6 Anexos

6.1 Propiedades físicas del polímero-PBI

Tabla 3 Propiedades del PBI. [17]

Propiedades	***método ASTM***	***Valor***
Mecánicas		
Resistencia a tracción	D-638	160 MPa
Módulo		5900 MPa
Elongación		3,00%
Resistencia a flexión	D-790	220 MPa
Módulo		6500 MPa
Módulo de compresión	D-695	5900 MPa
Dureza - Rockewell M	D-785	>125
Rockewell E	D-785	104
Shore D	D-2240	95
Térmicas		
Temperatura de deflexión térmica (1,8 MPa)	D-648	435 ºC
Temperatura de transición vítrea	DMA	427 ºC
Coeficiente lineal de expansión térmica		
25-150 ºC	TMA	23 µm/mºC
200-300 ºC	TMA	33 µm/mºC
conductividad térmica (25ºC)	D-2863	0,41 W/mºC
Eléctricas		
Rigidez dieléctrica	D-149	23 kV/mm
Resistividad volumétrica	D257	2x10^15 omh-cm
Factor de disipación		
1 kHz	D-150	0
10 kHz	D-150	0,003
0,1 MHz	D-150	0,0034
Constante dieléctrica		
1 kHz	D-150	3,4
10 kHz	D-150	3,4
0,1 MHz	D-150	3,4
Resistencia arco eléctrico	D-495	185 seg

6.2 Información sobre los MOFs utilizados como relleno de las MMMs

Históricamente los materiales porosos inorgánicos más utilizados eran las arcillas, las zeolitas y los silicatos mesoporosos. Actualmente los *Metal Organic Frameworks* (MOFs), compuestos de coordinación que están formados por la unión de centros metálicos a través de ligandos orgánicos para generar estructuras que se extienden en el espacio en varias direcciones están cobrando una gran importancia.

Los MOFs empezaron a generar mayor interés en los años 90 después de que se probara, mediante técnicas de adsorción de gases, que estos materiales pueden exhibir porosidad permanente. Los MOFs están determinados únicamente por las características geométricas de sus unidades básicas de construcción, es decir, los ligandos orgánicos y los agregados metálicos. Gracias a su naturaleza molecular los MOFs poseen una gran riqueza química y una estructura difícil de encontrar en otra clase de materiales. Debido al enorme número de posibles variaciones en sus componentes, dan lugar a materiales que encuentran aplicaciones en campos muy diversos de la ciencia de materiales. [18]

6.2.1 MIL-140A

El MIL-140A es un MOF que consta de un ion circonio (Zr^{+4}) en forma de cadenas de óxido de circonio [ZrO(L)] (L= dicarboxilato lineal que actúa como ligando) Cada grupo está unido a otras seis cadenas mediante el ligando dicarboxilato como puede verse en la figura 24, formando una estructura con un tamaño de poro de 0,38 nm.[19] El área BET (Brunauer–Emmett–Teller) de este material es de 360 m^2/g. [19]

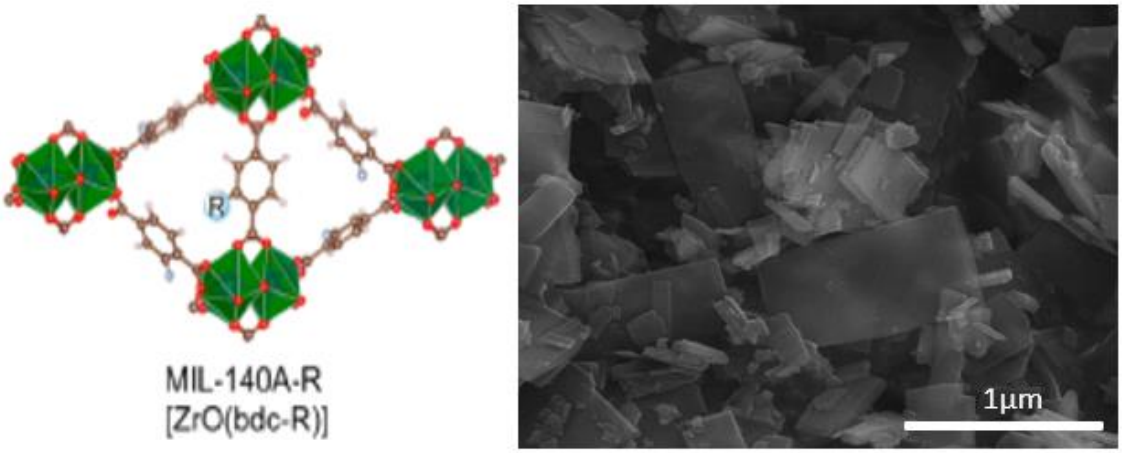

Figura 24 Esquema de la estructura química y morfología del MIL-140A. [19]

6.2.2 ZIF-8

El ZIF-8 (Zeolitic imidazole Frameworks) de fórmula $Zn(mIm)_2$ es un MOF en el que cuatro anillos del ligando 2-metilimidazol (mIm) se coordinan con un átomo tetraédrico de zinc formando una estructura tipo SOD con un tamaño de poro de 0,34 nm, como puede verse en la figura 25.[20] Este MOF posee una gran superficie específica, con un área BET de 1046 m^2/g. [21] [22]

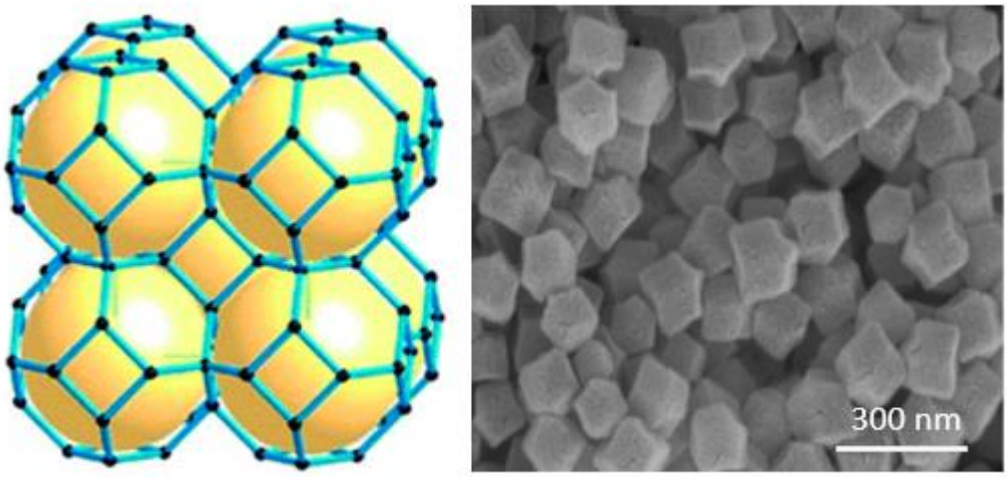

Figura 25 Estructura molecular y morfología del ZIF-8.

6.3 Tabla de reactivos utilizados

6.3.1 Sólidos

Tabla 4 Reactivos sólidos.

COMPUESTO	FABRICANTE	PUREZA	USO
Nitrato de zinc hexahidratado	SIGMA-ALDRICH	≥ 98,00%	Síntesis ZIF-8: Reactivo
2-Metilimidazol	A-ALDRICH	≥ 99,00%	Síntesis ZIF-8: Reactivo
MIL-140A	*Institut Lavoisier Versailles*	-	Síntesis de MMMs: material de relleno

6.3.2 Líquidos

Tabla 5 Reactivos líquidos.

COMPUESTO	FABRICANTE	PUREZA	USO
N,N dimetilacetamida	SIGMA-ALDRICH	≥ 99,50%	Síntesis MMMs: disolvente
Metanol	SCHARLAU	≥ 99,90%	Síntesis MMMs:
Disolución de polibencilimidazol en dimetilacetamida.	CELAZOLE	26,00%	Síntesis MMMs: polímero
Agua destilada	GILCA	-	Síntesis de ZIF-8: Reactivo

6.3.3 Gases

Tabla 6 Reactivos gaseosos.

COMPUESTO	FABRICANTE	PUREZA	USO
H_2	LINDE	≥ 99,999%	Alimentación gaseosa
CO_2	LINDE	≥ 99,995%	Alimentación gaseosa
Argón	LINDE	≥ 99,999%	Análisis cromatógrafo de gases: gas de barrido.

6.4 Técnicas instrumentales

6.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de caracterización que utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra. Los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma (electrones retrodispersados y secundarios) se recogen después con diferentes detectores para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes.

Este tipo de caracterización se utilizó en el proyecto para determinar la morfología de los MOFs y la distribución de éstos al incorporarlas como relleno en las MMMs mediante el instrumento mostrado en la figura 26, cuyos parámetros vienen resumidos en la tabla 7.

Figura 26 Microscopio electrónico de transmisión INSPECT-F 50.

Tabla 7 Especificaciones técnicas microscopio electrónico INSPECT-F 50. [23]

Inspect F 50

SEM	1 kV	3,0 nm sin BSED
	30 kV	1,0 nm
	Máxima corriente de haz	200 nÅ
VACÍO	Único modo	alto vacío
	X x Y x Z (mm)	50 x 50 x 50 mm
Stage	Inclinación	-15º a 75º
	Rotación	360º
Detección	Estado sólido BSE	BSED
	ETD	SE

6.4.2 Difracción de rayos-x (XRD)

Esta técnica de caracterización sirve para estudiar la cristalinidad de los compuestos analizados y utiliza un haz de rayos X colimado que interacciona con los electrones que conforman la muestra. Cuando el haz de rayos X choca contra un cristal, los electrones que se encuentran en su trayectoria vibran con una frecuencia idéntica a la de la radiación incidente y actúan como fuentes secundarias de nuevos frentes de onda de rayos X con la misma longitud de onda y frecuencia.[24] Este haz se hace incidir con diferentes ángulos 2θ y el espectro de difracción producido determina la cristalinidad del material.

En el presente proyecto se ha utilizado esta técnica de caracterización para demostrar cualitativamente que el relleno de las MMMs era el MOF indicado. El instrumento empleado ha sido un difractómetro de rayos-X Max Rigaku (ver figura 27).

Figura 27 Difractómetro de rayos-X Max Rigaku.

6.4.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

Figura 28 Mettler Toledo TGA/STDA análisis termogravimétrico (TGA).

La temogravimetría (TG), de manera análoga al caso de otras técnicas de análisis térmico, se define como la técnica de caracterización en que se mide la variación en el peso de una muestra con el tiempo mientras se somete a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica.[25] En este proyecto, mediante esta técnica de caracterización se ha calculado cuantitativamente la cantidad de material de relleno (MOF) que contenían las MMMs y se han determinado las condiciones necesarias para la activación de las membranas. El instrumento utilizado a tal efecto ha sido el Mettler Toledo TGA/STDA 851e, mostrado en la figura 28.

6.4.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica de caracterización se basa en que las moléculas absorben energía de la luz infrarroja en longitudes de ondas específicas, conocidas como sus frecuencias de resonancia. La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es medida para cada número de onda, calculando la cantidad de luz absorbida por la muestra como la diferencia entre la intensidad de la luz antes y después de pasar por la celda de medición. La longitud de onda de cada modo de absorción es función de la masa de los átomos, la fortaleza de los enlaces y la

geometría de la vibración, lo que permite identificar los diferentes grupos funcionales que componen la muestra.[26] Esta técnica de caracterización se ha utilizado, del mismo modo que la termogravimetría, para demostrar cualitativamente que las MMMs contenían el MOF indicado. El instrumento disponible para estos análisis fue un espectrómetro FTIR Bruker Vertex 70, que puede verse en la figura 29.

Figura 29 Espectómetro FTIR Bruker Vertex 70.

6.4.5 Calorimetría de barrido (DSC)

Esta técnica se basa en la diferencia de la cantidad de calor requerida por una muestra y una referencia para incrementar su temperatura. Esta técnica se aplica principalmente en el estudio de transición de fases que involucran cambios de energía o de capacidad de calor detectándose con gran sensibilidad. Se puede medir, por ejemplo, el punto de fusión, el punto de descomposición exotérmico o la temperatura de transición vítrea de polímeros (Tg), propiedad que se ha calculado para las membranas de este trabajo utilizando el instrumento Mettler Toledo DSC822e (figura 30).

Figura 30 Mettler Toledo DSC822e.

6.5 Medición de carga real de las MMMs

La carga de cada membrana preparada se calculó de manera cuantitativa por análisis termogravimétrico mediante el siguiente procedimiento:

Inicialmente se llevó a cabo un análisis de TGA con los MOFs para determinar la carga inorgánica de estos. Tras ello, se realizó una normalización de la variación de peso de sólido a partir de la temperatura de 100 ºC, puesto que la muestra podía contener algo de agua adsorbida. La cantidad inorgánica que posee cada MOF se obtuvo a partir del peso residual al final del análisis, correspondiente al óxido de zinc o de zirconio producido por la oxidación de la muestra durante el análisis. Para el caso del MIL-140A este valor fue 41,6 % y para el ZIF-8, 35,3 %.

Posteriormente se realizó el mismo análisis de TGA con cada MMMs, determinando análogamente la carga inorgánica que poseían. Conocido este valor, se calculó mediante la ecuación 6 la carga real para cada membrana.

Ecuación 6: $$Carga\ MMMs\ (\%) = \frac{Carga\ inorganica\ membrana}{Carga\ inorgánica\ del\ MOF} \cdot 100$$

Las curvas de TGA que permitieron calcular el valor real de la carga de las MMMs se representan en las figuras 31 y 32, para membranas basadas en PBI con MIL 140-A y ZIF-8 como relleno respectivamente.

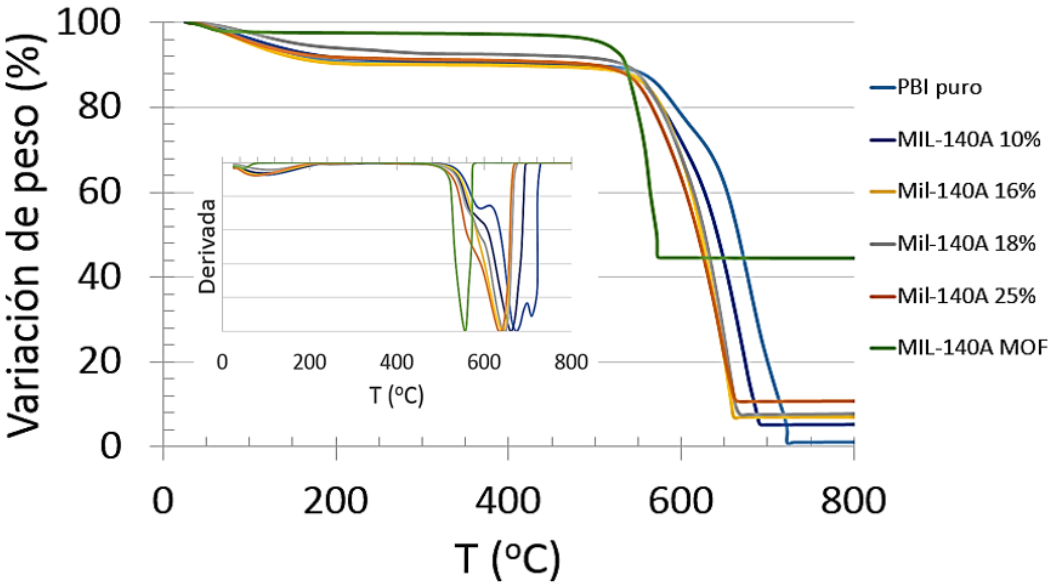

Figura 31 Curvas TGA para la estimación del porcentaje en peso de MIL-140A en la MMMs

.

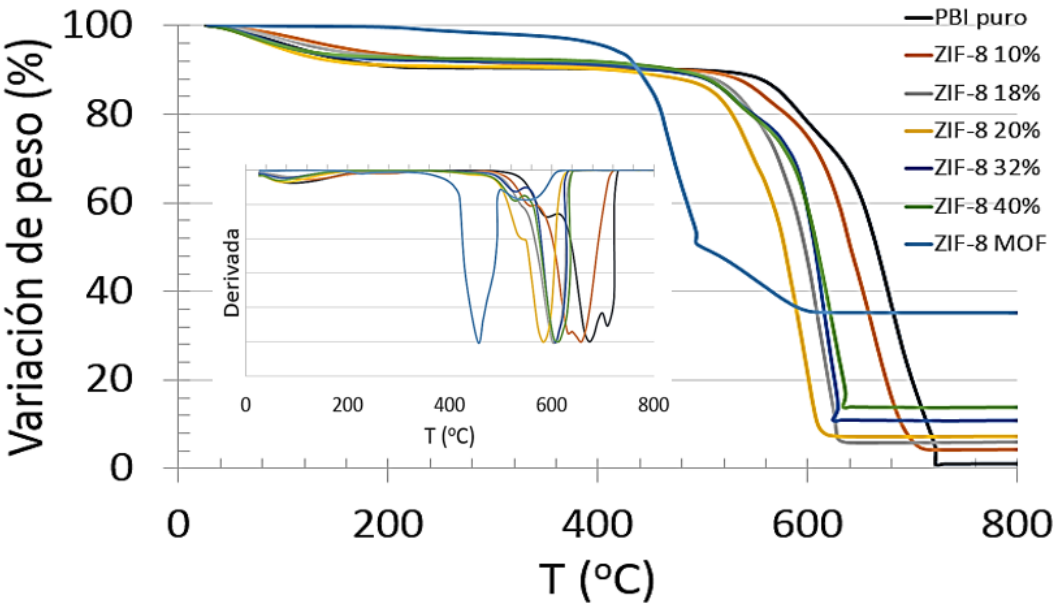

Figura 32 Curvas TGA para la estimación del porcentaje en peso de ZIF-8 en la MMMs.

Como se observa claramente en las figuras 31 y 32 las membranas de polímero puro se degradan por completo y en ambos casos, al aumentar la carga de la MMM, el valor de la carga residual inorgánica aumenta demostrando que la presencia del MOF es mayor.

6.6 Resultados de permeación de MMMs

Tabla 8 Resultados de mediciones de MMMs con MIL-140A como relleno.

Membrana	Carga teórica	Carga real	Presión (bar)	Temperatura (ºC)	Barr H2	Barr CO2	Selectividad
PBI puro	0,0	0,0	3,0	70,0	3,1 ± 0,2	0,5 ± 0,0	6,9 ± 1,0
			3,0	150,0	14,0 ± 1,0	4,1 ± 0,9	3,5 ± 0,4
			3,0	180,0	21,8 ± 1,9	7,3 ± 0,3	3,0 ± 0,6
PBI + MIL-140A 10%	10,0	12,0	3,0	70,0	6,9 ± 1,61	0,6 ± 0,0	12,8 ± 0,3
			3,0	150,0	27,2 ± 3,1	5,2 ± 0,6	5,3 ± 0,9
			3,0	180,0	38,0 ± 1,8	6,7 ± 0,2	5,7 ± 2,2
PBI + MIL-140A 16% húmedo	16,0	16,0	3,0	70,0	13,8	5,4	2,60
			3,0	150,0	39,4	9,0	4,40
			3,0	180,0	57,6	11,8	4,90
PBI + MIL-140A 18%	18,0	18,0	3,0	70,0	7,7 ± 0,7	1,6 ± 0,3	4,8 ± 0,5
			3,0	150,0	32,8 ± 2,4	5,9 ± 0,8	5,6 ± 0,3
			3,0	180,0	46,0 ± 2,7	8,6 ± 0,7	5,3 ± 0,1
PBI + MIL-140A 18% húmedo	18,0	18,4	3,0	70,0	10,9	1,6	6,8
			3,0	150,0	42,4 ± 6,2	7,3 ± 1,7	5,9 ±0 0,5
			3,0	180,0	62,0 ± 10,0	10,2 ± 1,9	6,1 ± 0,2
PBI + MIL-140A 25%	25,0	24,8	3,0	70,0	10,4 ± 4,8	1,6 ± 0,2	6,4 ± 2,0
			3,0	150,0	42,7 ± 13,1	7,4 ± 1,2	5,7 ± 0,9
			3,0	180,0	67,1 ± 19,7	11,2 ± 2,4	5,9 ± 0,5

Tabla 9 Resultados de mediciones de MMMs con ZIF-8 como relleno.

Membrana	Carga teórica	Carga real	Presión (bar)	Temperatura (ºC)	Barr H2	Barr CO2	Selectividad
PBI puro	0,0	0,0	3,00	70,00	3,1 ± 0,2	0,5 ± 0,02	6,9 ± 1
			3,00	150,00	14,0 ± 1,0	4,1 ± 0,91	3,5 ± 0,4
			3,00	180,00	21,8 ± 1,9	7,3 ± 0,3	3,0 ± 0,6
PBI + ZIF8 10%	10,0	12,5	3,00	70,00	12,8 ± 3,5	2,1 ± 0,1	6,1 ± 1,4
			3,00	150,00	41,8 ± 8,8	7,05 ± 1,4	5,9 ± 0,0
			3,00	180,00	62 ± 10,4	10,5 ± 2	5,9 ± 0,1
PBI + ZIF8 18%	18,0	18,2	3,00	70,00	44,9 ± 3,1	7,2 ± 0,1	6,2 ± 0,3
			3,00	150,00	99,7 ± 13,7	12,5 ± 0,4	7,9 ± 0,8
			3,00	180,00	124,8 ± 16,3	15,8 ± 0,7	7,9 ± 0,7
PBI + ZIF8 20%	20,0	21,7	3,00	70,00	65,8 ± 22,4	11,2 ± 3,8	5,9 ± 0,0
			3,00	150,00	124,9 ± 17,7	16,5 ± 2,2	7,6 ± 0,0
			3,00	180,00	156,5 ± 41	19,3 ± 4,9	8,1 ± 0,1
PBI + ZIF8 32%	32,0	32,5	3,00	70,00	127,9 ± 23,9	27,7 ± 4,7	4,6 ± 0,1
			3,00	150,00	188,9 ± 30,2	26,9 ± 4,3	7,0 ± 0,0
			3,00	180,00	229,5 ± 46,6	30,3 ± 4,1	7,6 ± 0,4
PBI + ZIF8 40%	40,0	41,1	3,00	70,00	311,9	68,8	4,50
			3,00	150,00	377,2	57,4	6,60
			3,00	180,00	447,2	62,2	7,20

6.7 Índice de figuras y tablas

Figura 1 Evolución de la concentración de CO2 en la atmósfera con el tiempo. 6

Figura 2 Clasificación esquemática de las tecnologías de captura y almacenamiento de CO2. 7

Figura 3 Representación esquemática de la composición de una membrana mixta con PBI como matriz y ZIF-8 o MIL-140A como relleno. 11

Figura 4 Síntesis del ZIF-8. 13

Figura 5 Esquema de la preparación de membranas mixtas utilizando MOF seco. 14

Figura 6 Esquema de la preparación de membranas mixtas utilizando MOF húmedo. 14

Figura 7 Módulo de acero inoxidable utilizado para la separación de una mezcla gaseosa de H_2/CO_2. 18

Figura 8 Planta de separación de gases. 19

Figura 9 Imágenes SEM de la sección transversal de MMMs de MIL-140A/PBI como relleno, (a) PBI puro (b) 10% en peso, (c) 18% en peso, (d) 25% en peso y (e) 18% húmedo en peso. 21

Figura 10 Imágenes SEM de la sección transversal de MMMs de ZIF-8/PBI como relleno, (a) PBI puro (b) 10% en peso, (c) 16% en peso, (d) 20% en peso, (d) 32% en peso y (f) 40% en peso. 22

Figura 11 Espectros XRD para membranas MIL-140A/PBI con cargas del 10%, 18%, 18% húmedo, 25% en peso y MOF puro. 23

Figura 12 Espectros de XRD para membranas de ZIF-8 con cargas de 10%, 18%, 20%, 32%, 40% en peso y MOF puro. 24

Figura 13 Espectros ATR-FTIR de las membranas mixtas con MIL-140A como relleno con cargas de: 10%, 18% (seco), 18% (húmedo), 25% en peso, PBI puro y MIL-140A. 25

Figura 14 Espectros ATR-FTIR de las membranas mixtas con ZIF-8 como relleno con cargas de: 10%, 18%, 20%, 32%, 40% en peso, PBI puro y ZIF-8. . 26

Figura 15 Curvas de pérdida de peso normalizadas frente a temperatura en atmósfera oxidante (aire) de las membranas de polímero puro sin tratamiento, lavado con metanol, lavado con agua y tratadas a 130 ºC. 27

Figura 16 Curvas de pérdida de peso normalizadas frente a temperatura en atmósfera oxidante (aire) de las membranas de polímero puro sin tratamiento y con tratamiento a 80, 130, 200 ºC. 29

Figura 17 Valores de permeoselectividad en la separación de gases de las MMMs de PBI puro y con MIL-140A con cargas de 10%, 18% y 25% en peso a 70 ºC, 150 ºC y 180 ºC. 31

Figura 18 Valores de permeoselectividad en la separación de gases de las MMMs de PBI puro y con ZIF-8 con cargas de 10%, 18%, 20%, 32% y 40% en peso a 70 ºC, 150 ºC y 180 ºC. 32

Figura 19 Efecto de la presión en el rendimiento de separación de gases para membranas de PBI puro y PBI con ZIF-8 20% en peso a 150 ºC. 35

Figura 20 Rendimiento de separación de gases para MMMs de PBI con MIL-140A con una carga del 18% en peso seco y húmedo a 150 ºC 180 ºC. 36

Figura 21 Gráfico de Robeson con las MMMs preparadas en este proyecto a 70 ºC. 37

Figura 22 Gráfico de Robeson con las MMMs preparadas en este proyecto a 150 ºC. 37

Figura 23 Gráfico de Robeson con las MMMs preparadas en este proyecto a 180 ºC. 38

Figura 24 Esquema de la estructura química y morfología del MIL-140A.. 48

Figura 25 Estructura molecular y morfología del ZIF-8. 49

Figura 26 Microscopio electrónico de transmisión INSPECT-F 50. 53

Figura 27 Difractómetro de rayos-X Max Rigaku. 55

Figura 28 Mettler Toledo TGA/STDA análisis termogravimétrico (TGA). ... 56

Figura 29 Espectómetro FTIR Bruker Vertex 70. 57

Figura 30 Mettler Toledo DSC822e. 58

Figura 31 Curvas TGA para la estimación del porcentaje en peso de MIL-140A en la MMMs 61

Figura 32 Curvas TGA para la estimación del porcentaje en peso de ZIF-8 en la MMMs. 62

Tabla 1 Temperaturas de transición vítrea para las membranas de polímero puro a 80, 130 y 200 ºC 29

Tabla 2 Energía aparente de activación de las MMMs de MIL-140A/PBI con cargas de 10%, 18% y 25% y de ZIF-8/PBI con cargas de 10%, 18%, 20%, 32% y 40% 33

Tabla 3 Propiedades del PBI. 45

Tabla 4 Reactivos sólidos. 51

Tabla 5 Reactivos líquidos. 51

Tabla 6 Reactivos gaseosos. 52
Tabla 7 Especificaciones técnicas microscopio electrónico INSPECT-F 50. 54
Tabla 8 Resultados de mediciones de MMMs con MIL-140A como relleno. 63
Tabla 9 Resultados de mediciones de MMMs con ZIF-8 como relleno. 63

6.8 Bibliografía de los anexos

17 Propiedades del PBI. Obtenido de: *http://www.pbiproducts.com/polymers/products/celazole-u-series*

18 F. Gándara, 2012, **108,** .

19 W. Liang, R. Babarao and D. M. D'Alessandro, *Inorg. Chem.,* 2013, **52,** 12878-12880.

20 Y. Pan, Y. Liu, G. Zeng, L. Zhao and Z. Lai, *Chem. Commun.,* 2011, **47,** 2071-2073.

21 F. Cacho-Bailo, B. Seoane, C. Téllez and J. Coronas, *J. Membr. Sci.,* 2014, **464,** 119-126.

22 J. Vega Moreno, E. Reguera, J. Díaz Góngora and A. Lemus Santana, *Mundo Nano.Revista Interdisciplinaria En Nanociencia y Nanotecnología,* **5,** .

23 Especificaciones técnicas SEM INSPECT-F 50. Obtenido de: *http://lma.unizar.es/es/servicios-tarifas/area-de-dual-beam-sem-xps-y-xrd/field-emission-scanning-electron-microscope-csem-feg-inspect-50/*

24 Drifracción de rayox-X. Obtenido de: *http://azufre.quimica.uniovi.es/DetEst/Tema3-AAP.pdf*

25 Termogravimetría. Obtenido de: *http://www.upct.es/~minaeees/analisis_termogravimetrico.pdf*

26 Espectrometría infrarroja por Transformada de Fourier. Obtenido de: *http://noria.mx/lublearn/espectrometria-infrarroja-por-transformadas-de-*fourier/