>o</sup> es <0,1, lo cual indica la presencia de microporos. Presenta una histéresis a altas presiones relativas, casi al cierre de la isoterma, que se relaciona con la condensación capilar que tiene lugar entre las partículas nanométricas del MOF.

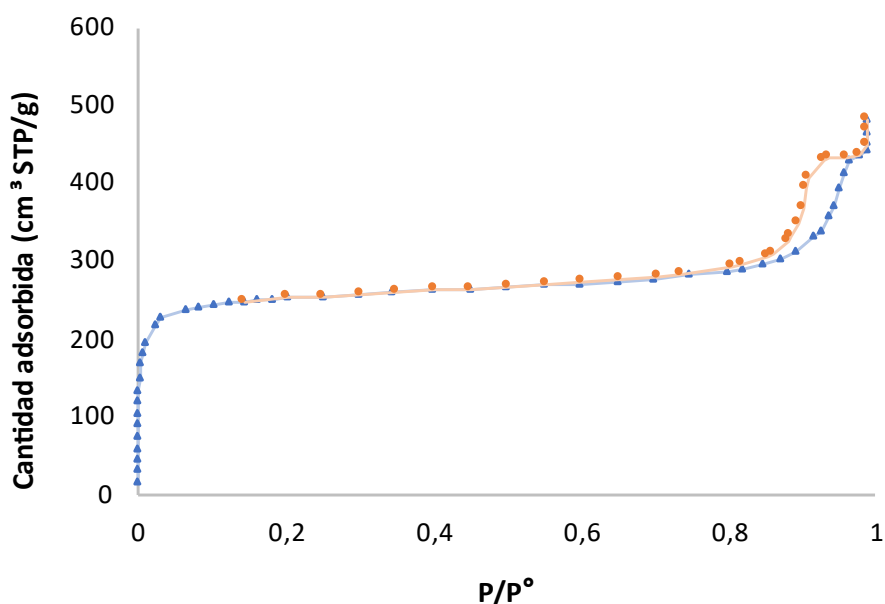


Figura 5. Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> del UiO66-NH<sub>2</sub>.

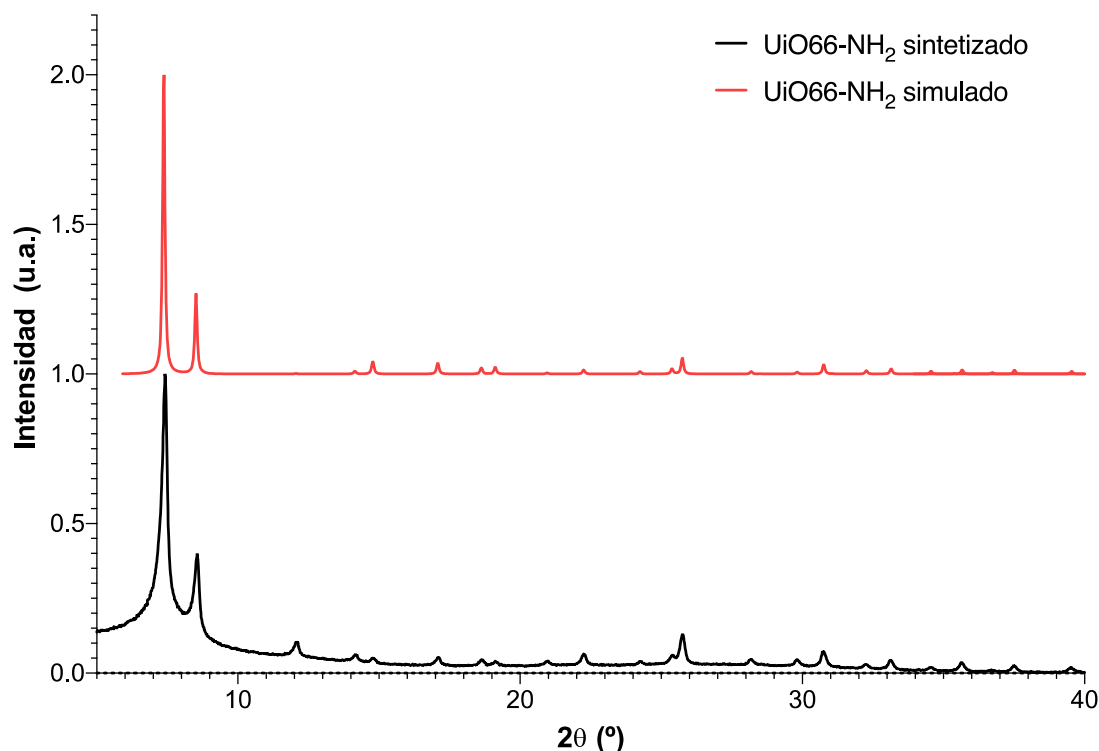
A través del método BET (Brunauer-Emmett-Teller) se calcula la superficie específica del material. En este caso, se ha obtenido un valor de superficie específica de  $909 \pm 8 \text{ m}^2/\text{g}$ . Este valor es parecido al de  $830,6 \text{ m}^2/\text{g}$  reportado por *X. Zhang et al.* [22] indicando una porosidad similar a la de otros materiales previamente sintetizados.

#### 4.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

El difractograma de rayos X del UiO-66-NH<sub>2</sub> se presenta en la Figura 6. Se observan las dos bandas de difracción principales del material ( $7,34^\circ$  y  $8,48^\circ$ ) con una elevada

intensidad. Por otra parte, todas las bandas de difracción coinciden tanto con el espectro simulado como con el reportado previamente [23].

Aunque inicialmente podría interpretarse que la banda prominente a  $12,2^\circ$  corresponde con ligando sin reaccionar o con alguna impureza, un análisis más detallado con un incremento en la intensidad en esa región revela que esta señal también está presente en el patrón XRD del UiO-66-NH<sub>2</sub> simulado (Figura A4).



**Figura 6.** Espectro de difracción de rayos X del UiO-66-NH<sub>2</sub> sintetizado (negro) y simulado (rojo).

Se ha observado que el UiO-66-NH<sub>2</sub> forma cristales grandes con planos cristalográficos más definidos a medida que aumenta el tiempo de síntesis. Esto se refleja en un aumento de la intensidad de los picos cristalinos hasta alcanzar un máximo a 48 horas de reacción, momento a partir del cual la intensidad comienza a disminuir [22]. En este estudio, el tiempo de reacción empleado ha resultado en partículas más pequeñas y una cristalinidad menos marcada, aunque se conserva la buena estabilidad química y las propiedades de adsorción del UiO-66-NH<sub>2</sub>.

#### 4.1.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico del UiO-66-NH<sub>2</sub> presenta tres caídas de masa (Figura 7). La primera entre 35 y 100 °C, con una pérdida del 10 % que se relaciona con la desorción de moléculas de agua alojadas en las cavidades de la estructura. La segunda pérdida de masa, aproximadamente del 5 %, se produce entre 250 y 350 °C, y se atribuye a la

deshidroxilación del grupo OH. Por último, la pérdida principal de masa, del 25 %, se registra entre 350 y 500 °C relacionada con la descomposición del material. Estos resultados nos indican que el UiO-66-NH<sub>2</sub> es estable hasta 350–400 °C [23].

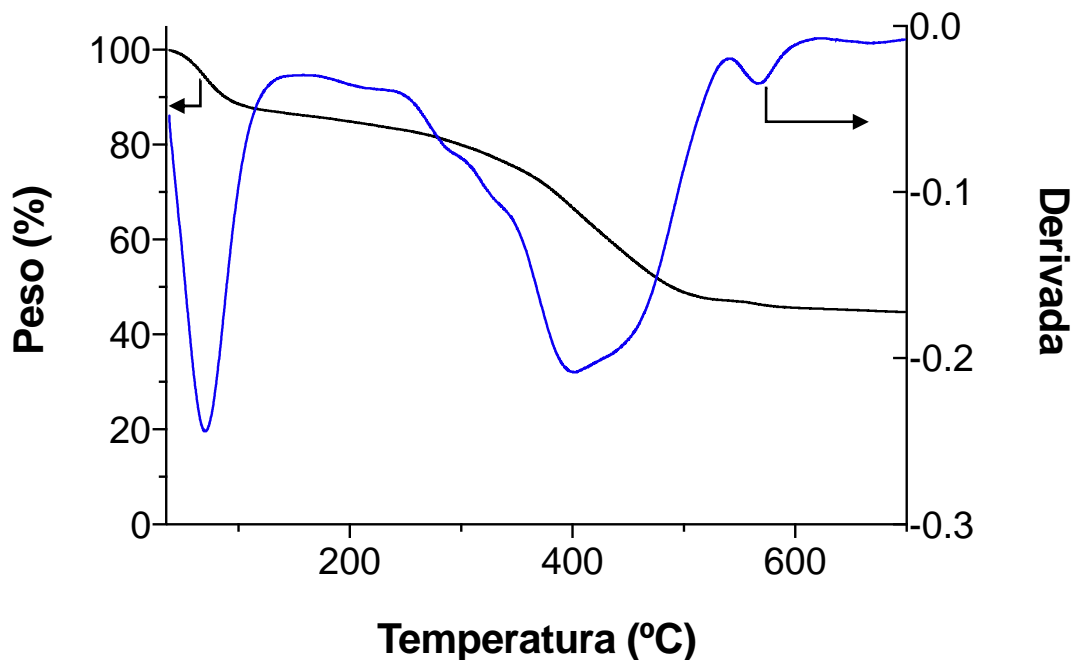


Figura 7. Análisis termogravimétrico del UiO-66-NH<sub>2</sub>.

#### 4.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 8 se muestran fotografías de SEM del material. Se observa una morfología tridimensional aglomerada de forma esférica, en concordancia con la estructura cristalina determinada por el análisis de difracción de rayos X (ver Figura 6).

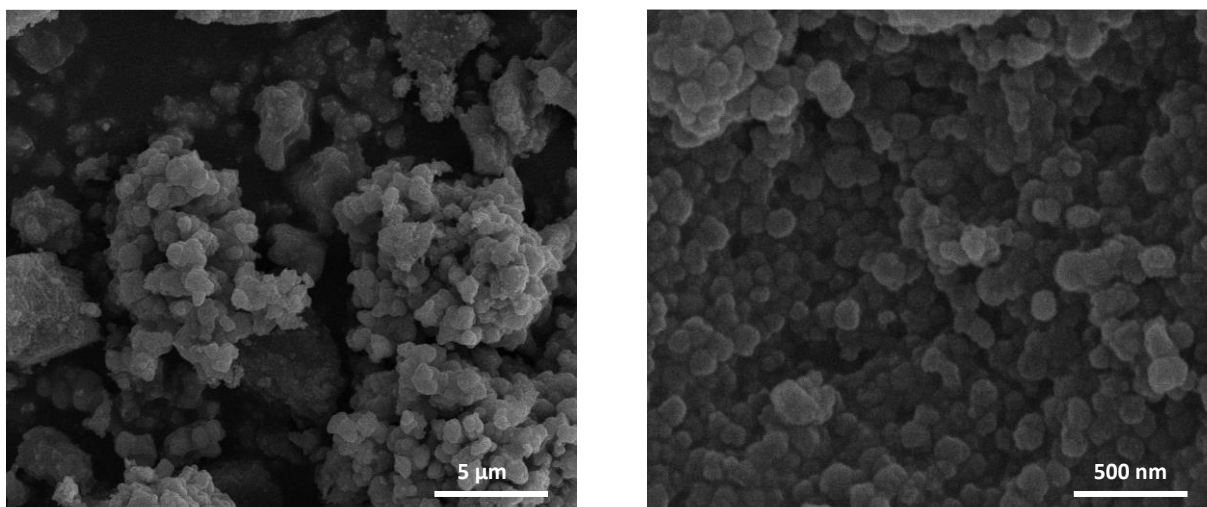
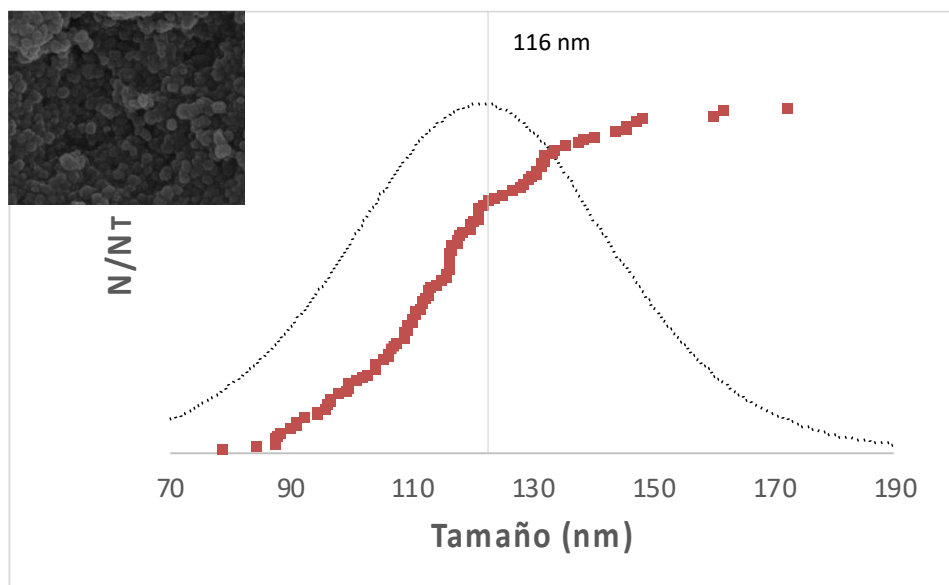


Figura 8. Imágenes de SEM del UiO-66-NH<sub>2</sub> a diferentes aumentos.

Las imágenes mostradas se han analizado mediante el software Image J para poder medir el tamaño de partícula. Se han medido 100 partículas para poder ajustar las medidas a distribuciones acumulativas de tamaño sigmoidales y calcular la media con la derivada (el máximo) de dichas funciones. Por tanto, el tamaño de partícula calculado de esta forma es de  $116 \pm 17$  nm (Figura 9).



**Figura 9.** Ajuste sigmoide para la distribución acumulativa de tamaño de partícula de UiO66-NH<sub>2</sub>. Aparece la derivada de la función sigmoide, cuyo valor se establece como la media, y una imagen SEM sobre las que se midió el tamaño de partícula.

## **4.2 Preparación de membranas de quitosano puro**

### 4.2.1 Influencia de la concentración de quitosano

En este trabajo, y con el fin de conseguir altos flujos de permeación y selectividades hacia el agua mediante pervaporación significativas, se ha realizado un estudio preliminar sobre la influencia de la concentración de la disolución de quitosano para preparar las membranas poliméricas densas. Para ello se ha llevado a cabo la síntesis de membranas mediante el método descrito anteriormente con dos concentraciones diferentes (1,0 y 2,5 % en masa de quitosano en la disolución de *casting*). Para comprobar la calidad de las membranas se han utilizado para la separación de mezclas etanol agua por pervaporación. Todas las membranas mencionadas y preparadas en este TFM, además de las condiciones de preparación como los resultados obtenidos, se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 - Parámetros de preparación de membranas y resultados de pervaporación. Condiciones de PV: Alimentación mezcla etanol/agua (90/10 (v/v); T = 60 °C; P perm = 10 mbar.

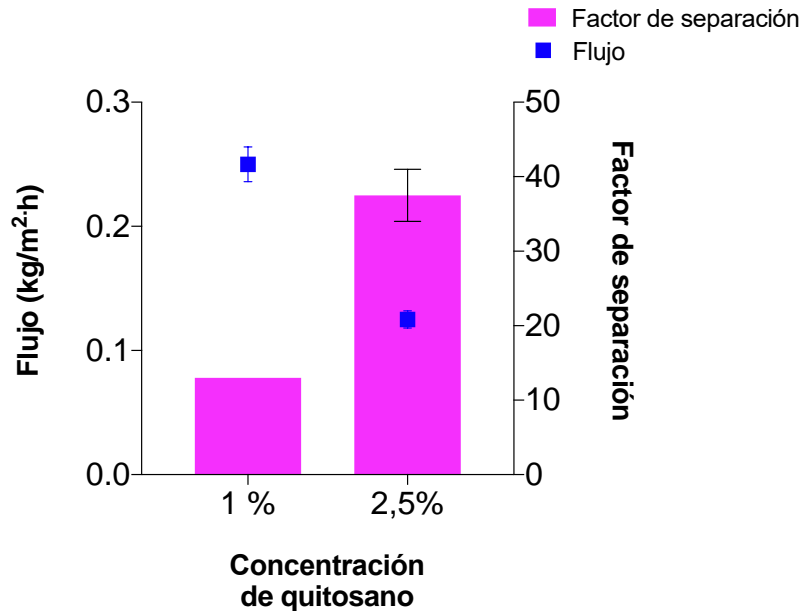
	Quitosano (%)	UiO-66-NH <sub>2</sub> (%)	Agitación (h)	Tiempo de evaporación (d) <sup>A</sup>	Tiempo de secado (h) <sup>B</sup>	FS	F (kg/h m <sup>2</sup> )	Espesor (μm)
<b>M1</b>	1,0	0	2	5	4	13	0,26	83
<b>M2</b>	1,0	0	2	5	4	13	0,24	99
<b>M3</b>	2,5	0	2	5	4	40	0,12	220
<b>M4</b>	2,5	0	2	5	4	35	0,13	210
<b>M5</b>	2,5	0	7	3	24	28	0,16	176
<b>M6</b>	2,5	0	2	0,75 <sup>B</sup>	0,5 <sup>C</sup>	46	0,13	195
<b>M7</b>	2,5	0	2	5	24 <sup>C</sup>	9	0,28	134
<b>M8</b>	2,5	0	18	2-3	20	57	0,17	195
<b>M9</b>	2,5	0	24	5	3	35	0,13	151
<b>M10</b>	2,5	0	18	3-4	2	66	0,17	193
<b>M11</b>	2,5	4 (polvo)	18	3-4	2	43	0,21	190
<b>M12</b>	2,5	4 (slurry)	18	3-4	2	112	0,24	198
<b>M13</b>	2,5	2	18	3-4	2	71	0,21	195
<b>M14</b>	2,5	7	18	3-4	2	305	0,21	200
<b>M15</b>	2,5	12	18	3-4	2	210	0,21	199

<sup>A</sup> T = temperatura ambiente <sup>B</sup> T = 40 °C <sup>C</sup> Secado a vacío

A la vista de los resultados de las membranas M1–M4, se observa que las membranas reproducidas con la misma carga (M1 y M2) y (M3 y M4) poseen valores muy similares tanto en factor de separación como en el flujo total, lo que indica una elevada reproducibilidad de las membranas.

Además, comparando entre esas membranas con distinta carga de quitosano se puede ver que al aumentar dicha carga se produce un aumento en el factor de separación, mientras que el flujo de permeado disminuye considerablemente. Este comportamiento se aprecia con mayor claridad en la Figura 10, la cual ha sido elaborada a partir del promedio y la desviación de los experimentos de PV realizados con las membranas M1

y M2 (1 %), y M3 y M4 (2,5 %). La reducción de flujo puede atribuirse al aumento del espesor de la membrana resultante de una mayor carga de quitosano. A medida que el espesor se incrementa, la resistencia al paso del permeado a través de la membrana también aumenta, dificultando el transporte de las moléculas y, en consecuencia, disminuyendo el flujo total.



**Figura 10.** Factor de separación y flujo de permeado en función de la concentración de quitosano. Promedio y barras de error calculados a partir de los resultados de dos experimentos con dos membranas distintas. *Condiciones de PV: Alimentación mezcla etanol/agua (90/10 (v/v); T = 60 °C; P perm = 10 mbar.*

#### 4.2.2 Influencia de diferentes parámetros en la preparación de membranas

Una vez fijada la carga óptima de quitosano se han modificado otras condiciones de preparación con el objetivo de obtener unas condiciones óptimas que permitan maximizar el flujo y el factor de separación en los experimentos de pervaporación. Con el objetivo de lograr altos factores de separación, como los alcanzados por las membranas de quitosano reportadas en la bibliografía de Qunhui, Ohya y Negishi (1995) [8], se han ajustado las condiciones de preparación de las membranas. En primer lugar, se ha aumentado el tiempo de agitación para asegurar una disolución más uniforme del quitosano en la solución acuosa de ácido acético, lo cual es fundamental para la formación de una membrana homogénea. Además, se ha identificado que el tiempo de evaporación del disolvente es esencial para la completa eliminación del disolvente, garantizando una estructura más densa y eficaz. Y por último, un control preciso del proceso de secado es crucial para mejorar tanto la resistencia mecánica como estabilidad térmica de las membranas.

Los resultados de estas modificaciones indican que las condiciones óptimas para lograr un mayor factor de separación, junto con un flujo significativamente elevado, incluyen un tiempo de agitación de 18 horas, un periodo de evaporación del disolvente de 3 a 4 días, y un proceso de secado durante 2 horas a una temperatura constante de 40 °C, como se aprecia en la Tabla 1 (M10). Asimismo, se ha determinado que la concentración de quitosano más adecuada es del 2,5 %. En consecuencia, estas condiciones han sido seleccionadas como el estándar para la fabricación de las demás membranas, de acuerdo con el procedimiento detallado en la parte experimental de este trabajo.

### **4.3 Membranas mixtas de matriz polimérica de quitosano y MOF UiO-66-NH<sub>2</sub>**

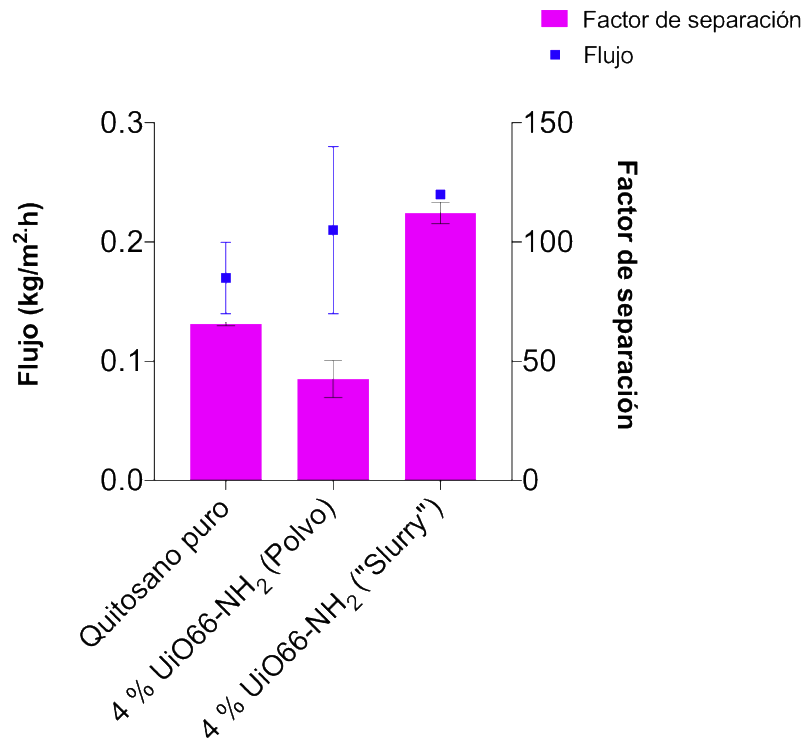
Una vez alcanzadas las mejores condiciones de preparación de membranas densas de quitosano puro (M10: 18 horas de agitación, 3-4 días de evaporación, y secado a 40 °C durante 2 horas), se han desarrollado membranas mixtas de matriz polimérica con el fin de lograr flujos totales y factores de separación superiores que permitan retirar el agua del medio de reacción de forma selectiva.

Para este propósito, se ha utilizado el MOF UiO-66-NH<sub>2</sub>, que, como se ha explicado anteriormente, presenta una estructura porosa que proporciona una gran área superficial. Se espera que esto permita obtener mejores flujos de permeación, además de conferir a la membrana una mayor estabilidad química, asegurando que pueda mantener su eficacia a lo largo del tiempo.

#### **4.3.1 Influencia del estado de agregación del UiO-66-NH<sub>2</sub>**

En primer lugar, se ha llevado a cabo un análisis para evaluar la influencia del estado de agregación del MOF cuando se añade a la mezcla de polímero. Se han preparado 2 membranas distintas incorporando el UiO-66-NH<sub>2</sub> en forma de polvo y en forma de suspensión acuosa (o "Slurry"). Estas membranas se han probado en el proceso de pervaporación, cuyos resultados están representados en la Figura 11 junto con los de una membrana de quitosano puro preparada con las mismas condiciones. Se puede observar que los mejores resultados se obtienen cuando el MOF se incorpora en forma de suspensión acuosa (o "Slurry") es decir, con el UiO-66-NH<sub>2</sub> disperso uniformemente en agua. Se obtienen mejoras notables tanto en el flujo como en el factor de separación en comparación con la incorporación en forma de polvo.

Por otra parte, respecto a la membrana de quitosano puro, se aprecia una mejora notable tanto en el flujo como en el factor de separación con la introducción del UiO-66-NH<sub>2</sub>. Esta modificación provoca un incremento de aproximadamente un 50 % en el factor de separación (pon valores, no te cuesta nada) y un aumento de 0,05 unidades en el flujo.

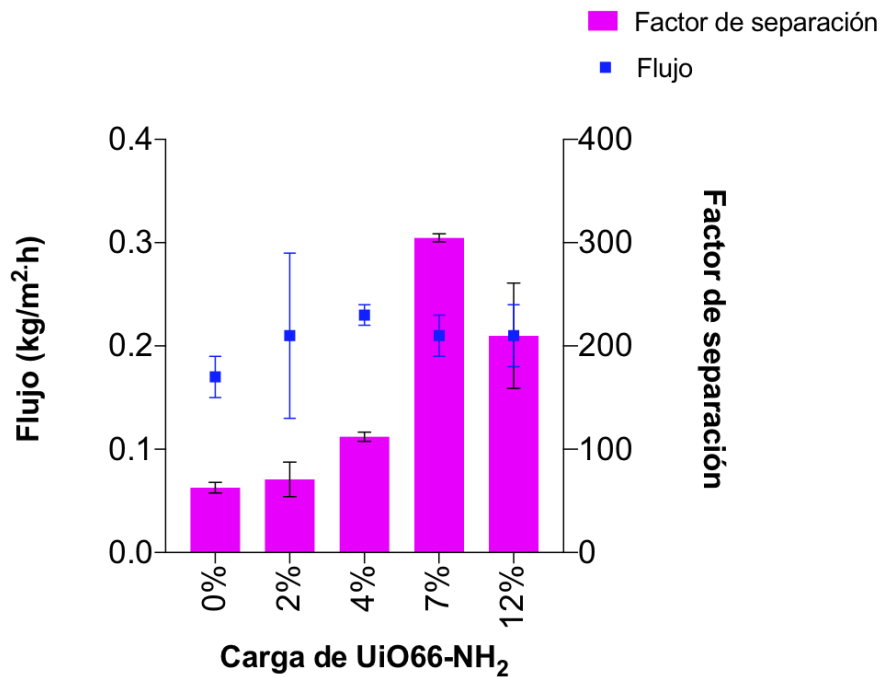


**Figura 11.** Resultados de pervaporación de membranas mixtas con el UiO-66-NH<sub>2</sub> agregado en diferentes formas. *Condiciones de PV: Alimentación mezcla etanol/agua (90/10 (v/v)); T = 60 °C; P.perm = 10 mbar.*

#### 4.3.2 Influencia de la carga de UiO-66-NH<sub>2</sub>

Para evaluar la influencia de la carga de UiO66-NH<sub>2</sub> en las propiedades de las membranas de quitosano, se han preparado varias membranas mixtas con una carga de UiO-66-NH<sub>2</sub> de 2, 4, 7 y 12 % en peso. Estas membranas se han aplicado a experimentos de separación de mezclas de etanol/agua (90/10 (v/v)) por pervaporación para comprobar su calidad.

La incorporación del MOF en las membranas de separación tiene un impacto notable en su rendimiento. Este impacto puede observarse en la Figura 12 y se manifiesta en dos aspectos principales:



**Figura 12.** Factor de separación y flujo de permeado en función de la carga (% en peso) de UiO66-NH<sub>2</sub>. Promedio y barras de error calculados a partir de los resultados de un experimento (datos de tres etapas en el estado estacionario). *Condiciones de PV:*  
*Alimentación mezcla etanol/agua (90/10 (v/v)); T = 60 °C; P perm = 10 mbar.*

1. Flujo de permeado:

- Incremento inicial: se observa un aumento en el flujo de permeado con la adición de UiO-66-NH<sub>2</sub> hasta una carga del 4 %. Este aumento se debe a las propiedades específicas del MOF, que incluyen: un carácter hidrófilo, un tamaño de poro de unos 0,8 nm que permite la difusión del agua, una alta superficie específica y un volumen de poros considerable. Estas características permiten un mayor paso del disolvente a través de la membrana, facilitando un flujo más alto.
- Estabilización del flujo a cargas mayores: a partir de una carga del 4 %, el flujo de permeado se estabiliza y no muestra incrementos significativos con cargas del 7 y 12 %. Esto puede estar relacionado con la posible aglomeración de las nanopartículas de MOF, que forma huecos selectivos en la estructura de la membrana. Estos huecos pueden actuar como vías preferenciales para el disolvente, pero su efecto en el flujo se estabiliza a medida que la carga aumenta.

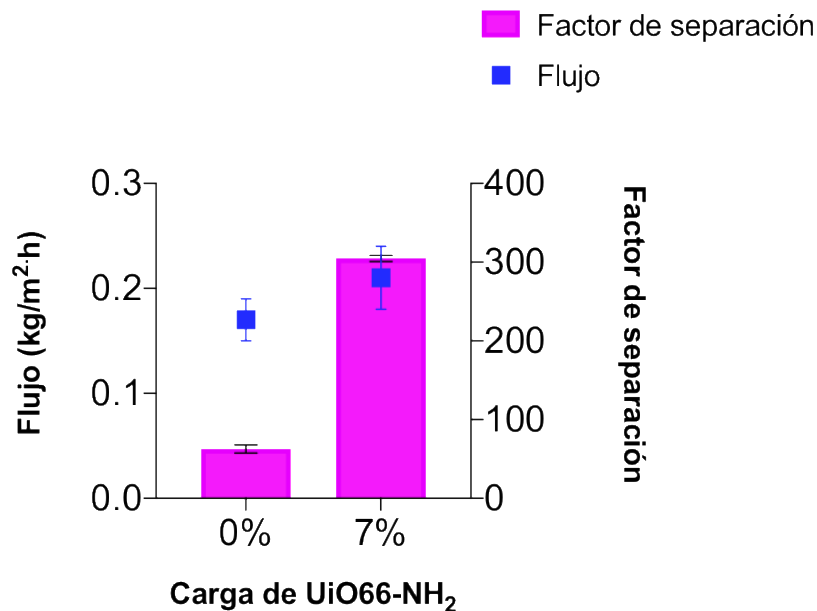
2. Factor de separación:

- Aumento gradual: el factor de separación mejora de manera continua con la carga de UiO-66-NH<sub>2</sub>, incrementándose hasta 6 veces con una carga del 7 %

como se puede apreciar con más claridad en la Figura 13. Este aumento se debe al efecto hidrófilo de los poros del MOF [20]. Los poros hidrófilos tienen una alta afinidad por las moléculas de agua, lo que mejora su adsorción. Este efecto aumenta la capacidad del UiO-66-NH<sub>2</sub> para distinguir entre el agua y otros componentes en la mezcla, lo que mejora el factor de separación.

- Disminución a cargas superiores: a partir de una carga del 7 % el factor de separación comienza a disminuir. Este descenso se puede atribuir a varios factores, entre ellos la saturación de los sitios activos y la posible obstrucción de los poros debido a la alta carga de MOF. Estos efectos pueden reducir la eficacia de separación de la membrana, ya que los poros adicionales no contribuyen de manera efectiva a la separación y pueden obstruir el flujo.

En resumen, la adición de UiO-66-NH<sub>2</sub> a las membranas mejora tanto el flujo de permeado como el factor de separación hasta una carga del 7 %, valor a partir del cual el factor de separación comienza a disminuir. Además, se ha observado que cargas aún mayores de UiO-66-NH<sub>2</sub> llevaban a la degradación de la membrana debido a la sobrecarga estructural que las nanopartículas de MOF generan en la matriz polimérica de la membrana. Por tanto, se demuestra que la carga de 7 % de UiO-66-NH<sub>2</sub> es la más efectiva en términos de separación. Esta carga proporciona el mejor equilibrio entre un alto flujo de permeado y un factor de separación maximizado, mientras que cargas mayores tienden a deteriorar el rendimiento y la integridad estructural de la membrana.



**Figura 13.** Factor de separación y flujo de permeado en función de la carga de UiO-66-NH<sub>2</sub>. Promedio y barras de error calculados a partir de los resultados de un experimento (datos de tres etapas en el estado estacionario). *Condiciones de PV: Alimentación mezcla etanol/agua (90/10 (v/v); T = 60 °C; P perm = 10 mbar.*

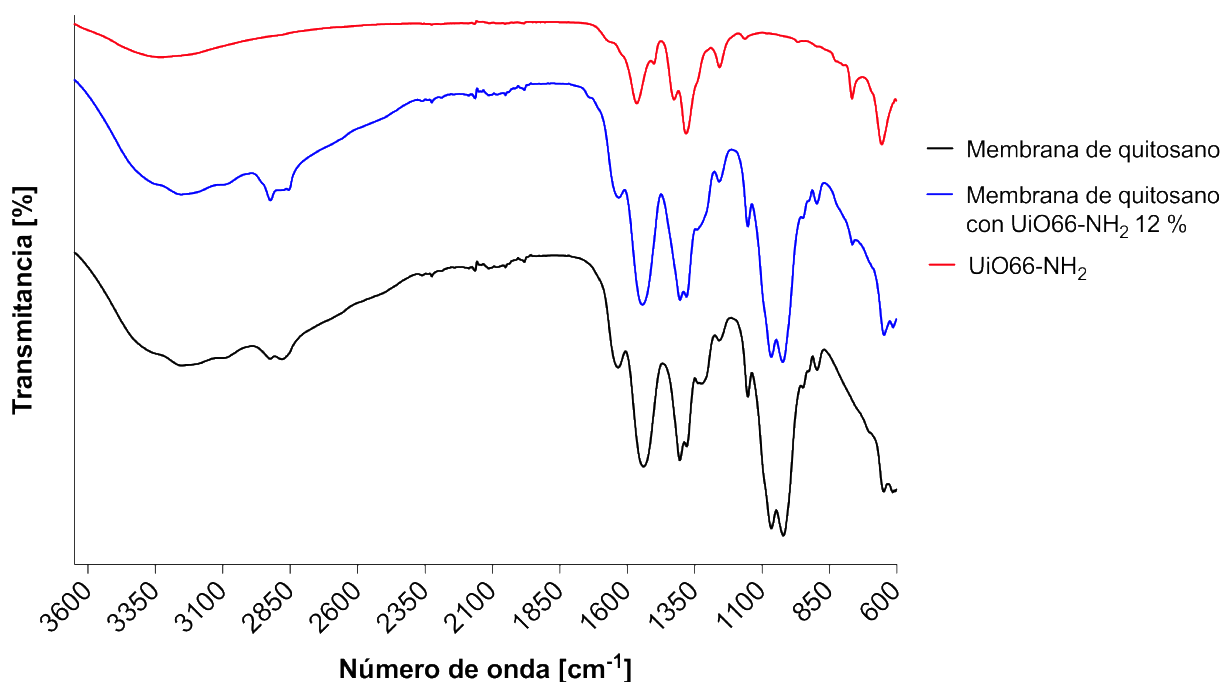
Tal como se ha evidenciado en estudios previos [26], la incorporación de UiO-66-NH<sub>2</sub> en una matriz polimérica incrementa significativamente tanto el flujo de permeado como el factor de separación en procesos de pervaporación.

#### 4.3.3 Caracterización de las membranas de quitosano y UiO66-NH<sub>2</sub>

La membrana es fundamental en el proceso de pervaporación, por lo que su caracterización resulta esencial para comprender y predecir su comportamiento en términos de flujos de permeación y factor de separación. El objetivo principal de esta sección de caracterización es profundizar en la comprensión de la interacción entre el quitosano y el UiO-66-NH<sub>2</sub> en las membranas, utilizando diversas técnicas para este fin.

##### 4.3.3.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los resultados obtenidos mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se presentan en la Figura 14.



**Figura 14.** Espectros de FTIR de las membranas de: quitosano puro (negro); quitosano/UiO-66-NH<sub>2</sub> 12 % (azul); y del compuesto metal orgánico UiO-66-NH<sub>2</sub> (rojo).

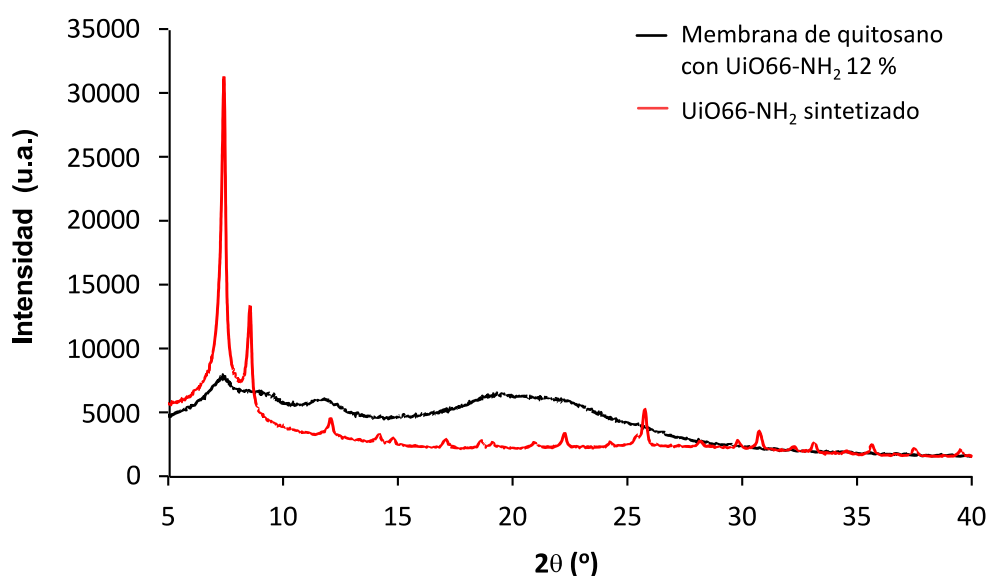
El espectro IR del UiO66-NH<sub>2</sub>, representado en la Figura 10, guarda una notable similitud con el reportado en bibliografía [27]. La banda de absorción a 1552,5 cm<sup>-1</sup> señala la

interacción de  $-\text{COOH}$  con  $\text{Zr}^{4+}$  y, junto a esta, la banda ubicada  $1492,7 \text{ cm}^{-1}$  está asociada con el enlace  $\text{C}=\text{C}$  del grupo aromático. Además, la banda ancha que resalta a  $3380,7 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la presencia del grupo  $-\text{NH}_2$  en el enlace orgánico.

Por otra parte, el quitosano presenta una absorción característica con una banda a  $1527,4 \text{ cm}^{-1}$ , que se corresponde con la vibración de estiramiento del grupo amino, y otra banda a  $1321,1 \text{ cm}^{-1}$  relacionada con el enlace  $\text{C}-\text{H}$ . Destacar también la banda ancha que resalta a  $3338,3 \text{ cm}^{-1}$  perteneciente a la vibración simétrica del grupo amina  $\text{NH}$ , mientras que la banda a  $2887,1 \text{ cm}^{-1}$  es típica de la vibración  $\text{C}-\text{H}$ . Las bandas que aparecen a  $887,1 \text{ cm}^{-1}$  y  $1120,5 \text{ cm}^{-1}$  se asocian con la estructura de sacáridos del quitosano. Mientras que la banda amplia a  $1030,8 \text{ cm}^{-1}$  marca la vibración del enlace  $\text{C}-\text{O}$  [24].

#### 4.3.3.2 Difracción de rayos X (XRD)

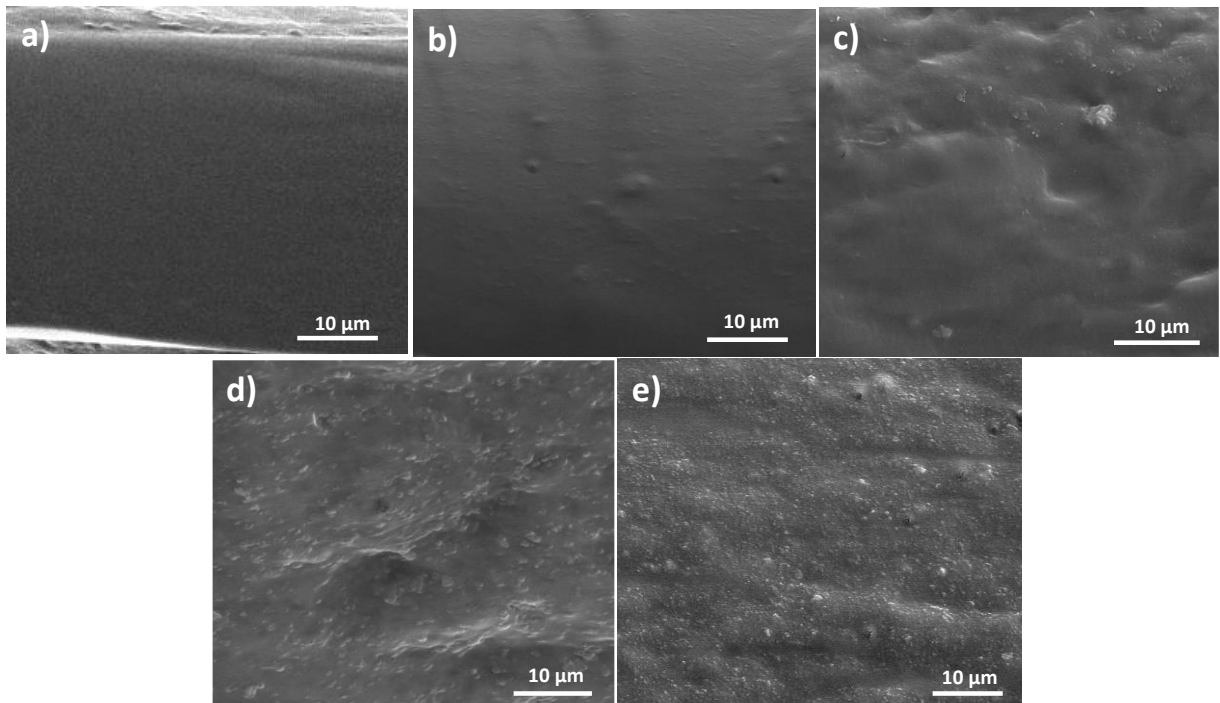
Como se ha mencionado anteriormente al respecto de la Figura 6, los picos característicos del  $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$  sintetizado coinciden con aquellos observados en el difractograma de rayos X del  $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$  simulado. Esto permite ahora comparar el  $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$  sintetizado con una membrana de quitosano (Figura 15), es posible identificar de manera tenue los picos característicos del  $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$  presentes en la membrana. Sin embargo, debido a que el polímero que forma la matriz de la membrana es amorfo y no genera difracción, se produce un apantallamiento de la señal. Esto da como resultado una intensidad considerablemente baja en los picos correspondientes al MOF, lo que dificulta la identificación clara de las fases cristalinas presentes en la membrana mixta de matriz polimérica. Este fenómeno sugiere que, aunque el MOF está presente, su contribución a la difracción se ve enmascarada por la naturaleza amorfa del polímero, dificultando así la caracterización precisa de la membrana mediante esta técnica.



**Figura 15.** Espectro de difracción de rayos X del  $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$  sintetizado (rojo) y de la membrana mixta de quitosano con  $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$  12 %. (negro).

#### 4.3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Figura 16 presenta imágenes de SEM comparativas de la estructura de las membranas de quitosano, con y sin UiO-66-NH<sub>2</sub>. Se observa la progresiva incorporación de UiO-66-NH<sub>2</sub> hasta alcanzar una carga máxima del 12 % en peso viable para el proceso de pervaporación, representada en la Figura 16e. La apariencia de estas membranas mixtas muestra una buena integración de las partículas del compuesto metal-orgánico UiO-66-NH<sub>2</sub> en el polímero, sin evidencia de segregación. El polímero envuelve adecuadamente las partículas de UiO-66-NH<sub>2</sub>, sin la presencia de huecos a la magnificación observada. Además, la distribución de este compuesto a lo largo de la sección transversal de toda la membrana resulta homogénea.



**Figura 16.** Imágenes tomadas con SEM de detalles de la sección transversal de membranas de: a) quitosano puro; b) quitosano/UiO-66-NH<sub>2</sub> 2,5 %; c) quitosano/UiO-66-NH<sub>2</sub> 4 %; d) quitosano/UiO-66-NH<sub>2</sub> 7 %; e) quitosano/UiO-66-NH<sub>2</sub> 12 %.

## 5. Conclusiones

En este trabajo de Fin de Máster se ha llevado a cabo la preparación de membranas mixtas de matriz polimérica de quitosano y MOF UiO-66-NH<sub>2</sub> enfocadas a la deshidratación de etanol mediante pervaporación. En cuanto a los resultados, se puede concluir que los principales objetivos del proyecto se han cumplido satisfactoriamente. Esto abarca desde el montaje y puesta en marcha de la planta, síntesis y caracterización de membranas, hasta la obtención de resultados relevantes en la separación de mezclas de alcohol y agua.

Otras conclusiones específicas que se han obtenido:

- Se han preparado membranas de quitosano de manera satisfactoria, optimizando diferentes parámetros del proceso de fabricación para mejorar sus propiedades. El ajuste del tiempo de agitación, la evaporación controlada de disolvente y el tiempo de secado han permitido obtener membranas homogéneas, con mejor resistencia mecánica, estabilidad térmica y una estructura más densa y eficaz para su aplicación en pervaporación.
- Se han preparado con éxito membranas de quitosano y UiO-66-NH<sub>2</sub> aumentando la carga de UiO-66-NH<sub>2</sub> hasta un 7 % en peso. Para cargas mayores de UiO-66-NH<sub>2</sub> (12 % en peso) la carga es demasiado alta creando defectos en la membrana, provocando una disminución considerable en el factor de separación.
- La matriz polimérica ha aceptado correctamente las cargas de UiO-66-NH<sub>2</sub>, de hasta el 12 % en peso consiguiendo una distribución homogénea como se ha comprobado en los resultados de la caracterización de membranas por medio de la técnica microscopía electrónica de barrido.
- Tanto las membranas poliméricas densas tanto de quitosano puro como las mixtas de matriz polimérica de quitosano y UiO-66-NH<sub>2</sub> han obtenido resultados exitosos en la separación de la mezcla agua/etanol mediante pervaporación.
- Los mejores resultados se han obtenido con la membrana mixta de matriz polimérica de quitosano al 7 % en peso de UiO-66-NH<sub>2</sub>, con un factor de separación de 308 y un flujo de permeado de 0,19 kg m<sup>-2</sup> h. Esta es, por tanto, la carga óptima de UiO-66-NH<sub>2</sub> en este tipo de membranas.

En investigaciones futuras en esta área, sería útil explorar métodos para mejorar la reticulación, con el objetivo de aumentar la capacidad de retención de altas cargas de MOF en la membrana y así incrementar su selectividad. Además, debido a las propiedades hidrófilas de estas membranas, se podría evaluar su potencial en la desalinización de agua.

## 6. Bibliografía

1. Sorribas, S., Kudasheva, A., Almendro, E., Zornoza, B., de la Iglesia, Ó., Téllez, C. and Coronas, J. (2015). Pervaporation and membrane reactor performance of polyimide based mixed matrix membranes containing MOF HKUST-1. *Chemical Engineering Science*, 124, pp.37-44.
2. Huang, Z., Shi, Y., Wen R., Guo, Y., Su, J. and Matsuura, T. (2006). Multilayer poly(vinyl alcohol)–zeolite 4A composite membranes for ethanol dehydration by means of pervaporation. *Separation and reification on Technology*, vol. 51, pp. 126–136.
3. VanHoof, V., Van den Abeele, L., Buekenhoudt, A., Dotremont, C., Leysen, R. (2004). Economic comparison between azeotropic distillation and different hybrid systems combining distillation with pervaporation for the dehydration of isopropanol. *Separation and Purification Technology*. 37. 33-49.
4. Baker, R.W. (2012). Membrane technology and applications. *New York: John Wiley & Sons*, pp. 588.
5. S.L. Wee, C.T. Tye, S. Bhatia, Membrane separation process-Pervaporation through zeolite membrane. (2008). *Separation and Purification Technology*, 63, 500–516.
6. S. Zereshki, A. Figoli, S.S. Madaeni, S. Simone, M. Esmailinezhad, E. Drioli. (2011). Pervaporation separation of MeOH / MTBE mixtures with modified PEEK membrane: Effect of operating conditions. *Journal Membrane Science*, 371, 1–9.
7. Ong, Y., Shi, G., Le, N., Tang, Y., Zuo, J., Nunes, S. and Chung T. (2016). Rcent membrane development for pervaporation processes. *Progress in Polymer Science*, 57, 1-31.
8. Qunhui, G., Ohya, H., Negishi, Y. (1995). Investigation of the permselectivity of chitosan membrane used in pervaporation separation II. Influences of temperature and membrane thickness. *Journal of Membrane Science*, 98, 223-232.
9. Cheng, X. et al. (2017). Hybrid membranes for pervaporation separations. *Journal Membrane of Science*, 541, 329-346.
10. Jiang, L., Chung, T. and Rajagopalan, R. (2007). Matrimid®/MgO mixed matrix membranes for pervaporation. *AIChE Journal*, 53(7), pp.1745-1757.
11. Dash, M., Chiellini, F., Ottenbrite, R. M., Chiellini, E. (2011). Chitosan-A versatile semi- synthetic polymer in biomedical. *Progress in polymer science*, 36, 981-1014.
12. Bello, R.H., Linzmeyer, P., Franco, C.M.B., Souza, O., Sellin, N., Medeiros, S.H.W., Marangoni, C. (2014). Pervaporation of etanol produced from banana waste. *Waste management*, 34, 8, 1501-1509.
13. Han, Y. J., Wang, K. H., Lai, J. Y., Liu, Y. L. (2014). Hydrophilic chitosan-modified polybenzimidazole membranes for pervaporation dehydration of isopropanol aqueous solutions. *Journal of Membrane Science*, 463, 17-23.

14. Kittur, A. A., Kulkarni, S. S., Aralaguppi, M. I., Kariduraganavar, M. Y. (2005). Preparation and characterization of novel pervaporation membranes for the separation of water-isopropanol mixtures using chitosan and NaY zeolite. *Journal of Membrane Science*, 247, 57-86.
15. Sorribas, S., Kudasheva, A., Almendro, E., Zornoza, B., De la Iglesia, O., Téllez, C., Coronas, J. (2015). Pervaporation and membrane reactor performance of polyimide based mixed matrix membranes containing MOF HKUST-1. *Chemical Engineering Science*, 124, 37-44.
16. Kang, C.-H., Lin, Y.-F., Huang, Y.-S., Tung, K.-L., Chang, K.-S., Chen, J.-T., Hung, W.-S., Lee, K.-R., Lai, J.-Y., 2013. Synthesis of ZIF-7/chitosan mixed-matrix membranes with improved separation performance of water/ethanol mixtures. *Journal Membrane of Science*, 438, 105–111.
17. Batten, S.R., Champness, N. R., Chen, X. M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Ohrstrom, L., O’Keeffe, M., Suh, M. P., Reedijk, J. (2013). *Pure Appl. Chem.* 85, 1715.
18. Sabetghadam, A., Seoane, B., Keskin, D., Duim, N., Rodenas, T., Shahid, S., Sorribas, S., Le Guillouzer, C., Clet, G., Téllez, C., Daturi, M., Coronas, J., Kapteijin, F. and Gascon, J. (2016). Metal-organic framework crystals in mixed-matrix membranes: impact of the filler morphology on the gas separation performance. *Advanced Functional Materials*, 26, 3154-3163.
19. Kandiah, M., Nilsen, M. H., Usseglio, S., Jakobsen, S., Olsbye, U., Tilset, M., Larabi, C., Quadrelli, E. A., Bonino, F. and Lillerud, K. P. (2010). Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chemistry of materials*, 22, 6632-6640.
20. Xu, R., Liu, X., Zhua, C., Cheng, S., Ren, X., Guo, M., Zhong, J., Liu, Q., Liu, G. (2023). UiO-66-NH<sub>2</sub> MOF/organosilica mixed-matrix membrane for water desalination. *Journal of Membrane Science*, 685, 121913.
21. Ge, J., Cui, Y., Yan, Y., Jiang, W. (2000). The effect of structure on pervaporation of chitosan membrane. *Journal of Membrane Science*, 165, 75-81.
22. Zhang, X., Liu, M., Han, R. (2021). Adsorption of phosphate on UiO-66-NH<sub>2</sub> prepared by a green synthesis method. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 106672.
23. Cam Loc Luu et al. (2015). *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* 6 025004
24. de Souza Costa-Júnior, E., Pereira, M. M., Mansur, H. S. (2009). Properties and biocompatibility of chitosan films modified by blending with PVA and chemically crosslinked. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20, 553-561.
25. Skoog, Holler, N. (2001). Principios de Análisis Instrumental. 5ª edición, Ed. McGraw-Hill.
26. Chaudhari, S., Jo, S., Shon, S., Nam, S., Park, Y. (2024). Hydrophobic enrichment-induced augmentation of NH<sub>2</sub>-UiO-66 particle interactions for enhanced pervaporation performance of polydimethylsiloxane membrane. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 157, 105416.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Esquema de un proceso de separación por membrana. ....	2
<b>Figura 2.</b> Estructura química de: a) quitina, polímero de N-acetil- $\beta$ -D-glucosamina, b) quitosano, unidades repetidas de poli(D-glucosamina) y c) quitosano parcialmente desacetilado [11]. ....	5
<b>Figura 3.</b> Representación de la estructura metal-orgánica de: a) UiO66 y b) UiO66-NH <sub>2</sub> [19].....	6
<b>Figura 4.</b> Esquema simplificado de la preparación de membranas poliméricas por el método de <i>casting</i> .....	8
<b>Figura 5.</b> Isoterma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> del UiO66-NH <sub>2</sub> .....	12
<b>Figura 6.</b> Espectro de difracción de rayos X del UiO66-NH <sub>2</sub> sintetizado (negro) y simulado (rojo). ....	13
<b>Figura 7.</b> Análisis termogravimétrico del UiO66-NH <sub>2</sub> .....	14
<b>Figura 8.</b> Imágenes de SEM del UiO66-NH <sub>2</sub> a diferentes aumentos. ....	14
<b>Figura 9.</b> Ajuste sigmoideal para la distribución de tamaño de partícula de UiO66-NH <sub>2</sub> . Aparece la derivada de la función sigmoideal, cuyo valor se establece como valor de tamaño medio, y una imagen SEM sobre las que se midió el tamaño de partícula. ....	15
<b>Figura 10.</b> Factor de separación y flujo de permeado en función de la concentración de quitosano. Promedio y barras de error calculados a partir de los resultados de dos experimentos con dos membranas distintas. Condiciones de PV: Alimentación mezcla etanol/agua (90/10 (v/v); T = 60 °C; P perm = 10 mbar. ....	17
<b>Figura 11.</b> Resultados de pervaporación de membranas mixtas con el UiO66-NH <sub>2</sub> agregado en diferentes formas. Condiciones de PV: Alimentación mezcla etanol/agua (90/10 (v/v); T = 60 °C; P.perm = 10 mbar. ....	19
<b>Figura 12.</b> Factor de separación y flujo de permeado en función de la carga de UiO66-NH <sub>2</sub> . Promedio y barras de error calculados a partir de los resultados de un experimento (datos de tres etapas en el estado estacionario). Condiciones de PV: Alimentación mezcla etanol/agua (90/10 (v/v); T = 60 °C; P perm = 10 mbar.....	20
<b>Figura 13.</b> Factor de separación y flujo de permeado en función de la carga de UiO66-NH <sub>2</sub> . Promedio y barras de error calculados a partir de los resultados de un experimento (datos de tres etapas en el estado estacionario). Condiciones de PV: Alimentación mezcla etanol/agua (90/10 (v/v); T = 60 °C; P perm = 10 mbar.....	21
<b>Figura 14.</b> Espectros de FTIR de las membranas de: quitosano puro (negro); quitosano/UiO66-NH <sub>2</sub> 12 % (azul); y del compuesto metal orgánico UiO66-NH <sub>2</sub> (rojo).22	

**Figura 15.**Espectro de difracción de rayos X del UiO66-NH<sub>2</sub> sintetizado (rojo) y de la membrana mixta de quitosano con UiO66-NH<sub>2</sub> 12 %. (negro). ..... 23

**Figura 16.** Imágenes tomadas con SEM de detalles de la sección transversal de membranas de: a) quitosano puro; b) quitosano/UiO66-NH<sub>2</sub> 2,5 %; c) quitosano/UiO66-NH<sub>2</sub> 4 %; d) quitosano/UiO66-NH<sub>2</sub> 7 %; e) quitosano/UiO66-NH<sub>2</sub> 12 %. ..... 24