
Desarrollo de materiales laminares porosos para la preparación de
membranas híbridas

Patricia Gorgojo Alonso

Tesis Doctoral
Universidad de Zaragoza

<http://zaguan.unizar.es>

TDR-UZ [Tesis Doctorales en Red Universidad de Zaragoza]



Biblioteca
Universitaria

Universidad Zaragoza

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA



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

**“DESARROLLO DE MATERIALES LAMINARES
POROSOS PARA LA PREPARACIÓN DE
MEMBRANAS HÍBRIDAS”**

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

Dña. Patricia Gorgojo Alonso

Julio, 2010.



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

INFORMAN

Que la presente memoria titulada:

**“Desarrollo de materiales laminares porosos para la
preparación de membranas híbridas”**

se ha realizado bajo su dirección por **Dña. Patricia Gorgojo Alonso**, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Zaragoza a 6 de julio de 2010.

Fdo.: Dr. Joaquín Coronas Ceresuela

Fdo.: Dr. Carlos Téllez Ariso

AGRADECIMIENTOS

Tras todo este tiempo de esfuerzo y dedicación por fin llega el momento cumbre y quiero reconocer el apoyo que he recibido tanto profesional como personal en esta etapa de mi vida.

Me gustaría agradecer en primer lugar a mis directores de tesis Joaquín y Carlos la oportunidad que me dieron de empezar el doctorado allá por el año 2006. Ellos siempre han estado allí para resolver mis dudas y aportar ideas y son los responsables de la ilusión que he puesto en todo lo que hacía. También una mención especial al Profesor Santiago Uriel que ha aportado a este trabajo sus conocimientos en química orgánica, al Profesor Michael Tsapatsis (Universidad de Minnesota) y a la Profesora Claudia Staudt (Universidad Heinrich Heine Düsseldorf) por acogerme en sus centros para la realización de estancias de investigación y formarme en la preparación de materiales laminares porosos y en la síntesis de polímeros.

Mis compañeros de laboratorio también merecen unas líneas de agradecimiento, ellos han sido los que han tenido que aguantar los momentos de bajón cuando algo no marcha bien pero también con los que he disfrutado de momentos de diversión a la hora del café, en la comida o en nuestras cenas en el “wok”. Han sido muchos los que han ido pasando por el laboratorio del CPS para realizar el proyecto final de carrera y/o la tesis doctoral y me gustaría mencionar a los que han dejado huella: Pilar, Sara, Paul, Carmen, Bea, César, Clara, Martica, Navarro, Violeta, Victor, Ana, Iñaki, Alejandro, Fernando, Nuria, Beba, Jorge, Marta y Sara. También a la gente de Ciencias siempre dispuestos a ayudar: Nuria, Edu, Miguel, Inés, Laura, Esther, Victor, María, Óscar, Ismael, Clara, Marta, Luisma, Adela, Javi, Lorena, Marian, Fernando, Yolanda, Silvia. Muchas gracias a todos.

También quiero tener unas líneas de agradecimiento a todos mis amigos, en especial a los que hice en los primeros años de la Universidad y que son quizá los que mejor entiendan todo esto de la tesis y siempre se interesan por si marchan bien los experimentos.

Obviamente mis padres merecen los mayores agradecimientos por ser los responsables de ser como soy y de estar siempre dándome ánimos para seguir adelante y alcanzar todos mis sueños.

En último lugar agradecerle a Manuel todo su amor, su apoyo y su paciencia, especialmente en esta última etapa.

*No hay secretos para el éxito. Este se alcanza
preparándose, trabajando arduamente y
aprendiendo del fracaso.*

Colin Powel

ÍNDICE

1	Contexto, resumen y objetivos.....	1
1.1	Contexto.....	1
1.2	Resumen y objetivos.....	4
2	Materiales laminares porosos.....	9
2.1	Introducción.....	9
2.1.1	Precursores zeolíticos laminares, Nu-6(1).....	9
2.1.1.1	Zeolitas.....	9
2.1.1.2	Zeolitas laminares.....	11
2.1.1.3	Precursor Nu-6(1) y zeolita Nu-6(2).....	13
2.1.2	Titanosilicatos laminares, JDF-L1.....	16
2.2	Experimental.....	18
2.2.1	Preparación de los materiales porosos.....	18
2.2.1.1	Preparación del precursor zeolítico laminar Nu-6(1).....	18
2.2.1.2	Obtención de Nu-6(2).....	22
2.2.1.3	Estudio de las condiciones de intercambio de la Nu-6(1).....	22
2.2.1.4	Obtención de Nu-6(2) exfoliada.....	24
2.2.1.5	Obtención de UZAR-S1.....	24
2.2.2	Técnicas de caracterización.....	26
2.2.2.1	Difracción de rayos X (XRD, “X-Ray Diffraction”).....	26
2.2.2.2	Análisis Termogravimétrico (TGA, “Thermogravimetric Analysis”).....	27
2.2.2.3	Espectroscopía FTIR.....	27
2.2.2.4	Medidas de adsorción-desorción de nitrógeno.....	28
2.2.2.5	Microscopía electrónica de barrido (SEM, “Scanning Electron Microscopy”).....	29
2.2.2.6	Microscopía electrónica de transmisión (TEM, “Transmission Electron Microscopy”).....	30
2.2.2.7	Fluorescencia de rayos X (XRF, “X-Ray Fluorescence”).....	31
2.2.2.8	Resonancia magnética nuclear (NMR, “Nuclear Magnetic Resonance”).....	31
2.2.2.9	Análisis químico (ICP, “Inductively Coupled Plasma”).....	31
2.3	Resultados.....	32
2.3.1	Síntesis de Nu-6(1).....	32
2.3.1.1	Síntesis hidrotermal en estático.....	32
2.3.1.2	Síntesis hidrotermal a 135 °C con rotación longitudinal.....	34

2.3.1.3	Síntesis hidrotermal a 155 °C con rotación longitudinal	36
2.3.1.4	Síntesis hidrotermal a 120 °C con rotación longitudinal y transversal	38
2.3.1.5	Síntesis con siembra de cristales de Nu-6(1).....	40
2.3.1.6	Síntesis con diferentes relaciones H ₂ O/SiO ₂	42
2.3.1.7	Síntesis con diferentes relaciones Si/Al	45
2.3.2	Obtención de Nu-6(2).....	53
2.3.2.1	Difracción de rayos X.....	53
2.3.2.2	FTIR	55
2.3.2.3	Adsorción-desorción de nitrógeno.....	56
2.3.2.4	Microscopía electrónica de barrido	58
2.3.2.5	Microscopía electrónica de transmisión.	58
2.3.2.6	Resonancia magnética nuclear.....	60
2.3.3	Estudio de las condiciones de intercambio de la Nu-6(1)	60
2.3.3.1	Intercambio con cationes Na ⁺	61
2.3.3.2	Intercambio con cationes de cadena larga	66
2.3.4	Obtención de UZAR-S1	79
2.4	Conclusiones.....	81
3	Membranas híbridas a partir de materiales laminares porosos	87
3.1	Introducción	87
3.1.1	Definición y clasificación.....	87
3.1.2	Mecanismos de transferencia de materia en membranas.....	88
3.1.3	Aplicaciones de las membranas.....	90
3.1.4	Membranas para separación de gases.....	92
3.1.5	Membranas híbridas	96
3.2	Experimental.....	101
3.2.1	Polímeros comerciales: polisulfona Udel [®] y poliimida Matrimid [®]	101
3.2.2	Síntesis de copolímeros 6FDA-4MPD:6FDA-DABA	102
3.2.3	Preparación de membranas.....	104
3.2.4	Técnicas de caracterización.....	106
3.2.4.1	Cromatografía de permeación en gel (GPC, “Gas Permeation Chromatography”).....	106
3.2.4.2	Calorimetría diferencial de barrido (DSC, “Differential Scanning Calorimetry”).....	107

3.2.4.3	Resonancia magnética nuclear de líquido (NMR, “Nuclear Magnetic Resonance”)	107
3.2.4.4	Microscopía óptica	108
3.2.4.5	Medidas de espesor	108
3.2.4.6	Análisis termogravimétrico	109
3.2.4.7	Espectrometría infrarroja	109
3.2.5	Sistema de separación de gases	110
3.3	Resultados	115
3.3.1	Obtención y caracterización de copoliimidas 6FDA-4MPD:6FDA-DABA	115
3.3.2	Caracterización de membranas	119
3.3.2.1	Membranas híbridas de polisulfona Udel [®]	120
3.3.2.2	Membranas híbridas de Matrimid [®]	134
3.3.2.3	Membranas híbridas de 6FDA-4MPD:6FDA-DABA	141
3.3.3	Resultados de separación de gases	146
3.3.3.1	Membranas híbridas de polisulfona Udel [®]	148
3.3.3.2	Membranas híbridas de Matrimid [®]	156
3.3.3.3	Membranas híbridas de 6FDA-4MPD:6FDA-DABA	158
3.3.3.4	Comparación de las membranas en la separación H ₂ /CH ₄	166
3.4	Conclusiones	168
4	Summary and Conclusions	173
4.1	Summary	173
4.2	Conclusions	175
5	Bibliografía	183

CONTEXTO, RESUMEN Y OBJETIVOS

1 CONTEXTO, RESUMEN Y OBJETIVOS

1.1 CONTEXTO

Esta tesis doctoral con título “Desarrollo de materiales laminares porosos para la preparación de membranas híbridas” se realizó en el Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) del departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza. Actualmente el CREG se divide en tres subgrupos. Uno está dedicado al desarrollo y modificación de materiales nanoestructurados para su posterior aplicación en la preparación de membranas híbridas y en la encapsulación de ciertos aditivos. Otro de los grupos se dedica a la preparación de nanotubos y nanofibras de carbono. El tercer grupo estudia el almacenamiento de hidrógeno y los procesos de oxidación selectiva y deshidrogenación en reactores de lecho fluidizado.

El grupo CREG ha trabajado desde 1991 en el campo de las membranas inorgánicas para su aplicación en procesos conjuntos de separación y reacción, separación de gases y pervaporación. Fue en 2006 cuando se empezó a estudiar la preparación de membranas híbridas orgánico-inorgánicas para separación de gases debido a las buenas expectativas que se vislumbraban con estos materiales. De hecho, esta es la primera tesis doctoral dentro del grupo que aborda este campo.

Los proyectos de investigación que han hecho posible financiar la realización de esta tesis doctoral son los siguientes:

- “Preparación de membranas mixtas polímero-zeolita para la separación de mezclas gaseosas” DGA PIP062/2005. Octubre 2005 – septiembre 2007. Responsable: Carlos Téllez Ariso.
- “Preparación, caracterización y aplicación de membranas mixtas polímero – zeolita” Acción complementaria internacional (PCI2005-A7-0348). Octubre 2006 – septiembre 2008. Responsable: Joaquín Coronas Ceresuela.
- “Preparación y aplicación de materiales híbridos polímero-zeolita” (MAT2007-61028). Octubre 2007 - septiembre 2010. Responsable: Joaquín Coronas Ceresuela.
- “Delaminated nanoporous materials for hybrid membranes”. Acción integrada con Alemania (HD2008 -0001). 2008 – 2010. Responsable: Joaquín Coronas Ceresuela / Claudia Staudt.

- “Desarrollo de membranas mixtas de polímero y nanoláminas de titanosilicatos microporosos para la purificación de hidrógeno y la captura de CO₂” (PI035/09). Octubre 2009 - septiembre 2011. Responsable: Carlos Téllez.

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos se clasifican en aquéllos donde la interacción entre los componentes orgánico e inorgánico se limita a enlaces débiles (iónico, puentes de hidrógeno, van der Waals), y aquéllos otros donde las diferentes fases se unen entre sí mediante enlaces químicos fuertes (covalente, enlaces de coordinación) [1]. Los materiales con los que se ha trabajado en esta tesis doctoral son los pertenecientes al primer tipo de interacción, también denominados materiales mixtos, especialmente cuando se hace referencia a la formación de híbridos polímero-materiales nanoestructurados porosos [2]. Las aplicaciones de estos materiales mixtos son diversas, entre ellas se encuentran la preparación de membranas separativas, los reactores de membrana, la inmovilización de diversas especies, la dosificación controlada, los sensores, etc. Los términos utilizados a lo largo de esta memoria para hacer referencia a las membranas formadas por polímeros y materiales inorgánicos dispersos en ellos son: membranas híbridas y membranas mixtas.

La separación de gases mediante el uso de membranas es una tecnología relativamente reciente que ha encontrado un amplio intervalo de aplicaciones. Desde el punto de vista comercial, los polímeros son los materiales mayoritariamente empleados en la fabricación de membranas, ya que su diseño es flexible y permiten tener equipos compactos y eficientes si se comparan con otros métodos convencionales de separación de gases como la destilación criogénica o la adsorción [3-5]. Otras ventajas asociadas al uso de membranas poliméricas en la separación de gases incluyen el bajo consumo de energía además de no ser necesario el uso de aditivos, la separación se realiza de forma continua, es un proceso fácilmente combinable con otros y las propiedades de estas membranas son modificables dependiendo de los gases a separar. Tales membranas pueden producirse a muy bajo coste en forma de fibras huecas. Sin embargo, a pesar de ser baratas y relativamente robustas, tienen una limitación en cuanto a la selectividad alcanzada en separaciones de mezclas gaseosas de gran importancia industrial (O₂/N₂, mezclas con H₂, etc.).

El precio actual de una membrana polimérica para separar mezclas gaseosas puede estar en torno los 20 €/m² [6]. El precio estimado de las membranas inorgánicas de materiales nanoestructurados microporosos, mucho más selectivas [7], podría ser de unos 2000 €/m² [8], claramente fuera del alcance que las actuales demandas pueden afrontar. Sería deseable una situación intermedia en la que, renunciando a parte de la mejora prometida en cuanto a la

selectividad de la separación de estas membranas inorgánicas, se consiguiera un coste intermedio, quizá de 40-80 €/m² [6, 9]. Para alcanzar esta situación intermedia se ha propuesto la utilización de membranas híbridas de polímero y materiales microporosos tales como zeolitas y carbones activos [10, 11]. Dichas membranas presentan la facilidad de procesado de los polímeros a la vez que mejores propiedades separativas por la presencia del material inorgánico. Esta idea comienza a desarrollarse durante la década de los 90 a partir de los estudios previos realizados por Paul y Kemp [12] y continúa hasta la actualidad. Cabe destacar en este campo los trabajos del profesor William J. Koros, quien desde el Instituto de Tecnología de Georgia en Atlanta (EE.UU.) ha dedicado los últimos años de su dilatada carrera en el campo de las membranas poliméricas al estudio de estas nuevas membranas mixtas polímero zeolita [13, 14].

En la actualidad existe un especial interés por utilizar materiales porosos inorgánicos con otras características relevantes en membranas mixtas. Así en esta tesis se van a utilizar materiales laminares porosos que proporcionan una mayor área superficial y a partir de ellos se pueden obtener láminas de tan sólo unos pocos nanómetros de espesor. En este tema el grupo del profesor Avelino Corma, en el ITQ (Instituto de Tecnología Química, Valencia), es pionero desde que en 1998 publicara la preparación de la primera zeolita deslaminada: la IQT-2 [15] a partir de la MCM-22P, trabajando posteriormente con otros materiales semejantes, la ITQ-6 [16] y la ITQ-18 [17], preparados, respectivamente, a partir de las zeolitas laminares PREFER y Nu-6(1). Estas nanoláminas se obtienen mediante los procesos de exfoliación y deslaminación que se evidencian mediante un importante aumento del área superficial.

La Figura 1a muestra el esquema de una membrana mixta polímero-zeolita convencional, mientras que la Figura 1b el de un nuevo concepto de membrana preparada a partir de nanoláminas porosas. Con la presencia de dichas nanoláminas en las membranas se incrementa la tortuosidad para moléculas de tamaño mayor al tamaño de poro de éstas, por lo tanto cabe esperar una gran disminución en la permeabilidad de este gas (en el esquema CH₄) y aumento o disminución menos acentuada de la permeabilidad del gas de menor tamaño de molécula (en el esquema H₂). El profesor Michael Tsapatsis de la Universidad de Minnesota (EE.UU.) publicó en 2004 la preparación de la primera membrana polímero-zeolita en la que la fase inorgánica era un aluminosulfato (AlPO) de tipo laminar poroso como los que se han empleado en esta tesis [18]. Cabe mencionar que, en el contexto de esta tesis, se realizó una

estancia de tres meses en el grupo del profesor Tsapatsis (junio – agosto de 2008) trabajando en la deslaminación de la zeolita MCM-22P [19].

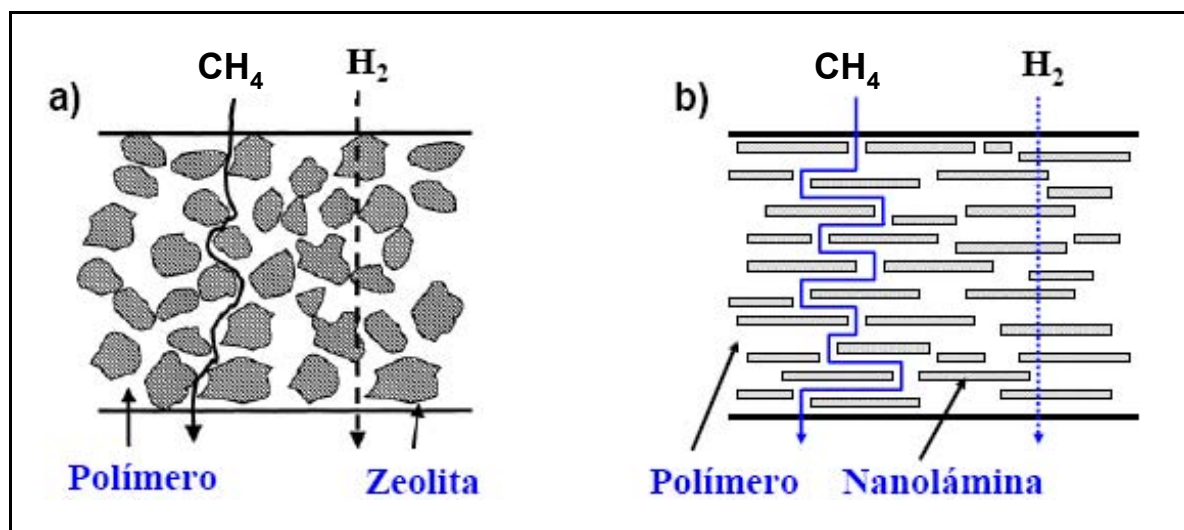


Figura 1 a) Esquema de una membrana híbrida polímero-zeolita; b) nuevo concepto propuesto.

Para la obtención del título de Doctor Europeo al que se opta con la presentación de esta tesis doctoral, según la normativa de la Universidad de Zaragoza, es necesaria la realización de al menos una estancia de un trimestre en otro país europeo. El país elegido fue Alemania, donde se estuvo trabajando durante cuatro meses en el grupo de membranas de la profesora Claudia Staudt en el Departamento de Química Orgánica y Macromolecular de la Universidad Heinrich Heine de Düsseldorf (agosto – diciembre de 2009). Allí se sintetizaron copoliimidas a partir de 6FDA (4,4N-hexafluoroisopropilideno diftálico) y se prepararon membranas híbridas a partir de estos polímeros y materiales inorgánicos laminares porosos. Las estancias en EE.UU. y en Alemania fueron financiadas por el programa predoctoral FPU del Ministerio de Educación del que la presente doctoranda es beneficiaria desde mayo de 2006.

1.2 RESUMEN Y OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es la obtención de materiales laminares porosos de alta superficie específica para la preparación de membranas híbridas. Para ello se ha desarrollado un procedimiento de exfoliación del precursor zeolítico laminar Nu-6(1) de alto rendimiento con el que se han obtenido materiales con áreas externas de 300 m²/g. Para la preparación de membranas híbridas también se ha empleado un material deslaminado denominado UZAR-S1

[20] obtenido a partir del titanosilicato laminar JDF-L1 [21-23] que se ha desarrollado recientemente en el seno del grupo de investigación.

Las membranas híbridas obtenidas se han empleado en la separación de mezclas gaseosas de gran interés: H_2/CH_4 , O_2/N_2 y CO_2/N_2 . En particular, la separación H_2/CH_4 se relaciona con la emergente economía del hidrógeno [24], la O_2/N_2 es probablemente la separación gaseosa más estudiada [25], de interés en procesos de enriquecimiento de aire, mientras que la CO_2/N_2 tiene gran influencia en el campo energético y medioambiental (por ejemplo, la captura de CO_2 [26] o la purificación de gas natural [27]).

En la mayoría de los casos, al poner en contacto el polímero con el material inorgánico, incluso con la ayuda de un sistema de agitación mecánico o ultrasonidos, la adherencia entre estos dos materiales no es óptima, produciéndose huecos en la interfase. Por este motivo otro de los objetivos primordiales ha sido ahondar en la interacción polímero-zeolita para tratar de dar con las condiciones que maximicen las correspondientes interacciones entre ambas fases. En general, existen dos grandes grupos de polímeros, los elastómeros y los termorrígidos. Gracias a la flexibilidad de sus cadenas, los polímeros elastómeros presentan una muy buena adherencia a materiales inorgánicos; sin embargo, generalmente poseen valores de selectividad en separación de gases muy pequeños y permeaciones elevadas como consecuencia de su mayor volumen libre. Un ejemplo de este tipo de polímeros es el PDMS (polidimetilsiloxano) [28]. Los polímeros termorrígidos poseen propiedades separativas superiores y mejores prestaciones mecánicas cuando se encuentran por debajo de su temperatura de transición vítrea [29]. El problema reside en que este tipo de polímeros presenta menor flexibilidad de sus cadenas y por tanto la adherencia con materiales inorgánicos se ve desfavorecida.

Para la fabricación de membranas mixtas a partir de los materiales inorgánicos citados anteriormente se han utilizado dos tipos de polímeros termorrígidos comerciales, la polisulfona Udel[®] 3500-P (cedida gratuitamente por *Solvay Advanced Polymers*) y la poliimida Matrimid[®] 5218 (donada por *Huntsman Advanced Materiales*) y un copolímero, el 6FDA-4MPD/6FDA-DABA con diferentes relaciones 4MPD/DABA que se sintetizó en el departamento de Química Orgánica y Macromolecular de la Universidad Heinrich Heine de Düsseldorf (Alemania) durante la estancia antes mencionada. La variación en la cantidad de grupos DABA está relacionada con la mayor presencia de grupos carboxilo que pueden interaccionar con los hidroxilos superficiales de la zeolita. Otra estrategia a la hora de conseguir una adherencia mejor de ambas fases ha sido la selección materiales de naturaleza

semejante. Los polímeros empleados para la preparación de membranas híbridas son hidrofóbicos y la zeolita Nu-6(2) también presenta cierta hidrofobicidad al ser sintetizada con una relación Si/Al de 45. Suele aceptarse que la transición entre hidrofiliidad e hidrofobicidad en una zeolita se da para una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 20 (Si/Al=10) [30].

Para cumplir con estos objetivos se han desarrollado las siguientes tareas:

1. Síntesis y caracterización del precursor zeolítico laminar de partida Nu-6(1) con distintas relaciones Si/Al. Estudio de las condiciones de síntesis para producir cristales de menor tamaño y estudio de las condiciones de exfoliación y obtención de Nu-6(2).
2. Síntesis de la copoliimida 6FDA-4MPD/6FDA-DABA con tres relaciones de 4MPD y DABA diferentes; 4:1, 19:1 y 49:1 para estudiar la influencia del número de grupos carboxilo en la interacción con la carga inorgánica en las membranas mixtas.
3. Obtención de las condiciones para la dispersión óptima de los materiales porosos en el polímero elegido. Estos materiales incluyen, además de la Nu-6(2) y de la Nu-6(2) exfoliada, el material exfoliado UZAR-S1 obtenido a partir del titanosilicato laminar JDF-L1.
4. Preparación y caracterización de membranas híbridas a partir de los diferentes materiales inorgánicos obtenidos.
5. Puesta en marcha de los sistemas de medida de las propiedades de permeación de gases de las membranas preparadas.
6. Aplicación de las membranas preparadas a la separación de diferentes mezclas de gases: H_2/CH_4 , CO_2/N_2 y O_2/N_2 .

Además del presente, esta memoria consta de dos capítulos principales; uno dedicado al desarrollo de los materiales laminares nanoporosos (capítulo 2), y otro dedicado a la preparación de membranas híbridas a partir de estos materiales (capítulo 3). Hay también un último capítulo (capítulo 4) titulado “Summary and Conclusions” que incluye un resumen en inglés y las conclusiones también en inglés obtenidas en cada uno de los capítulos 2 y 3 .

MATERIALES LAMINARES POROSOS

2 MATERIALES LAMINARES POROSOS

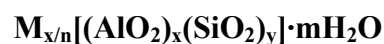
2.1 INTRODUCCIÓN

Los materiales deslaminados están constituidos por láminas individuales desordenadas que provienen de precursores laminares en los que éstas se encuentran ordenadas. Tienen aplicación en procesos en los que son necesarios sólidos de elevada superficie con centros activos accesibles. Existen precursores laminares de naturaleza muy diferente, entre ellos se encuentran las arcillas [31, 32], los hidróxidos dobles laminares (hidrotalcitas) [33], los fosfatos y fosfanatos laminares [34], los silicatos laminares [35], los titanatos laminares [36], grupo en el que se encuentran los titanosilicatos laminares [21, 37], y los precursores zeolíticos laminares. A lo largo de esta introducción se van a tratar con más detalle los dos tipos de precursores mencionados en último lugar puesto que fueron los materiales de partida en la obtención de la zeolita Nu-6(2) exfoliada y del titanosilicato deslaminado UZAR-S1, además ambos materiales tienen como característica diferencial que pueden poseer poros en las láminas que los constituyen siempre que conserven la estructura de sus precursores.

2.1.1 PRECURSORES ZEOLÍTICOS LAMINARES, Nu-6(1)

2.1.1.1 Zeolitas

El término “zeolita” fue utilizado inicialmente para referirse a una familia de silicoaluminatos naturales que presentaban propiedades particulares como el intercambio de iones y la desorción reversible de agua. De ahí el origen de la palabra zeolita, compuesta por dos palabras griegas; *zeo*: *que hierve* y *lithos*: *piedra*. Estos minerales presentan características estructurales comunes y constan de un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 unidos entre sí mediante átomos de oxígeno compartidos. En las zeolitas más comunes T representa a los elementos silicio y aluminio. El aluminio en los tetraedros AlO_4 es trivalente y por tanto el conjunto presenta cargas negativas que deben ser compensadas por cationes intercambiables. Estos generalmente se encuentran junto con las moléculas de agua ocupando el espacio intracristalino. La fórmula química de estos silicoaluminatos por celda unidad puede expresarse del siguiente modo:



donde M es un catión de valencia n , m es el número de moléculas de agua y la suma de x e y indica el número de tetraedros por celda unidad.

El conjunto presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares (estructura microporosa) con una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa.

La formación de zeolitas, tanto en la naturaleza como en el laboratorio, tiene lugar en condiciones en las que el agua está presente en grandes cantidades, a menudo a elevadas temperaturas y por lo tanto, bajo condiciones hidrotermales. La síntesis se produce a pH elevado y bajo condiciones de sobresaturación y da lugar a estructuras metaestables que bajo determinadas condiciones pueden transformarse en otros tipos de zeolitas termodinámicamente más estables. Aunque se han publicado un gran número de zeolitas sintéticas diferentes desde 1948, año en que Barrer sintetizó por primera vez uno de estos materiales, muchas de ellas tienen su homólogos natural. En la naturaleza el agua juega un papel clave en la cristalización de las zeolitas, mientras que en el laboratorio la formación de éstas se basa muchas veces en la presencia de moléculas orgánicas. La *International Zeolite Association* (IZA, <http://www.iza-online.org>) acepta 194 estructuras zeolíticas o zeotipos distintos.

Normalmente las zeolitas sintéticas se preparan a partir de mezclas de disoluciones de aluminatos y silicatos que se dejan reaccionar a temperaturas mayores de 100 °C. En 1974 se propuso el primer esquema del mecanismo de síntesis de las zeolitas [38] que se representa en la Figura 2. Este mecanismo consiste en una primera reacción de polimerización que da lugar a entidades grandes (cadenas y ciclos) a partir de las moléculas pequeñas de los aluminatos y silicatos. A continuación se produce la despolimerización del gel por la presencia de iones hidroxilo y por el calentamiento de la mezcla dando lugar a unidades TO_4 denominadas Unidades de Construcción Primarias. Éstas rodean a especies hidratadas dando lugar a las Unidades de Construcción Secundarias que se unen con los iones sodio (o con otro catión) ordenadamente para la formación de pequeños cristales denominados núcleos. Finalmente estos cristales crecen dando lugar a los cristales grandes de zeolita. Los pasos, por tanto, en la síntesis de una zeolita serían la preparación de un gel precursor, una etapa de mezcla del mismo durante un periodo de tiempo por debajo de la temperatura de cristalización (denominado envejecimiento del hidrogel) en la que se produce la formación de los núcleos y una etapa final de cristalización a temperaturas elevadas. La composición química del

hidrogel es, junto a la temperatura y el pH de síntesis, un factor clave. Se expresa generalmente como:



Donde “M” y “N” son iones metálicos habitualmente alcalinos, “R” es el agente orgánico director de la estructura y a, b, c, d y e son los moles presentes por cada mol de SiO_2 .

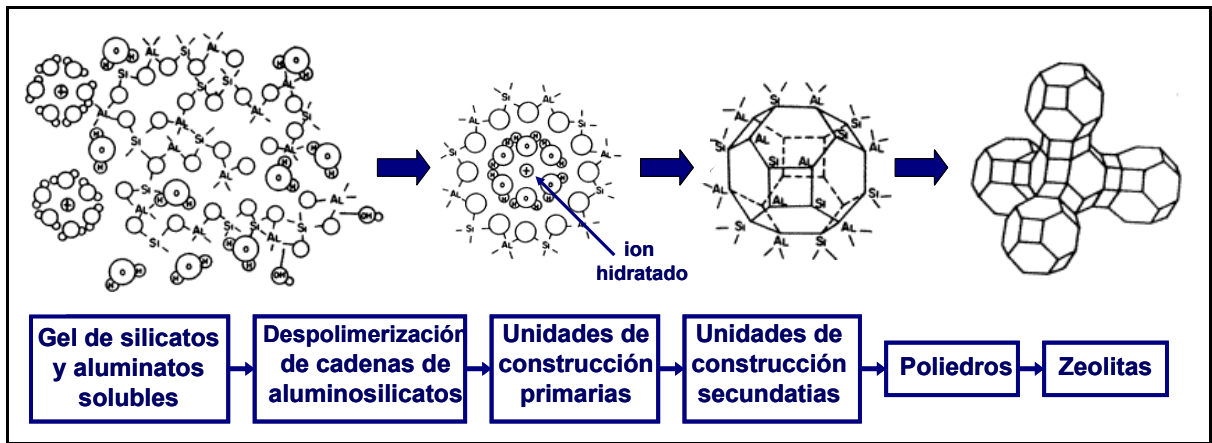


Figura 2. Esquema del proceso de formación de una zeolita.

2.1.1.2 Zeolitas laminares

Dentro del amplio grupo de las zeolitas se encuentran algunas pocas cuya estructura final se obtiene por calcinación de un intermedio denominado precursor zeolítico laminar. Los precursores zeolíticos laminares están formados por láminas individuales separadas unas de otras por cationes y moléculas de solvatación que permiten procesos de hinchamiento, pilareado o exfoliación tal y como se representa en el esquema de la Figura 3. La calcinación de estos materiales produce la estructura tridimensional clásica de las zeolitas como consecuencia de la unión de las láminas mediante grupos O-T-O.

El interés por los sólidos laminares porosos como las zeolitas y materiales similares ha aumentado extraordinariamente en los últimos años. A ello ha contribuido en gran medida el descubrimiento de nuevos materiales laminares y de nuevas rutas de modificación de los ya existentes. Algunos ejemplos de estas zeolitas laminares son la MCM-22P [39], la PREFER [40] y la Nu-6(1) [41] que han sido pilareadas y deslaminadas para incrementar su accesibilidad y preservar al mismo tiempo su estabilidad térmica, distribución de poros homogénea y carácter ácido. Corma y cols. han preparado zeolitas deslaminadas como la

ITQ-2 [15] a partir de MCM-22P, la ITQ-6 [16] a partir de PREFER y la ITQ-18 [17] a partir de Nu-6(1). Recientemente se ha demostrado mediante difracción en polvo con radiación sincrotrón que la ITQ-2 está formada por placas laminares con características estructurales de la MCM-22 [42].

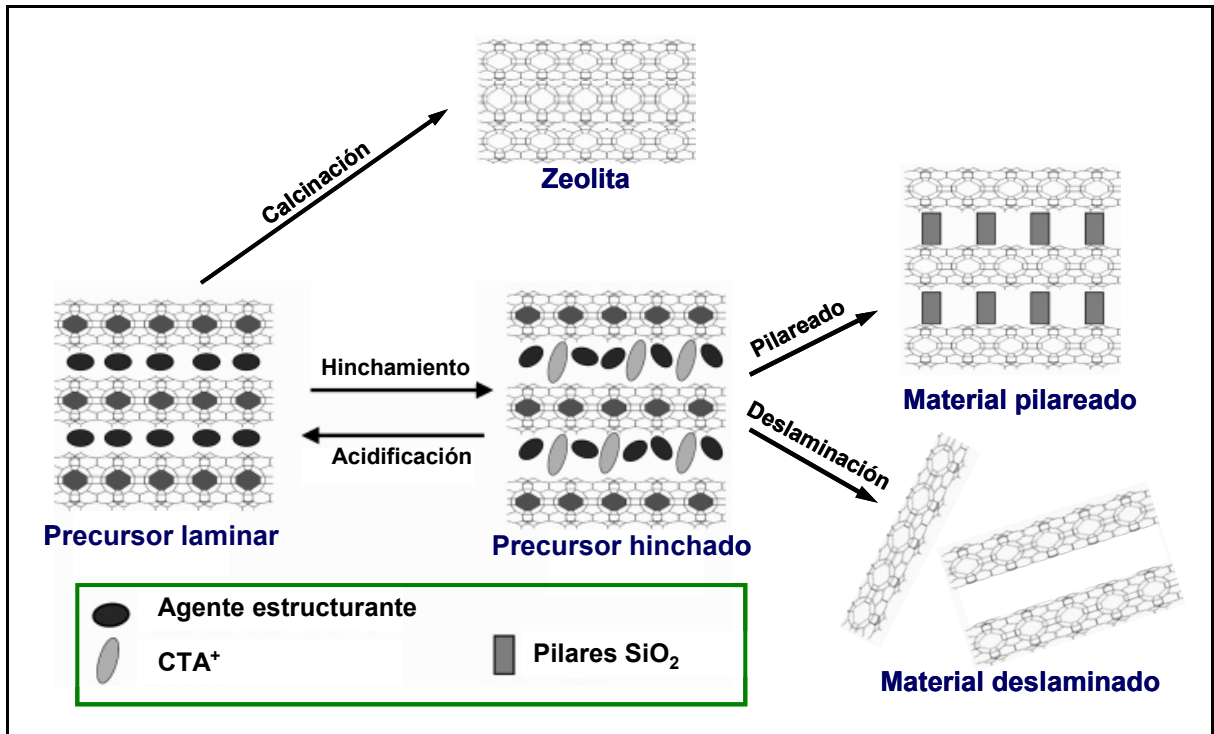


Figura 3. Esquema de obtención de zeolitas, materiales pilareados y deslaminados a partir de un precursor laminar como por ejemplo Nu-6(1).

La deslaminación consiste en un primer paso de hinchamiento de las láminas por intercalación de cationes surfactantes de gran tamaño en presencia de moléculas de TPAOH (hidróxido de tetrapropilamonio). Debido al tamaño de los cationes, la intercalación produce un incremento en el espaciado que puede ser monitorizado por difracción de rayos X. El alto valor de pH producido por las moléculas de TPAOH favorece la separación de las láminas (cargadas negativamente) y la atracción de los cationes orgánicos surfactantes. El correspondiente catión (TPA⁺) no interfiere en el proceso de intercambio debido a su tamaño, relativamente grande (más estérico que cilíndrico) en comparación con el del resto de cationes [43]. Se prefiere utilizar el hidróxido de este catión frente a otros hidróxidos de cationes de menor tamaño como el Na⁺, ya que este último competiría en el proceso de intercambio con los cationes surfactante y estabilizaría mejor las especies silicato resultado de un eventual proceso de disolución [44].

Tras el hinchamiento, el material resultante puede deslaminarse con la ayuda de un sistema de emisión de ultrasonidos [15]. Esta deslaminación, que en realidad puede comenzar a la vez que se produce el hinchamiento, consiste en la separación de las láminas como consecuencia de la eliminación de los cationes surfactante y da lugar a un material con poros que exhiben una elevada accesibilidad con valores de área externa unas 10 veces mayores que los del precursor zeolítico laminar de partida [45]. Las estructuras porosas de tipo laminar no son sólo morfologías típicas de algunas zeolitas, existen también en otro tipo de materiales cristalinos como, por ejemplo, algunos aluminofosfatos [46-48], el titanosilicato JDF-L1 [21, 23] y el silicato de Na y Sr AMH-3 [49]. Estos dos últimos se sintetizan sin agente estructurante orgánico, necesario habitualmente para la formación de este tipo de estructuras. Los materiales zeolíticos deslaminados o también denominados exfoliados se utilizan principalmente en aplicaciones catalíticas para facilitar el acceso a los centros activos de las moléculas de tamaño mayor al poro del material laminar aumentando así el número de reacciones que pueden catalizar [15, 16, 50-56]. Presentan además otra serie de aplicaciones como consecuencia de su pequeño tamaño de partícula, su alta relación superficie/volumen y un espesor teórico tan pequeño como el de una sola lámina de las que está formado el precursor laminar. Estas aplicaciones incluyen la mejora de las propiedades separativas en membranas compuestas [20, 57], la inmovilización de enzimas en su superficie externa gracias a la presencia de grupos hidroxilo [58] y la adsorción de dióxido de carbono mediante funcionalización [59].

2.1.1.3 Precursor Nu-6(1) y zeolita Nu-6(2)

La síntesis del precursor zeolítico laminar Nu-6(1) y la zeolita Nu-6(2) fue publicada a principio de la década de los 80 por Whittam [60]. Se basa en el uso de 4-4'-bipiridina como agente estructurante. El precursor Nu-6(1) está formado por capas de tetraedros $[\text{SiO}_4]$ y $[\text{SiO}_3\text{OH}]$ entre las que se encuentran las moléculas de 4,4'-bipiridina [41] (ver Figura 4). Por el contrario, en la zeolita laminar MCM22-P las moléculas hexametenimina empleadas para su proceso de cristalización se encuentran no sólo entre las capas sino también dentro de las galerías. La zeolita Nu-6(2) se obtiene eliminando las moléculas de agente estructurante mediante calcinación, y tiene una estructura de tipo NSI cuya fórmula es $\text{Si}_{24}\text{O}_{48}$. Este precursor zeolítico también se puede sintetizar introduciendo aluminio en la estructura. Esta zeolita presenta canales compuestos por anillos de 8 y 5 miembros a lo largo de la dirección

[010] tal y como se muestra en la Figura 4. Zanardi y cols. [41] encontraron que los anillos de 8 miembros son de dos tipos (A y B) y presentaron las distancias entre los átomos de oxígeno de cada uno de ellos. Éstas aparecen también dentro de la Figura 4 en la Tabla 1.

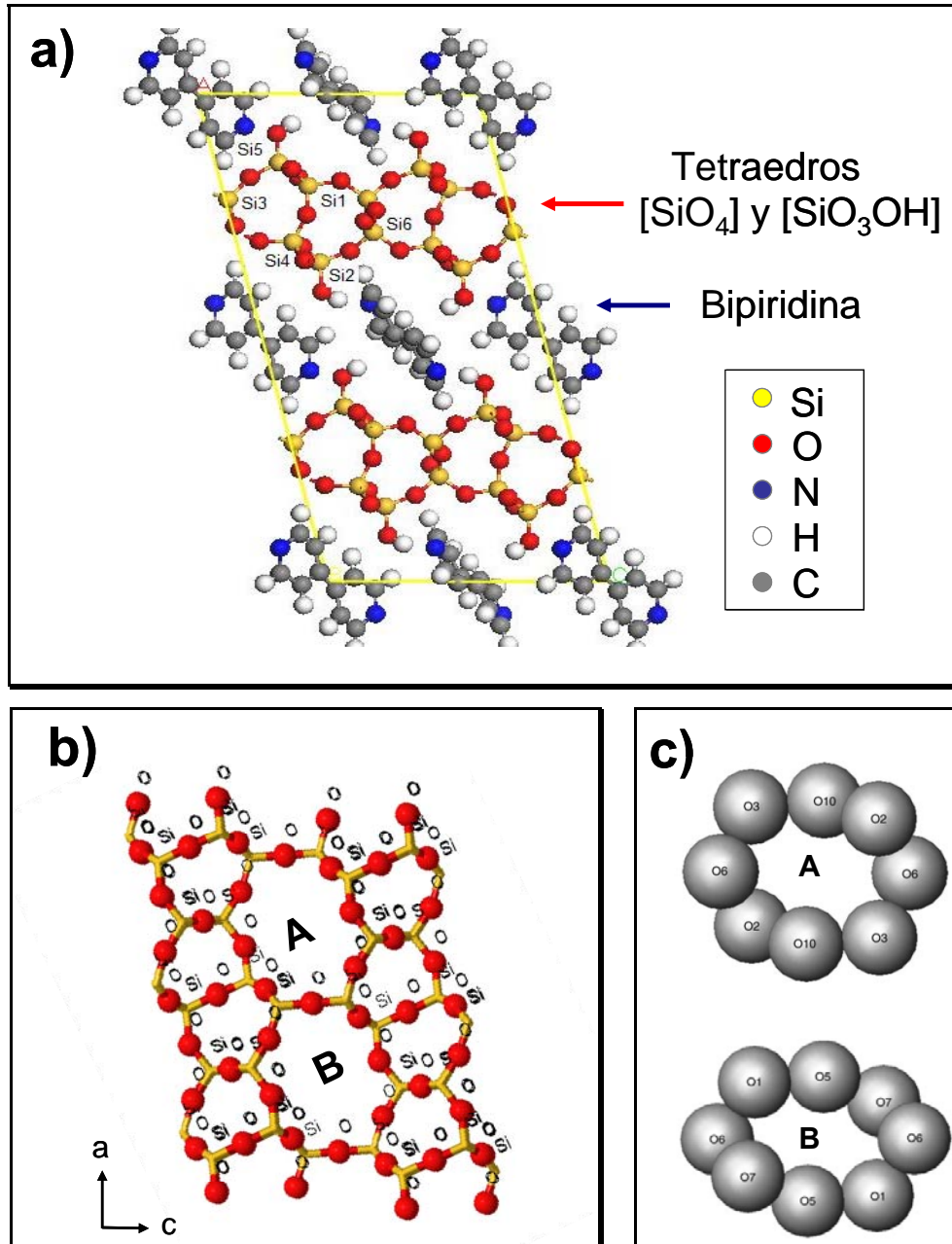


Figura 4. a) Estructura del precursor Nu-6(1) a través de la dirección [001], b) estructura de la zeolita Nu-6(2) a través de la dirección [010] que presenta dos tipos de poros (A y B) (c) cuyas dimensiones se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 Distancias entre átomos de O de los canales de 8 miembros [Å] de la Figura 4b y c

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

A continuación se presentan algunos de los parámetros de la estructura:

- Grupo espacial: C12/m1
- Sistema: monoclinico
- Parámetros de celda:
 - $a = 14,1287 \text{ \AA}$, $b = 5,2535 \text{ \AA}$ y $c = 8,9277 \text{ \AA}$
 - $\alpha = 90,0^\circ$, $\beta = 105,37^\circ$ y $\gamma = 90,0^\circ$
 - Volumen = $638,96 \text{ \AA}^3$
- Densidad estructural: $18,8 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$
- Tamaño de los anillos (nº de átomos T, Si ó Al): 8, 6 y 5
- Sistema de canales: 2 dimensiones
- Unidades de construcción secundarias: 5-1
- Unidades de construcción primarias: cas (12 átomos T) y bik (13 átomos T)



cas



bik

Mediante un paso de hinchamiento a través del tratamiento del precursor Nu-6(1) con cationes surfactantes, como, por ejemplo, el cetiltrimetilamonio (CTA^+) o el deciltrimetilamonio (DTA^+), y posterior tratamiento con ultrasonidos se obtiene la denominada zeolita deslaminada ITQ-18 [17, 50]. A partir de la zeolita Nu-6(2) y su precursor laminar se pueden preparar un gran número de catalizadores de hidrocarburos por intercambio iónico o impregnación por cationes [60]. Estos catalizadores pueden emplearse en diferentes procesos como el desparafinado, el desproporcionado y la isomerización catalítica de alcanos y alquilbencenos. La Nu-6(2) en particular muestra una gran actividad

catalítica en la isomerización de xilenos [60, 61] y se ha estudiado como alternativa al HCl en la producción de poliuretanos [62] y en la ciclodeshidratación en fase líquida del monosacárido xilosa a furfural [51]. Este trabajo se basa en su aplicación en la preparación de membranas híbridas para la separación de gases debido a su tamaño de poro pequeño y su hábito de crecimiento laminar [63].

Los procesos de hinchamiento y deslaminación de los precursores laminares normalmente se llevan a cabo en exceso de cationes de surfactante y a altos valores de pH y temperatura, que no sólo son responsables de la irreversibilidad del hinchamiento sino también de la disolución de cantidades significativas de precursor zeolítico y la posible formación del subproducto MCM-41 [19]. Como consecuencia se obtiene un bajo rendimiento de todo el proceso de deslaminación en términos de sólido recolectado y quizás de área superficial conseguida. En este trabajo de investigación, se ha realizado un estudio de las condiciones de intercambio iónico de la zeolita Nu-6(1). Para ello se ha seguido la desorción de las moléculas 4,4'-bipiridina mediante espectroscopía de UV en el proceso de intercambio con iones Na^+ y CTA^+ a diferentes condiciones de pH y temperatura. Además se han identificado las condiciones de obtención de Nu-6(2) de alta área superficial, denominada Nu-6(2) exfoliada, sin que se produzca el hinchamiento.

2.1.2 TITANOSILICATOS LAMINARES, JDF-L1

Otro material laminar con el que se trabajó en la preparación de membranas, y que se ha mencionado anteriormente, es el titanosilicato JDF-L1 que una vez deslaminado se denomina UZAR-S1.

A diferencia de las zeolitas los titanosilicatos son estructuras OPT (octaédrica-pentaédrica-tetraédrica) constituidas por tetraedros $[\text{SiO}_4]$ y octaedros $[\text{TiO}_6]$ y en algunas ocasiones de pirámides de base cuadrada $[\text{TiO}_5]$. Los titanosilicatos laminares como el JDF-L1 se caracterizan por tener enlaces débiles entre las láminas. Los cationes que se encuentran entre estas láminas pueden ser sustituidos por otros cationes de mayor tamaño en reacciones de intercambio iónico. Esto produce un material con un espacio interlaminar mayor (proceso de hinchamiento) que tras ser sometido a un proceso de extracción da lugar a un material de mayor área superficial denominado UZAR-S1 [20].

El JDF-L1 es un material laminar que tiene la fórmula ideal $\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y una estructura tetragonal no-centrosimétrica ($\text{P4}_2\text{1}_2$). En esta estructura, los iones de Ti (IV) aparecen en quinto grado de coordinación en forma de pirámides de base cuadrada TiO_5

donde cada uno de los vértices está unido a tetraedros SiO_4 formando láminas continuas $[\text{TiO} \cdot \text{O}_4(\text{SiO}_3)_4]$ [21]. Existen también, ocluidas entre las láminas, moléculas de agua y cationes sodio que compensan la carga negativa de la estructura y que pueden ser reemplazados por alquilaminas en estado protonado [21] causando una expansión del espacio interlaminar; en el caso de la nonilamina de 10,70 a 29,70 Å. Esta expansión, al igual que ocurre en otros precursores zeolíticos, se denomina hinchamiento y es el paso previo al proceso de deslaminación. Al igual que sucede con los precursores zeolíticos laminares, el JDF-L1 también puede ser pilareado [64].

En la Figura 5a se muestra una vista perpendicular de las capas de JDF-L1 a lo largo de la dirección [001]. En ella se observa una apertura asociada a los iones Na^+ que tiene un índice de coordinación de seis con cuatro oxígenos de la estructura y dos moléculas de agua. En la Figura 5b se observa la estructura laminar del JDF-L1 a lo largo de las direcciones [100] o [010], el espacio entre capa y capa está ocupado por cationes de Na^+ y moléculas de agua. Los anillos condensados de cinco miembros consisten en cuatro unidades de SiO_4 y una de TiO_5 . La apertura es lo suficientemente grande como para permitir la difusión, a lo largo de los planos, de moléculas pequeñas.

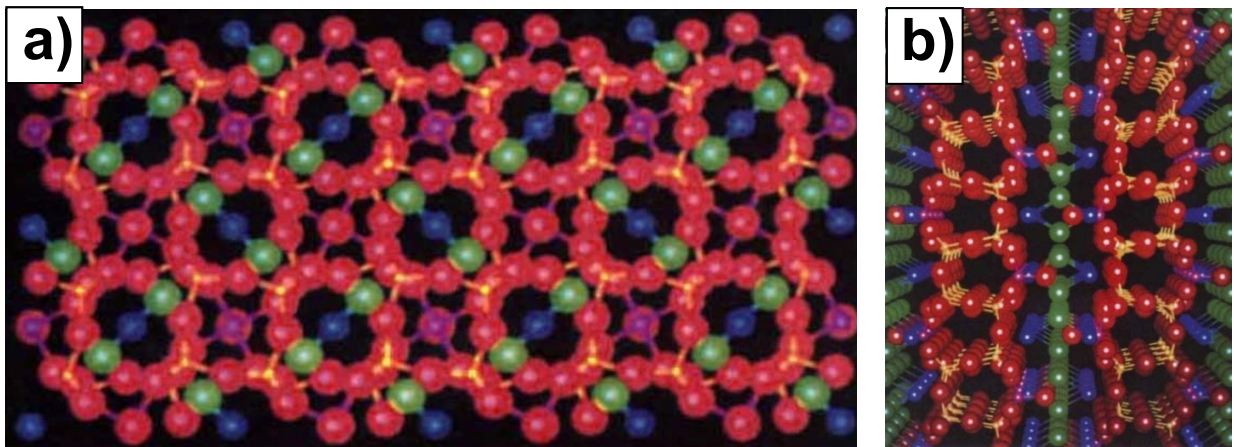


Figura 5. (a) Vista perpendicular de las capas de JDF-L1 a lo largo de la dirección [001] y (b) vista en perspectiva a lo largo de las direcciones [100] o [010] [21]. Si: amarillo, Ti: violeta, Na: azul, O estructura: rojo y O agua: verde.

La activación del material hinchado consiste en eliminar el surfactante. Esta eliminación puede hacerse mediante calcinación, que en este tipo de materiales puede afectar a su estabilidad haciendo que las láminas colapsen, por lo que resultan más adecuados procedimientos de extracción química. El JDF-L1 una vez deslaminado recibe el nombre de UZAR-S1 [20].

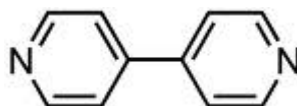
2.2 EXPERIMENTAL

2.2.1 PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES POROSOS

2.2.1.1 Preparación del precursor zeolítico laminar Nu-6(1)

Los geles de síntesis de los diferentes precursores zeolíticos laminares Nu-6(1) se prepararon según el procedimiento descrito por Whittam [60]. Los reactivos empleados fueron los siguientes:

- Silicato de sodio (*Sigma-Aldrich*, purum, $\geq 10\%$ como NaOH, $\geq 27\%$ como SiO₂) como fuente de sílice.
- Sulfato de aluminio (*Sigma-Aldrich*, 98%) como fuente de aluminio.
- 4,4'-bipiridina (*Fluka*, purum, $\geq 99.0\%$) como agente estructurante cuya fórmula molecular es C₁₀H₈N₂.



- Etanol (*Scharlau*, min 99,8 %) para favorecer la disolución del agente estructurante.
- Ácido sulfúrico (*Scharlau*, 98%) para la disolución del sulfato de aluminio.

El gel de síntesis con una relación molar Si/Al de 45, relación más común encontrada en la literatura [17, 41, 50], tiene la siguiente composición molar:



Las cantidades de reactivo de las diferentes síntesis se calcularon teniendo en cuenta el volumen disponible del recipiente en el que se llevaron a cabo. Se disuelven 0,910 g de 4,4'-bipiridina en 5,04 g de etanol para dar la solución A, se diluyen 10,029 g de silicato de sodio en 5,965 g de H₂O para dar la solución B y se disuelven 0,310 g de sulfato de aluminio y 0,758 g de ácido sulfúrico en 12,111 g de H₂O para dar la solución C.

A continuación la solución B se añade con agitación sobre la A seguida por la C. El gel de mezcla obtenido (pH inicial en torno a 3) se deja con agitación durante 6 horas a temperatura ambiente (pH en torno a 11). Se introduce en un autoclave de 40 cm³, como el de

la Figura 6, y éste en la estufa a temperaturas comprendidas entre 120 y 155 °C con rotación de 60 rpm durante diferentes tiempos de síntesis.

Los autoclaves son recipientes constituidos por una parte de teflón en la que se introduce el gel de síntesis y otra parte de acero inoxidable encargada de contener y proteger a la primera frente a la presión del gel a la temperatura de síntesis y sellarla de forma que no se produzcan fugas. En el esquema de la Figura 6a se identifican las partes de que consta el conjunto: un recipiente cilíndrico de teflón con su correspondiente tapa también de teflón, un recipiente cilíndrico de acero inoxidable roscado en la parte superior destinado a contener el elemento anterior, la rosca que permite el sellado del autoclave, un disco metálico de ruptura (de 70 µm de espesor), dos piezas que contienen un muelle en su interior que permite soportar al sistema una sobrepresión máxima de 120 bar y un disco en la base que permite extraer con facilidad las piezas de teflón una vez está frío. Estos elementos aparecen en la fotografía de la Figura 6b.

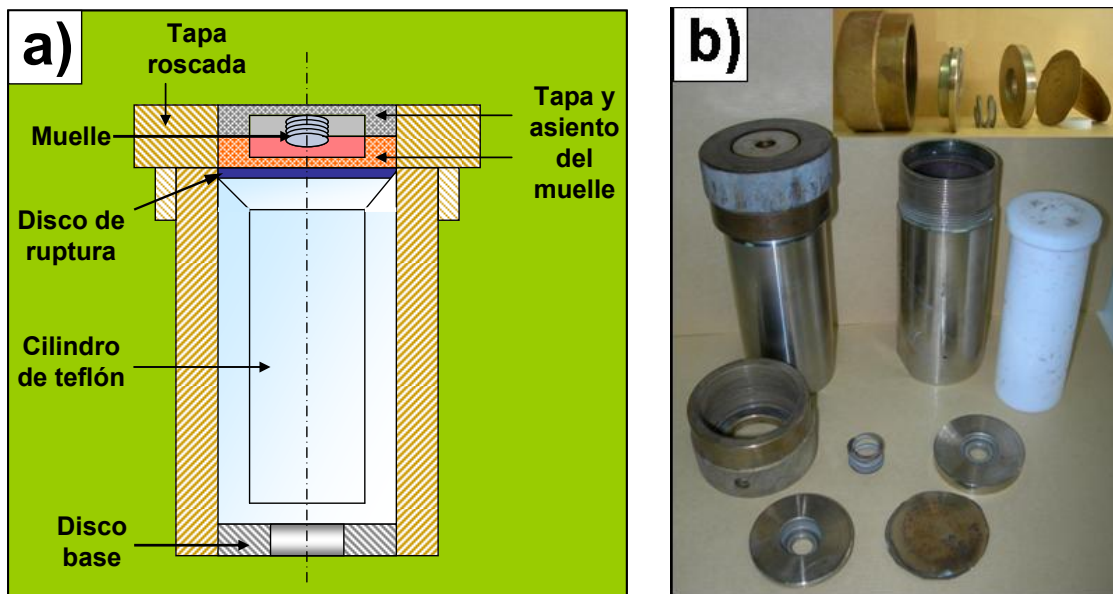


Figura 6. Autoclave utilizado para la síntesis hidrotermal: (a) esquema de su sección transversal; (b) fotografía de de los autoclaves.

Para la síntesis del precursor se emplearon tres estufas diferentes, dos de ellas con rotación y una tercera estática (E). Las estufas con rotación se diferencian en la posición en que el autoclave gira: sobre el eje longitudinal, RL (Figura 7a), o sobre el eje trasversal, RT (Figura 7b).

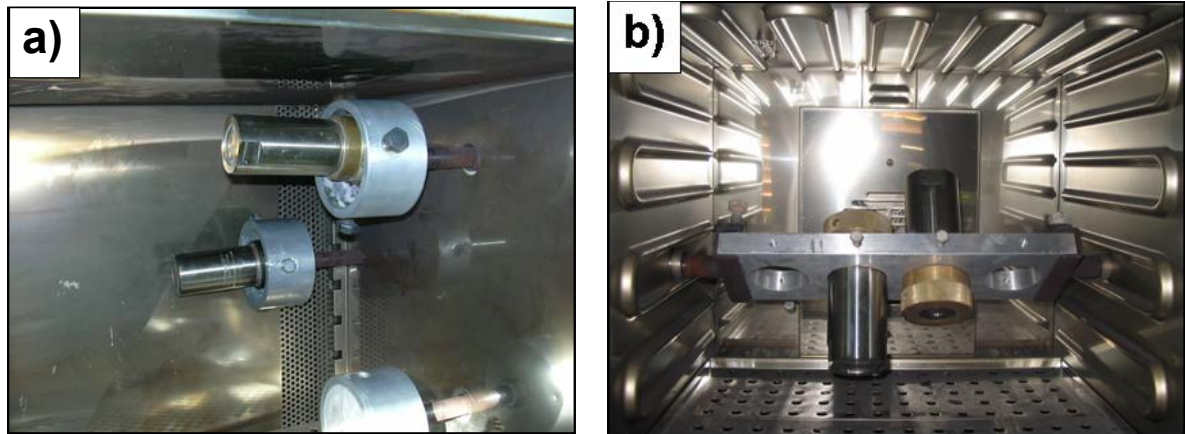


Figura 7. Estufas de síntesis de materiales nanoestructurados: a) estufa longitudinal y b) estufa transversal.

Por último y tras el periodo de reacción bajo condiciones hidrotermales, se enfría el autoclave, se filtra la solución resultante y se lava el sólido con abundante agua desionizada hasta un pH próximo a 9. El sólido obtenido se seca a 100 °C durante al menos 12 horas para proceder a su caracterización y obtener de este modo la zeolita Nu-6(1) o se almacena como torta húmeda para destinarlo a la obtención de Nu-6(2) exfoliada (Nu-6(2) de alta superficie externa). En la Tabla 2 se recogen todas las síntesis hidrotermales realizadas denominadas PZ (*Precursor Zeolítico*) seguidas de un código numérico para su identificación. Las síntesis se realizaron a diferentes temperaturas, tiempos y relaciones molares Si/Al en el gel de síntesis para estudiar el efecto de estos parámetros en el resultado de la cristalización. También se modificó la relación $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ y se realizaron siembras de cristales de Nu-6(1) en el hidrogel para ver su influencia en el tamaño final de los cristales obtenidos.

Tabla 2. Síntesis hidrotermales llevadas a cabo para la obtención de precursor zeolítico (PZ) Nu-6(1).
(*) Relación Si/Al en el gel de síntesis

Muestra	Si/Al *	H ₂ O/SiO ₂ *	T ^a síntesis [°C]	Rotación [rpm]	Estufa	Tiempo [días]
PZ01	44,5	33	135	0	E	2
PZ02	45,5	33	135	0	E	3
PZ03	43,0	33	135	0	E	4
PZ04	47,5	33	135	0	E	5
PZ05	46,5	33	150	0	E	3
PZ06	44,5	33	150	0	E	4
PZ07	44,5	33	150	0	E	5
PZ08	43,5	33	135	60	RL	1
PZ09	43,5	33	135	60	RL	2
PZ10	44,5	33	135	60	RL	3
PZ11	44,5	33	135	60	RL	4
PZ12	44,5	33	135	60	RL	5
PZ13	44,5	33	135	60	RL	6
PZ14	44,5	33	155	60	RL	2
PZ15	44,0	33	155	60	RL	3
PZ16	45,0	33	120	60	RL	4
PZ17	43,5	33	120	60	RT	3
PZ18	44,5	33	120	60	RT	4
PZ19*	44,0	33	120	60	RT	3
PZ20	43,0	45	120	60	RT	4
PZ21	44,0	60	120	60	RT	4
PZ22	44,5	74	120	60	RT	4
PZ23	43,0	111	120	60	RT	4
PZ24	41,5	300	120	60	RT	3
PZ25**	43,5	149	120	60	RT	1
PZ26**	45,0	295	120	60	RT	1
PZ27	63	79	120	60	RT	4
PZ28	29	33	125	60	RT	2
PZ29	29	33	125	60	RT	2
PZ30	45	33	120	60	RT	4
PZ31	97	33	120	60	RT	4
PZ32	103	33	120	60	RT	4
PZ33	141	33	120	60	RT	4
PZ34	∞	33	120	60	RT	3
PZ35	∞	41	120	60	RT	4
PZ36	∞	33	120	60	RT	3

(*) Relaciones molares.

(**) Síntesis realizadas con siembra de cristales de Nu-6(1).

2.2.1.2 Obtención de Nu-6(2)

La zeolita Nu-6(2) se obtiene por calcinación del precursor zeolítico laminar Nu-6(1) a 580 °C con una rampa de calentamiento de 1 °C/min y manteniendo esta temperatura de 2 a 4 horas. Las láminas del precursor zeolítico laminar se aproximan hasta formar puentes O-T-O.

2.2.1.3 Estudio de las condiciones de intercambio de la Nu-6(1)

En principio, para llevar a cabo la deslaminación del precursor zeolítico Nu-6(1) es necesario un paso previo de hinchamiento mediante el intercambio de las moléculas de agente estructurante que se encuentran alojadas entre sus láminas por aminas cuaternarias de cadena larga.

Intercambio con Na⁺

Previo al estudio del intercambio con cationes orgánicos se realizó un estudio del intercambio de las moléculas de agente estructurante 4,4'-bipiridina, alojadas entre las láminas de Nu-6(1), por cationes Na⁺ obtenidos a partir de disoluciones de NaOH. El intercambio se realizó dispersando un gramo de precursor zeolítico en 100 mL de disolución de sosa, con agitación. El pH inicial resultante estaba en torno a 13. Se realizaron pruebas a pH menores añadiendo, la cantidad necesaria de HCl 6N, y diferentes temperaturas. La Tabla 3 recoge las condiciones en que se llevaron a cabo los diferentes experimentos de intercambio con Na⁺. La cantidad de bipiridina extraída se determinó mediante espectrometría de UV empleando un espectrofotómetro *Jasco V-670* a una longitud de onda fijada en 240 nm, longitud de onda en la que la bipiridina presenta el máximo de absorbancia.

Tabla 3. Experimentos de intercambio de Nu-6(1) (sintetizada en las mismas condiciones de PZ17) con Na⁺

Muestra	Si/Al	NaOH/ Nu-6(1) [g/g]	H ₂ O/ Nu-6(1) [g/g]	pH	Temp. [°C]	Tiempo [h]
Na-Nu-6I	45	5,0	100	10,5-12,9	17	213
Na-Nu-6II	45	3,0	100	11,1-13,2	25	232
Na-Nu-6III	45	5,0	100	12,9	21-40	165

Intercambio con cationes voluminosos CTA⁺

Se estudió el comportamiento de intercambio de las moléculas protonadas de 4,4'-bipiridina de varios precursores Nu-6(1) con relaciones Si/Al de 45, 77 y 352. Los cationes empleados para el intercambio en este caso fueron de cadena larga: CTA⁺ (cetiltrimetilamonio), 2,186 nm [65], obtenidos a partir de su sal bromuro (CTABr, *Sigma-Aldrich*, 95 %) tal y como se indica en los trabajos de Corma y cols. [17] y Zubowa y cols. [50] (ver Figura 8).

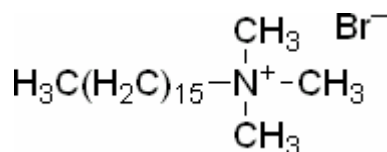
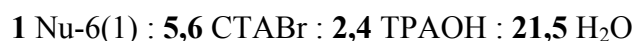


Figura 8. Molécula CTABr.

Las pasos establecidos en la bibliografía, no sólo para el hinchamiento de la Nu-6(1) sino también para el de otros precursores zeolíticos como la PREFER [66] o la MCM-22P [45], son en primer lugar la dispersión del precursor en una disolución de CTABr en H₂O al 29 % y una disolución de TPAOH al 40 % con las siguientes proporciones en peso:



Se parte de TPAOH 1M en H₂O (*Sigma-Aldrich*) y se mantienen las mismas proporciones en peso que las citadas en bibliografía. La dispersión resultante con un pH en torno a 13 permanece a 80 °C con reflujo durante 16 horas y vigorosa agitación. Además de las condiciones descritas anteriormente se realizaron intercambios con CTABr con otras condiciones menos severas de pH y temperatura: Se realizaron pruebas a temperatura ambiente siguiendo las pautas de la deslaminación del precursor zeolítico MCM-22P de Maheshwari y cols. [19], y se estudió la influencia de la relación Si/Al de la Nu-6(1) ya que Frontera y cols. observaron que una disminución de la cantidad de Al en la estructura de la MCM-22P favorecía la separación de las láminas en el proceso de obtención de la zeolita deslaminada ITQ-2 [67]. La Tabla 4 recoge las condiciones de los experimentos de intercambio realizados.

Tabla 4. Condiciones de intercambio de Nu-6(1) con CTA⁺

Muestra	Si/Al	Nu-6(1) PZ	MBr/ Nu-6(1) [g/g]	H ₂ O/ Nu-6(1) [g/g]	pH	T ^a [°C]	Tiempo [h]
CTA_Corma	45	PZ18	5,6	21,5	13	80	16
CTA-Nu-6I	45	PZ17	3,0	100	12,9	25-80	220
CTA-Nu-6II	45	PZ17	0,5	100	12,0	RT	16
CTA-Nu-6III	45	PZ17	3,0	100	8,6	80	26
CTA-Nu-6IV	77	PZ33	3,0	100	9,0	80	26
CTA-Nu-6V	352	PZ34	3,8	200	9,0	80	26

2.2.1.4 Obtención de Nu-6(2) exfoliada

Tras el proceso de intercambio de la Nu-6(1) con cationes de cadena larga y un tratamiento posterior en ultrasonidos Corma y cols. [17] obtienen un material denominado ITQ-18 que tras ser calcinado presenta áreas BET mucho mayores a las de la zeolita Nu-6(2). La razón principal de este aumento es la obtención de las láminas individuales libres de agente estructurante tal y como se ha explicado anteriormente. Las muestras sometidas a los procesos de intercambio con cationes CTA⁺ se sometieron a un baño de ultrasonidos de una potencia de 60W durante 20 minutos. El material obtenido fue calcinado en las mismas condiciones en que se obtiene la Nu-6(2) a partir de Nu-6(1), es decir, a 580 °C con una rampa de calentamiento de 1 °C/min y manteniendo a la temperatura máxima al menos 2 horas. En esta tesis este material recibe el nombre de zeolita Nu-6(2) exfoliada en lugar de ITQ-18 (sólido obtenido por Corma y cols. [17]) ya que ambos materiales presentan diferencias tal y como se demostrará en el apartado de resultados.

2.2.1.5 Obtención de UZAR-S1

El UZAR-S1 es el material deslaminado que se obtiene a partir del titanosilicato laminar JDF-L1 [20]. El método de síntesis hidrotérmal de éste está basado en el descrito en la bibliografía por Lin y cols. [23], modificado después por un proceso de siembra para reducir el tiempo de síntesis y el tamaño de los cristales en más de un orden de magnitud [22]. Los reactivos utilizados son: una disolución de silicato de sodio (27% en peso SiO₂, 8% en

peso Na_2O , 65% en peso H_2O , Merck), una disolución de TiCl_3 (20% en peso TiCl_3 en 3% en peso HCl , Alfa-Aesar), hidróxido de sodio (lentejas, Scharlau) y agua destilada.

En primer lugar se prepara una disolución alcalina con 10,05 g de disolución de silicato de sodio, 6,54 g de agua destilada y 1,42 g de NaOH . Una vez disuelto el NaOH se añaden 6,75 mL de disolución de TiCl_3 . Se forma un gel de color violeta que se agita intensamente a temperatura ambiente durante 10 minutos, transcurridos los cuales se añade la siembra de 0,078 g de JDF-L1 obtenido en una síntesis sin siembra y molido en un mortero de ágata. Se continúa con la agitación pero con menos intensidad a medida que el gel se vuelve más fluido. Tras 1 hora de agitación, se mide el pH de una disolución acuosa al 1% en peso del gel, con un valor recomendado de 10,5. Se desgasifica el gel durante 4 minutos en un baño de ultrasonidos (*Ultrasons P Selecta Franke en 631 ¼*). Se introduce el gel en un autoclave y se coloca en la estufa en estático a 230 °C. Tras 24 horas el autoclave se saca de la estufa y se enfría sumergiéndolo en agua fría durante 15 minutos. A continuación el sólido obtenido se lava tres veces con aproximadamente 150 mL de agua destilada mediante filtración con un Büchner y un Kitasato, utilizando dos filtros de papel de 2-4 μm de poro. El sólido lavado se deja secar a 100 °C durante 10 horas.

Como paso previo al hinchamiento se protona parcialmente el JDF-L1 con ácido acético. Por una parte se prepara una disolución de nonilamina en agua, para lo que se calientan en primer lugar 165 mL de agua destilada a 60 °C y, una vez alcanzada esta temperatura se añaden 5,42 g de nonilamina (> 97%, *Fluka*). Esta disolución se calienta durante 50 minutos a 60 °C con agitación suave para evitar la formación de espuma.

Por otra parte, mientras se calienta la disolución de nonilamina, se prepara una disolución de protonación con 82,5 mL de agua destilada y 0,379 g de ácido acético (>99,5%, *Panreac*), a la cual se le añaden 0,66 g de JDF-L1. Se agita durante 9 minutos a temperatura ambiente y se mide el pH de la disolución, que resulta de alrededor de 4,1.

A continuación la disolución de nonilamina se añade a la dispersión de acético y JDF-L1, alcanzando el pH de la mezcla el valor de 9,9. Se deja reaccionar con agitación y reflujo a 60 °C durante 12 horas.

Tras ese tiempo la dispersión, cuyo pH alcanza un valor en torno a 10, se centrifuga a 10000 rpm durante 15 minutos. Se recoge con acetona el sólido obtenido tras esta centrifugación, mientras que el líquido sobrenadante se mezcla con acetona en proporción 1:1 para desestabilizarlo. Se centrifuga de nuevo esta disolución durante 15 minutos a 10000 rpm y se recogió el sólido con acetona, desechando la fase líquida. Todo el sólido recogido se dispersó en un baño de ultrasonidos y se seca a 70 °C durante 3 horas.

La extracción es la etapa en la cual se elimina la nonilamina que ha quedado atrapada entre las láminas del sólido tras el hinchamiento y se lleva a cabo con HCl 0,1N (se comprobó que empleando HCl concentrado se disolvía parte del titanio). Para ello se toman 1 g de sólido hinchado, 2,464 g de HCl (37%, *Scharlau*) y 125 mL de etanol (min. 99,8%, *Scharlau*) (o proporciones equivalentes según la cantidad de sólido obtenido en el hinchamiento) y se dejan reaccionar durante 8 horas a 55 °C con reflujo y agitación.

Pasado el tiempo de reacción, se centrifuga la dispersión a 9500 rpm durante 10 minutos. Se desecha la fase líquida y el sólido se lava centrifugándolo de nuevo a 9500 rpm y 10 minutos, con agua destilada. Este proceso de lavado se repite cinco veces, recogiendo a continuación el sólido con agua destilada y secándolo a 100 °C durante 12 horas.

2.2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Todas las muestras preparadas se caracterizaron por difracción de rayos X y análisis termogravimétrico. Algunas de ellas también fueron caracterizadas por adsorción-desorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, análisis elemental por fluorescencia de rayos X, espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier, resonancia magnética nuclear y análisis químico elemental.

2.2.2.1 Difracción de rayos X (XRD, “X-Ray Diffraction”)

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X colimado sobre una muestra con diferentes ángulos 2θ para establecer la fase o fases cristalinas presentes. En función del espectro de difracción producido y por comparación con espectros simulados se determina el tipo de cristalinidad obtenida.

A partir de la ley de Bragg (Ecuación 1) se puede determinar la distancia entre los planos de la red cristalina que generan la difracción (d), siendo n un número entero, λ la longitud de onda de los rayos X y θ el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ecuación 1}$$

Las medidas de difracción de rayos X se realizaron a temperatura ambiente usando un difractómetro modelo *D-Max Rigaku* provisto de un ánodo rotante de Cu y un monocromador de grafito para seleccionar la radiación $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ del ánodo de cobre ($\lambda = 1,5414 \text{ \AA}$). Las

condiciones de operación del equipo son 40 kV y 20 mA con ángulos de barrido 2θ de $2,5^\circ$ a 40° a una velocidad de $0,03^\circ$ /s. Este difractor pertenece al Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por fluorescencia de la Universidad de Zaragoza.

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

Los patrones para la difracción de rayos X se obtuvieron mediante el programa "Powder Cell" [68] utilizando los datos cristalográficos que aparecen en la página web de la *International Zeolite Association (IZA)* [69] para las Nu-6(1) y Nu-6(2) y los datos proporcionados por Roberts y cols. [21] para el JDF-L1.

2.2.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA, "Thermogravimetric Analysis")

Mediante el análisis termogravimétrico se registran los cambios de peso de una sustancia producidos como consecuencia del incremento de temperatura.

Las medidas se realizaron con un equipo *TGA/SDTA 851e SF/1100 °C* de marca "Mettler Toledo" que posee una precisión de $\pm 0,25$ °C, una reproducibilidad de $\pm 0,15$ °C y una sensibilidad de 1 μg . Los crisoles utilizados son de alúmina de una capacidad de 70 μL . Todas las medidas se realizaron hasta 580 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y un caudal de aire de 40 mL(STP)/min.

2.2.2.3 Espectroscopía FTIR

En la espectroscopía infrarroja la muestra es irradiada por un haz de radiación electromagnética infrarroja. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de la molécula tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio de amplitud de la vibración molecular.

Se realizaron análisis de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier mediante reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) para determinar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional en muestras de Nu-6(1) y Nu-6(2). El equipo empleado fue un espectrómetro *Bruker Vertex 70* con detector *DTGS* y accesorio *Golden Gate*, con un intervalo de número de onda de 600 a 4000 cm^{-1} y a una resolución de 2 cm^{-1} .

2.2.2.4 Medidas de adsorción-desorción de nitrógeno

La técnica de adsorción-desorción de nitrógeno permite determinar diferentes propiedades texturales de materiales porosos como el área específica del sólido y el tamaño y distribución de los poros y se emplea para muestras que presentan micro (< 2 nm) y meso poros (2-50 nm). Los análisis de adsorción-desorción de nitrógeno se llevaron a cabo en un equipo *Micromeritics Tristar 3000* a 77,4 K. Todas las muestras se sometieron a una etapa previa de desgasificación durante 8 horas a 250 °C y vacío para eliminar cualquier impureza que pudiesen tener adsorbida. El área superficial específica se calcula mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) [70]. Este método se basa en dos premisas: la superficie del adsorbente es uniforme y no porosa y las moléculas de gas se adsorben sobre capas sucesivas cuando la presión relativa, p/p_0 , tiende al valor de 1, sin considerar las interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato, por lo que se aplica a presiones relativas muy bajas. Dado que en los materiales microporosos preparados en esta tesis la primera premisa no se cumple, los resultados obtenidos sólo se emplean como criterio de comparación [65]. La ecuación BET corresponde a la Ecuación 2:

$$\frac{p}{\eta(p_0 - p)} = \frac{1}{\eta_m c} + \frac{(c-1)p}{\eta_m c p_0} \quad \text{Ecuación 2}$$

donde η es el número total de moles adsorbidos a la presión p , η_m es el número de moles adsorbidos en una monocapa completa, p_0 es la presión de saturación del adsorbato y c es una constante relacionada exponencialmente con el calor de adsorción y condensación del adsorbato. El número de moles de gas necesario para completar la monocapa, η_m , se obtiene a partir de la pendiente y la ordenada en el origen que se obtiene al representar gráficamente los datos de adsorción experimentales $p/\eta(p_0-p)$ frente a p/p_0 . Una vez conocido este valor se puede calcular la superficie específica S_{BET} , expresada en m^2/g , a través de la Ecuación 3:

$$S_{BET} = \eta_m \cdot N_A \cdot a_m \quad \text{Ecuación 3}$$

donde N_A es el número de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol) y a_m el área ocupada por una molécula de N_2 ($16,4 \text{ \AA}^2$).

También se utilizó el método *t-plot* de Lippens y cols. [71] para evaluar la microporosidad de estos materiales. Éste método consiste en representar el volumen de

nitrógeno adsorbido frente al espesor estadístico de una capa adsorbida (t) en una superficie no porosa a una determinada presión relativa. El valor de t se obtiene a partir de la ecuación de Harkins y Jura [72] (Ecuación 4) con los datos de presión relativa:

$$t(\text{Å}) = \left(\frac{13,99}{0,034 - \log(p - p_0)} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación 4}$$

El método *t-plot* es apropiado para materiales que presentan microporosidad y mesoporosidad de forma simultánea como en el caso de los materiales deslaminados. Para materiales no porosos los puntos experimentales deberían caer en una línea recta y pasar por el origen mientras que para materiales porosos como los aquí tratados esto no sucede. Para la mayoría de los materiales la curva se considera lineal entre $t = 3,5$ y 6 Å . La pendiente de esta línea (V/t) es proporcional al área superficial debida a la suma de los mesoporos más el área externa de la partícula, $S = 15,47 \cdot (V/t)$. Para un material poroso la intersección de la recta con el eje da la contribución del volumen de microporos mientras que la desviación de la linealidad indica el llenado de los mesoporos.

2.2.2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM, “Scanning Electron Microscopy”)

Un microscopio electrónico de barrido es aquel que utiliza un haz de electrones para formar una imagen. Este haz barre la superficie de la muestra a observar y produce electrones retrodispersados y secundarios que proporcionan información morfológica y topográfica de la misma.

El equipo empleado fue un microscopio electrónico de barrido *JEOL JSM 6400* con un voltaje de aceleración de 20 KV y una resolución máxima de 3,5 nm (Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Zaragoza). La preparación de las muestras es relativamente fácil ya que sólo se requiere que éstas sean conductoras y consiste en la deposición de una fina capa de oro. El equipo utilizado para realizar este recubrimiento fue una unidad de evaporación en alto vacío “*MED 010*” marca *Balzers*. Esta técnica se utilizó para determinar el tamaño y la morfología de los cristales del precursor laminar Nu-6(1), de la zeolita Nu-6(2) obtenida por calcinación de Nu-6(1), antes y después de ser sometida al tratamiento de exfoliación, y de los cristales de UZAR-S1.

2.2.2.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM, “Transmission Electron Microscopy”)

Un microscopio electrónico de transmisión es aquel en el que un haz de electrones de alta energía (100-400 keV) es transmitido a través de una ultra fina capa de muestra interaccionando con esta. El haz transmitido se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica.

El microscopio empleado fue un *JEOL-2000 FXII* que opera a un voltaje de 200keV. Las muestras a analizar se dispersan en diclorometano antes de su deposición en una rejilla de Cu con recubrimiento de película de C.

Mediante esta técnica se obtuvieron imágenes y diagramas de difracción de electrones SAED (Selected Area Electron Diffraction) de algunas de las muestras de Nu-6(1) y Nu-6(2), antes y después del tratamiento de exfoliación.

En la técnica de difracción de electrones, éstos llegan a la muestra de forma paralela, por lo que los espaciados en la dirección del haz no aparecen. En los SAEDs correspondientes a monocristales el resto de espaciados se ven como puntos y su indexación depende de la altura de la cámara del microscopio y de la energía de los electrones tal y como recoge la Ecuación 5.

$$R \cdot d = \lambda \cdot L \quad \text{Ecuación 5}$$

donde R, λ y L son los siguientes parámetros conocidos:

- R es la distancia de un punto al centro del SAED.
- λ es la longitud de onda de los electrones y se obtiene a partir de la ecuación de Broglie modificada atendiendo a efectos relativistas (Ecuación 6). En esta ecuación aparecen la constante de Planck (h), la masa del electrón (m_0), la carga elemental (e), el potencial eléctrico al que opera el microscopio (U) y la constante de velocidad de la luz (c).

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{eU}{2m_0c^2}}} \quad \text{Ecuación 6}$$

- L es la altura de la cámara del microscopio.

Por lo tanto, a partir de la Ecuación 5 se puede obtener d , que representa la distancia entre los dos planos que producen difracción. d también se puede obtener a partir del análisis de difracción de rayos X, tal y como se veía en el apartado 2.2.2.1.

2.2.2.7 Fluorescencia de rayos X (XRF, “X-Ray Fluorescence”)

El análisis elemental mediante fluorescencia de Rayos X consiste en hacer incidir sobre una muestra una radiación X. Ésta a su vez genera una emisión secundaria o fluorescente de radiación X que es característica para cada elemento químico. Se empleó para la determinación de la relación Si/Al en algunas de las muestras de precursor Nu-6(1) preparadas. El equipo empleado fue un espectrómetro secuencial equipado con un tubo de rayos X, una ventana de Be y un ánodo de Rh del Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por fluorescencia de la Universidad de Zaragoza. Todas las muestras se midieron en atmósfera de He.

2.2.2.8 Resonancia magnética nuclear (NMR, “Nuclear Magnetic Resonance”)

La caracterización por NMR consiste en el desdoblamiento de niveles de energía de los núcleos como consecuencia de la absorción de energía generada por un campo magnético intenso. Se obtuvieron los espectros de resonancia magnética nuclear del silicio-29 y del aluminio-27 con un espectrómetro *Broker AV400 WB* que opera a una frecuencia de 79,49 MHz y posee una sonda de 4 mm (Servicio de R.M.N. de la Universidad Complutense de Madrid). El tiempo de contacto fue de 3,5 ms, una duración del impulso de 4 μ s, un desfase de 5 s y un velocidad de rotación de 10 kHz. Los patrones internos empleados fueron el ácido 3-trimetilsilil-1-propanosulfónico y el $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ acuoso.

Mediante esta técnica se estudiaron los distintos entornos químicos que presenta el silicio en los cristales de Nu-6(2) antes y después del proceso de exfoliación.

2.2.2.9 Análisis químico (ICP, “Inductively Coupled Plasma”)

Con el fin de conocer la cantidad de sodio en las muestras de Nu-6(1) intercambiadas con este catión se realizaron análisis mediante espectrometría de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (Inductively Coupled Plasma, ICP). Los análisis se llevaron a cabo en el Servicio Central de Análisis de la Universidad de Zaragoza con un equipo *Perkin Elmer ELAN 600*. Aproximadamente 20 mg de cada muestra se disolvieron en medio básico empleando una disolución de 5 mL de TPAOH 1M y 25 mL de H_2O . El proceso de digestión

se realizó en un autoclave de Teflón (igual al utilizado para la síntesis de los materiales porosos) a 200 °C durante al menos 24 horas.

2.3 RESULTADOS

En este apartado se presentan los resultados concernientes a la obtención y caracterización del precursor zeolítico laminar Nu-6(1), de la zeolita Nu-6(2), de la Nu-6(2) exfoliada y del UZAR-S1. Salvo la Nu-6(1), el resto de materiales se ha utilizado en la preparación de membranas híbridas.

2.3.1 SÍNTESIS DE Nu-6(1)

Se realizó un estudio de las condiciones de síntesis del precursor zeolítico Nu-6(1) en función del tiempo y de la temperatura en dos estufas rotatorias diferentes (RL y RT) y una estática (E) (ver apartado 2.2.1.1). Otros parámetros de síntesis también estudiados fueron el empleo de cristales de Nu-6(1) a modo de siembra y las relaciones Si/Al y H₂O/SiO₂ en el gel de síntesis. La cristalinidad de la zeolita Nu-6(1) se determinó mediante difracción de rayos X para todos los casos. Otras técnicas de caracterización empleadas fueron el análisis termogravimétrico, la microscopía electrónica de barrido, de transmisión y la resonancia magnética nuclear.

2.3.1.1 Síntesis hidrotermal en estático

Se probó a realizar la síntesis sin rotación (Tabla 5). Se probaron dos temperaturas diferentes, 135 y 150 °C y tiempos entre 2 y 5 días.

Tabla 5. Síntesis hidrotermales llevadas a cabo para la obtención de Nu-6(1) a 135 y 150 °C en estático.

Muestra	Si/Al	H ₂ O/SiO ₂	T ^a síntesis [°C]	Tiempo [días]
PZ01	44,5	33	135	2
PZ02	45,5	33	135	3
PZ03	43,0	33	135	4
PZ04	47,5	33	135	5
PZ05	46,5	33	150	3
PZ06	44,5	33	150	4
PZ07	44,5	33	150	5

En la Figura 9 aparecen los difractogramas de rayo X de los sólidos indicados en la Tabla 5. A 135 °C y tiempos de síntesis entre 2 y 5 días no se obtiene la fase zeolítica laminar Nu-6(1). El sólido PZ01 obtenido tras 2 días en estático a 135 °C es un sólido amorfo. A los 3 días de síntesis se obtiene el precursor PZ02 que sigue formado por material amorfo y también por fases cristalinas que podrían corresponder a $\text{Na}_{1,44}\text{Si}_{136}$ (pico a 10,5° marcado con un punto azul) y kaolinita $\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ (pico a 12,5° marcado también en azul). Tras 4 días de síntesis siguen apareciendo junto con material amorfo las fases cristalinas anteriores aunque en menor cantidad tal y como indica la menor intensidad de estos los picos. Este sólido, PZ03, también contiene un posible isomorfo de magadiita ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) tal y como demuestran los picos marcados en el difractograma con puntos naranjas. La última síntesis realizada en 5 días a esta temperatura de 135 °C, PZ04, produjo un sólido sin apenas material amorfo y, aunque sigue apareciendo magadiita, que también presenta picos correspondientes a la fase zeolítica Nu-6(1). Cabe decir que tanto la caolinita como la magadiita son materiales laminares densos (sin poros en las láminas). En la parte derecha de la Figura 9 se encuentran los difractogramas de los sólidos PZ05, PZ06 y PZ07, sintetizados a 150 °C durante 3, 4 y 5 días, respectivamente. En todos ellos es patente una gran cantidad de material amorfo que aumenta con el tiempo de síntesis. También aparece la fase magadiita en todas estas muestras, aunque los picos correspondientes aparecen marcados tan sólo en la PZ05. Es tan sólo a los 4 días de síntesis cuando se obtiene un sólido que presenta algunos de los picos de la Nu-6(1).

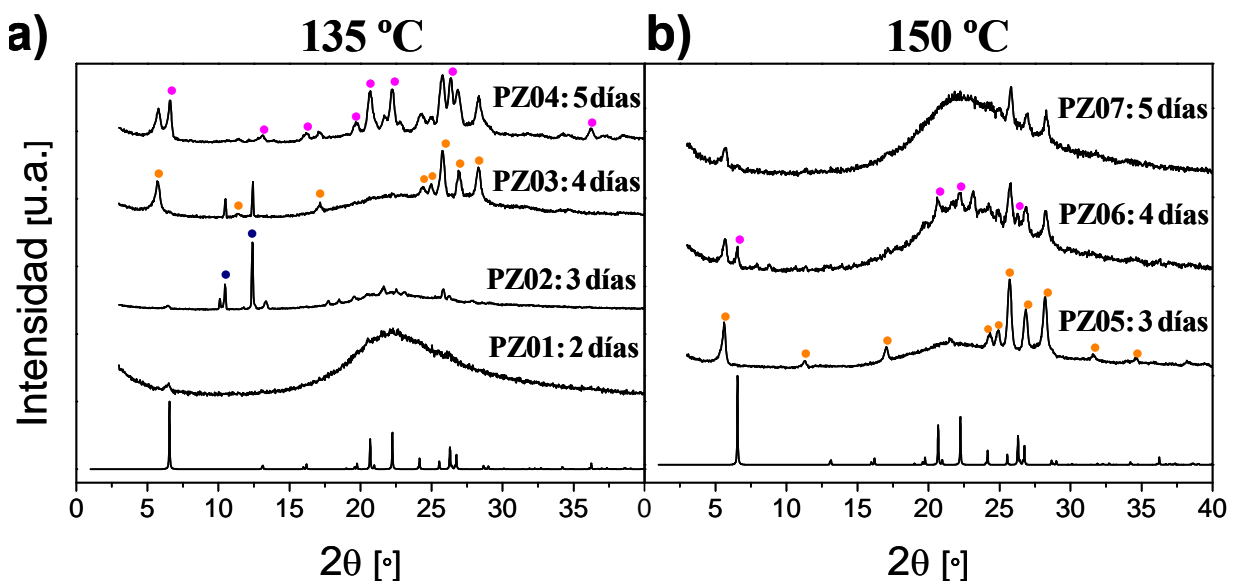


Figura 9. XRD de los materiales sintetizados en estático (Tabla 5): (a) 135 °C y (b) 150 °C. ● $\text{Na}_{1,44}\text{Si}_{136}$, ● posible isomorfo de magadiita ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) y ● Nu-6(1).

2.3.1.2 Síntesis hidrotermal a 135 °C con rotación longitudinal

En la Tabla 6 se recogen varias síntesis de precursor laminar a 135 °C, rotación de 60 rpm del autoclave sobre su eje longitudinal y tiempos entre 1 y 6 días.

Tabla 6. Síntesis hidrotermales llevadas a cabo para la obtención de Nu-6(1) a 135 °C y RL de 60 rpm

Muestra	Si/Al	H ₂ O/SiO ₂	Tiempo [días]
PZ08	43,5	33	1
PZ09	43,5	33	2
PZ10	44,5	33	3
PZ11	44,5	33	4
PZ12	44,5	33	5
PZ13	44,5	33	6

En la Figura 10 aparecen representados los difractogramas de rayos X normalizados de los sólidos PZ08, PZ10, PZ11 y PZ13 que corresponden con tiempos de síntesis de 1, 3, 4 y 5 días (Tabla 6). También se representa el difractograma patrón del precursor Nu-6(1) junto al eje de abscisas. En todos ellos aparecen los picos correspondientes a la fase Nu-6(1) a ángulos 2θ de 6,5°, 13,1°, 16,2°, 19,7°, 20,7°, 22,2°, 24,2°, 25,5°, 26,3°, 26,8°, 28,6°, 29,0° y 36,3°, si bien es cierto que a tan sólo 1 día todavía se aprecia la presencia de material amorfo. A partir de 3 días de síntesis el sólido es muy cristalino (la línea base es horizontal), sin embargo se observan dos pequeños hombros a ambos lados del pico que aparece a un ángulo de 22,2° correspondiente a la reflexión *hkl* (-411). Estas impurezas corresponden a una fase densa del cuarzo, la tridimita, y aparecen también en el sólido obtenido con 4 días aunque con menor intensidad. Al incrementar el tiempo de síntesis a 6 días tales señales desaparecen pero se obtiene una nueva fase, la zeolita Al/Nu-23 cuya fórmula es $\text{Na}_{2,39}\text{Al}_{3,85}\text{Si}_{32,15}\text{O}_{72} \cdot 1,47\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ y que ha sido determinada mediante la base de datos *JCPDS-International Center for Diffraction Data-2000*. Como se verá más adelante, las impurezas se intentaron eliminar variando algunas de las condiciones de síntesis como la temperatura o la rotación.

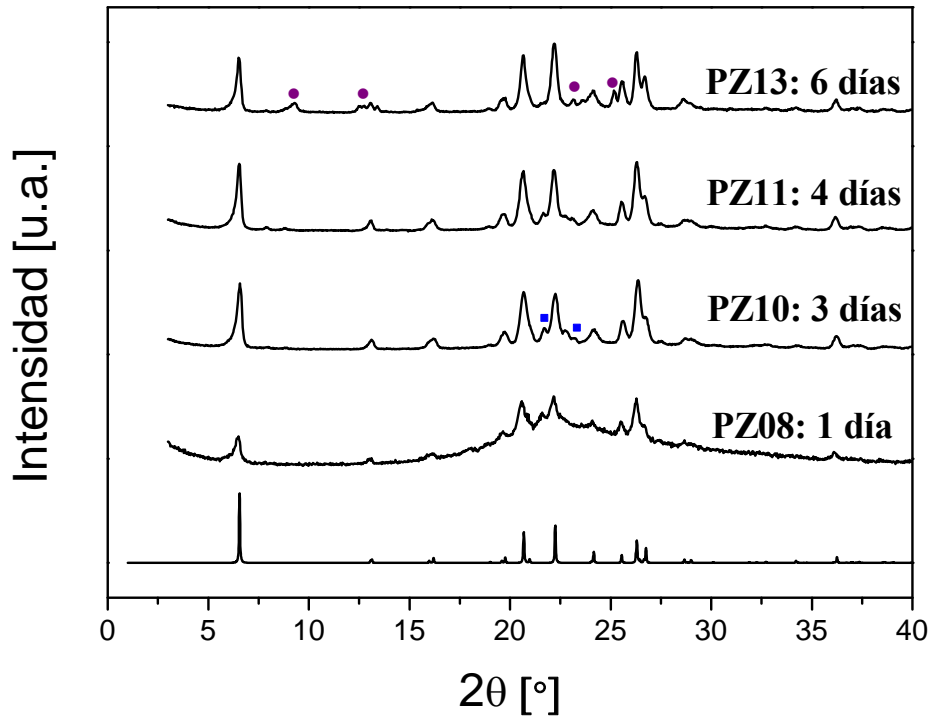


Figura 10. Difractogramas de rayos X de varias de las síntesis de Nu-6(1) descritas en la Tabla 6 (135 °C, 60 rpm). ■ Fase densa del cuarzo tridimite-SiO₂, ● Al/Nu-23.

De estos resultados se deduce que la agitación es un factor clave en la obtención de la fase zeolítica Nu-6(1) pura.

En las imágenes de SEM de la Figura 11 se muestran los cristales obtenidos a tiempos de síntesis de 1, 3 y 6 días. Efectivamente se observa que el sólido obtenido con 1 día de síntesis (PZ08) presenta cristales laminares correspondientes a la fase Nu-6(1) junto con material amorfo de morfología globular. Esa situación indica que la conversión de los precursores de la fase cristalina dista de ser completa. A partir de los 3 días (PZ10) los cristales han desarrollado un hábito de crecimiento laminar, apreciándose una importante aglomeración. A los 6 días de síntesis (PZ13) los cristales son muy parecidos a los obtenidos en la síntesis PZ10, aunque la difracción de rayos X revela la aparición de una nueva fase.

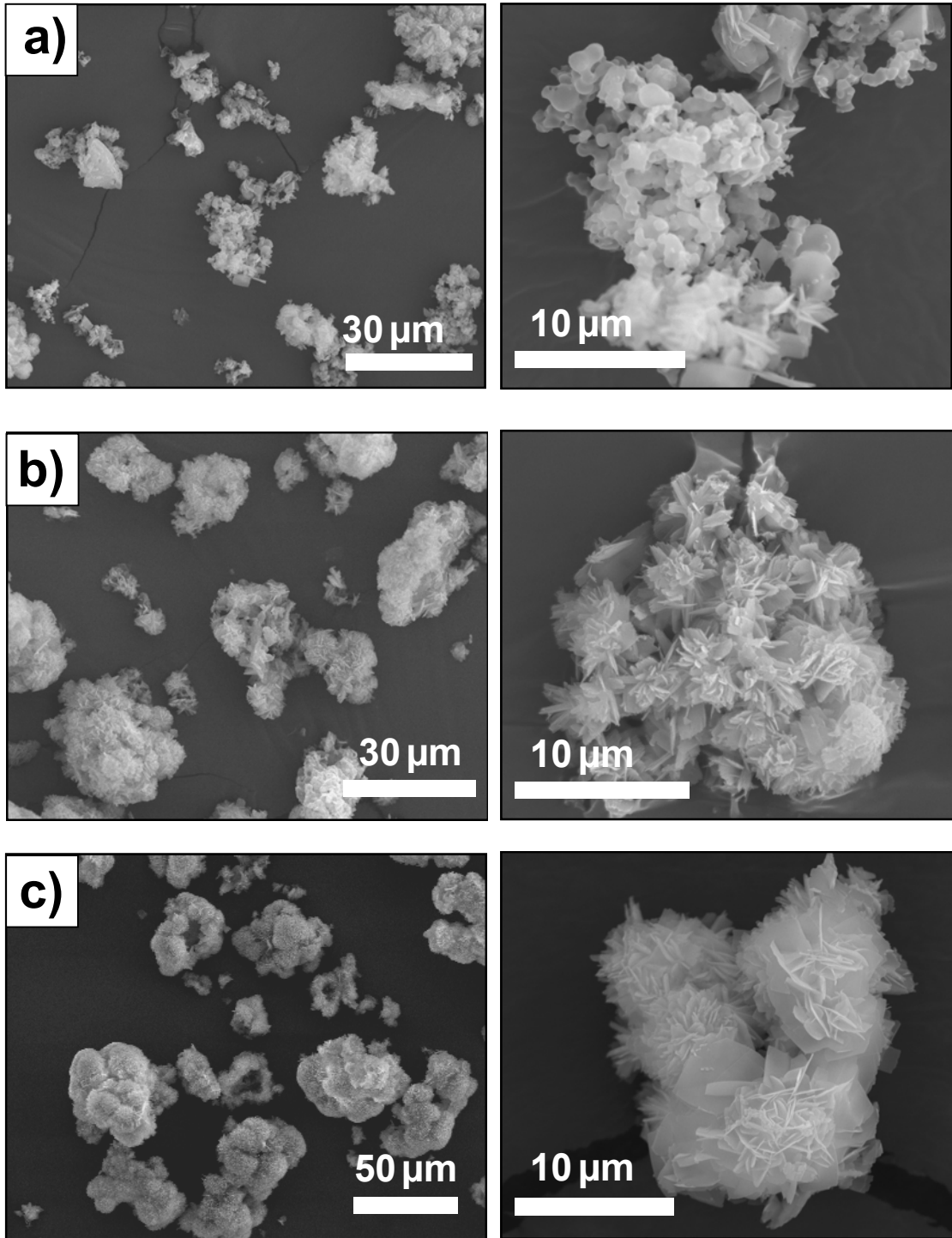


Figura 11. Imágenes de SEM de las síntesis de Nu-6(1): a) PZ08, b) PZ10 y c) PZ13 (Tabla 6) (135 °C, 60 rpm).

2.3.1.3 Síntesis hidrotermal a 155 °C con rotación longitudinal

Se probó a realizar la síntesis a mayor temperatura, 155 °C, para ver si se lograban eliminar las impurezas comentadas anteriormente acortando al mismo tiempo el tiempo de

síntesis y manteniendo la rotación longitudinal a 60 rpm. En la Tabla 7 se recogen las dos condiciones de éstas dos síntesis de precursor laminar.

Tabla 7. Síntesis hidrotermales llevadas a cabo para la obtención de Nu-6(1) a 155 °C y RL de 60 rpm.

Muestra	Si/Al	H ₂ O/SiO ₂	Tiempo [días]
PZ14	44,5	33	2
PZ15	44,0	33	3

El difractograma de la muestra PZ14 (Figura 12) presenta la mayoría de los picos atribuibles a la Nu-6(1) junto con otras intensidades señaladas mediante puntos de color verde, identificadas como correspondientes a la fase ZSM-5. El sólido PZ15, obtenido a los 3 días de síntesis, no presenta fase cristalina Nu-6(1) pero sí que tiene los picos correspondientes a la zeolita ZSM-5 y una nueva fase cuyos picos, señalados con puntos de color naranja en el difractograma, son los correspondientes a la fase magadiíta-Na₂Si₁₄O₂₉·10H₂O del silicato de sodio que es uno de los reactivos empleados en la preparación de este precursor. Las imágenes de SEM de la Figura 13 muestran la morfología de los cristales de ZSM-5 obtenidos a 155 °C y 2 días de síntesis.

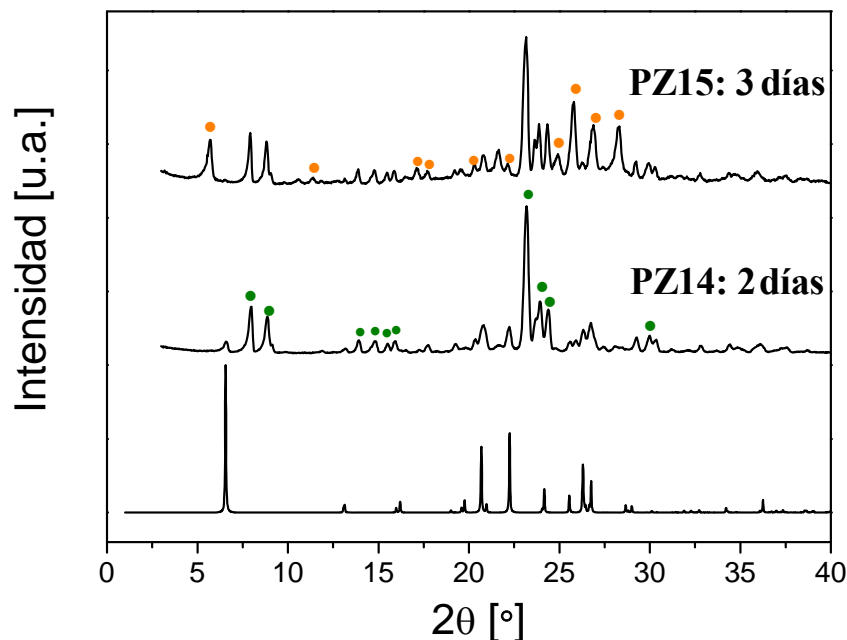


Figura 12. Difractogramas de rayos X de las muestras PZ14 y PZ15 descritas en la Tabla 7 (155 °C, 60 rpm). ● Fase ZSM-5 y ● fase magadiíta-Na₂Si₁₄O₂₉·10H₂O.

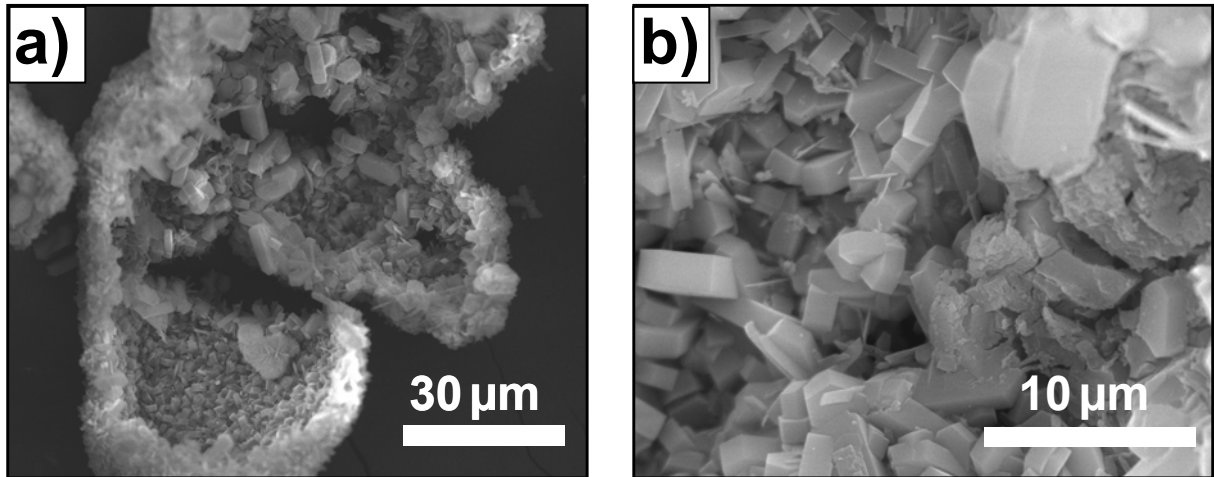


Figura 13. Imágenes de SEM de PZ14 (Tabla 7) (155 °C, 2 días).

2.3.1.4 Síntesis hidrotermal a 120 °C con rotación longitudinal y transversal

En vista de los resultados anteriores a 155 °C y con el objetivo de eliminar las impurezas observadas en torno al pico de 22,2° en los precursores obtenidos a 135 °C, se probó a realizar la síntesis con una temperatura menor, 120 °C. Se realizaron con una rotación de 60 rpm tanto longitudinal como transversalmente y tiempos de síntesis de 3 y 4 días (Tabla 8), que fueron los que condujeron a la obtención del precursor zeolítico laminar Nu-6(1) puro a 135 °C y rotación longitudinal.

Tabla 8. Síntesis hidrotermales llevadas a cabo para la obtención de Nu-6(1) a 120 °C y RL y RT de 60 rpm.

Muestra	Si/Al	H ₂ O/SiO ₂	Estufa	Tiempo [días]
PZ16	45,0	33	RL	4
PZ17	43,5	33	RT	3
PZ18	44,5	33	RT	4

En el difractograma de la Figura 14 correspondiente a PZ16 (120 °C, RL) se observa que aparecen todos los picos correspondientes a la fase cristalina Nu-6(1) aunque siguen intuyéndose los picos correspondientes a la impureza detectada en los sólidos sintetizados a 135 °C.

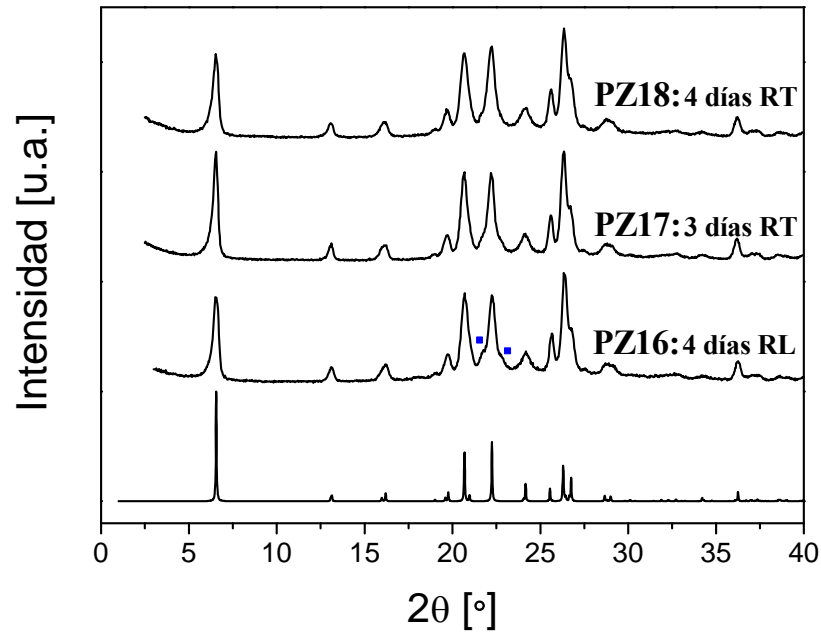


Figura 14. Difractogramas de rayos X de PZ16, PZ17 y PZ18 (Tabla 8).
 ■ Tridimita -SiO₂.

Se comprobó la idoneidad para obtener Nu-6(1) sin impurezas a 120 °C de la síntesis hidrotermal en una estufa con rotación transversal. En la Figura 14 aparecen los difractogramas correspondientes a las muestras, PZ17 y PZ18, y en ellos se observa que las impurezas prácticamente han desaparecido. Se establecen 120 °C como la temperatura óptima de preparación en la estufa con rotación transversal de los autoclaves y un tiempo mínimo de 3 días. Se puede concluir que la rotación transversal, más intensa que la longitudinal, permite una mayor homogeneidad de la síntesis hidrotermal, obteniéndose Nu-6(1) de mayor pureza.

Únicamente se consigue controlar el proceso de crecimiento cristalino hacia la formación de la Nu-6(1) cuando la síntesis se realiza en dinámico con rotación transversal y a temperaturas inferiores a 135 °C.

La Figura 15a muestra una imagen de SEM del precursor laminar sintetizado en las condiciones óptimas descritas en el párrafo anterior (PZ18). En esta figura se observan agregados de partículas laminares de menos de 100 nm de espesor y unas dimensiones aproximadas de 2,5 x 4,0 μm de área obtenidas a partir de la imagen de TEM que aparece en la Figura 15b y que corresponde con una sola de estas partículas. El análisis del espectro SAED a lo largo del eje [100] de la partícula de la Figura 15c que aparece en la Figura 15d concuerda con el grupo espacial monoclinico P2₁/a previamente publicado para el precursor zeolítico Nu-6(1) [41]. De acuerdo con éste y otro espectro SAED obtenido a lo largo del eje [121], los parámetros de celda *a*, *b*, *c* y *β* son 27,1 Å, 5,0 Å, 13,6 Å y 103,5 °, respectivamente. Zanardi y cols. [41]

obtuvieron unos valores de 27,7 Å, 5,0 Å, 13,9 Å y 103,7 ° para los parámetros a , b , c y d , respectivamente.

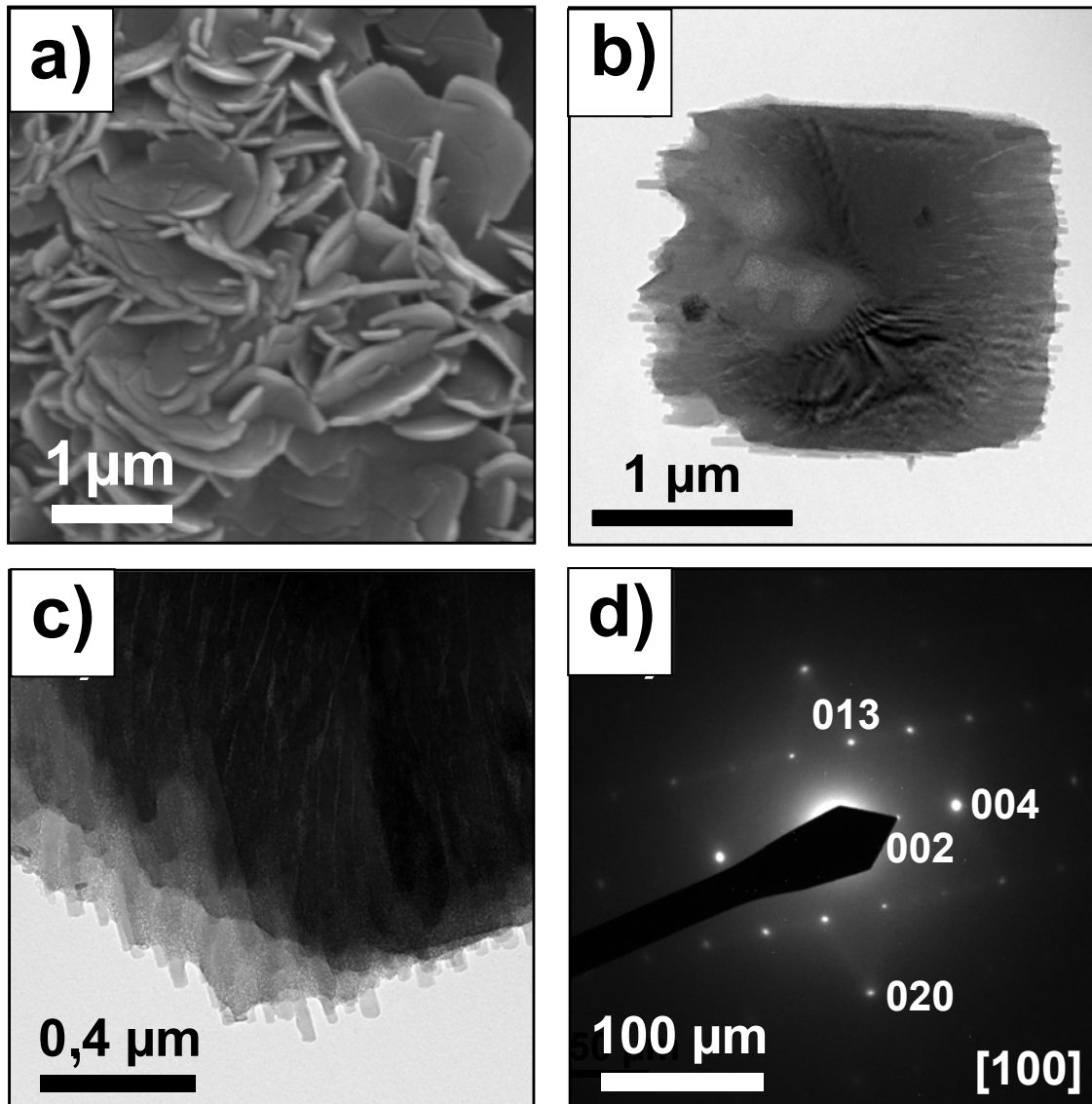


Figura 15. a) Imagen de SEM PZ18 (Tabla 8); b) imagen de TEM de una partícula de Nu-6(1) PZ18; c) imagen de TEM en detalle de una partícula de Nu-6(1) PZ18 y d) SAED correspondiente a (c) obtenido a lo largo del eje [100].

2.3.1.5 Síntesis con siembra de cristales de Nu-6(1)

Se realizaron pruebas de síntesis con siembra de cristales de Nu-6(1) previamente machacados en un mortero de ágata para intentar obtener sólidos con cristales de menor tamaño. La adición de la siembra (una punta de espátula de PZ18, ~ 0,050 g) se realizó al inicio del proceso de envejecimiento del hidrogel. Esta idea se basa en el aumento del número de puntos de nucleación que, en teoría, hace que la masa reaccionante se distribuya entre más

crisales y de como resultado crisales más pequeños en promedio [23, 73, 74]. Por otra parte, con esta estrategia, en muchas zeolitas y materiales similares que se preparan sin agente director de la estructura se puede reducir el tiempo de síntesis [22, 23, 73, 74].

Tabla 9. Síntesis hidrotermal llevada a cabo para la obtención de Nu-6(1) con siembra

Muestra	Si/Al	H ₂ O/SiO ₂	T ^a síntesis [°C]	Rotación [rpm]	Estufa	Tiempo [días]
PZ19	44,0	33	120	60	RT	3

Por difracción de rayos X se observa que efectivamente esta síntesis hidrotermal conduce a la formación de precursor zeolítico Nu-6(1) (Figura 16).

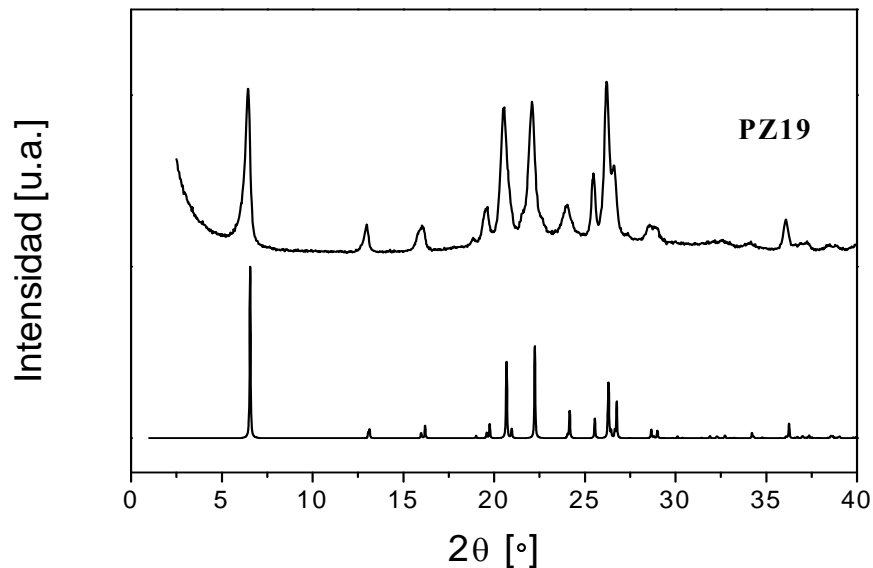


Figura 16. Difractograma de rayos X de PZ19 (Tabla 9).

En este caso tal y como muestran las imágenes de SEM de la Figura 17 no se produce el efecto comentado anteriormente. Los crisales siguen siendo mayoritariamente agregados de más de 10 µm de tamaño. Estos agregados están formados por láminas de dimensiones de 1 µm de largo y ancho y aproximadamente 60 nm de espesor.

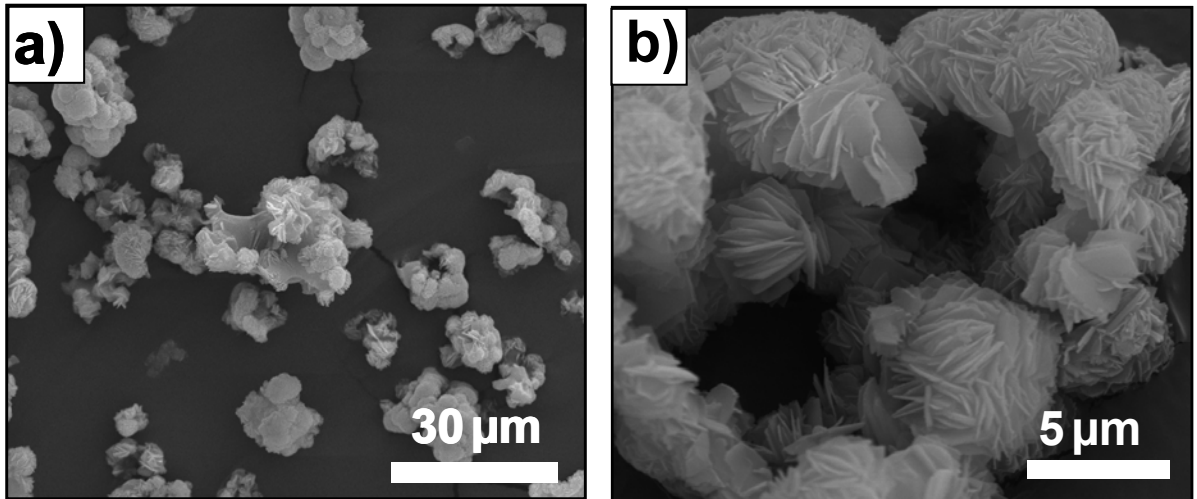


Figura 17. Imágenes de SEM de la muestra PZ19 (Tabla 9).

2.3.1.6 Síntesis con diferentes relaciones H_2O/SiO_2

Otra estrategia seguida para disminuir el tamaño de los agregados de Nu-6(1) fue el aumento de la cantidad de agua en el hidrogel. La relación molar H_2O/SiO_2 de partida era de 33 y se aumentó a 45, 60, 74, 111 y 300 manteniendo la relación Si/Al del gel de síntesis en 45, la temperatura de síntesis a 120 °C y el tiempo de síntesis entre 3 y 4 días. Además a las síntesis PZ25 y PZ26 se les añadió siembra de cristales de Nu-6(1) de relación Si/Al de 45. También se probó a aumentar ambas relaciones, H_2O/SiO_2 y Si/Al, simultáneamente. Las condiciones de dichas síntesis hidrotermales se recogen en la Tabla 10.

Tabla 10. Síntesis hidrotermales para la obtención de Nu-6(1) variando la relación H_2O/SiO_2 con y sin siembra (120 °C y RT de 60 rpm)

Muestra	Si/Al	H_2O/SiO_2	Tiempo [días]	Siembra
PZ20	43,0	45	4	no
PZ21	44,0	60	4	no
PZ22	44,5	74	4	no
PZ23	43,0	111	4	no
PZ24	41,5	300	3	no
PZ25	43,5	149	1	sí
PZ26	45,0	295	1	sí
PZ27	63,0	79	4	no

En la Figura 18 se muestran los difractogramas de los sólidos PZ20-PZ24 obtenidos. Se observa que tan sólo la síntesis con relación $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 45$ en el hidrogel, PZ20, dio como resultado la fase cristalina Nu-6(1).

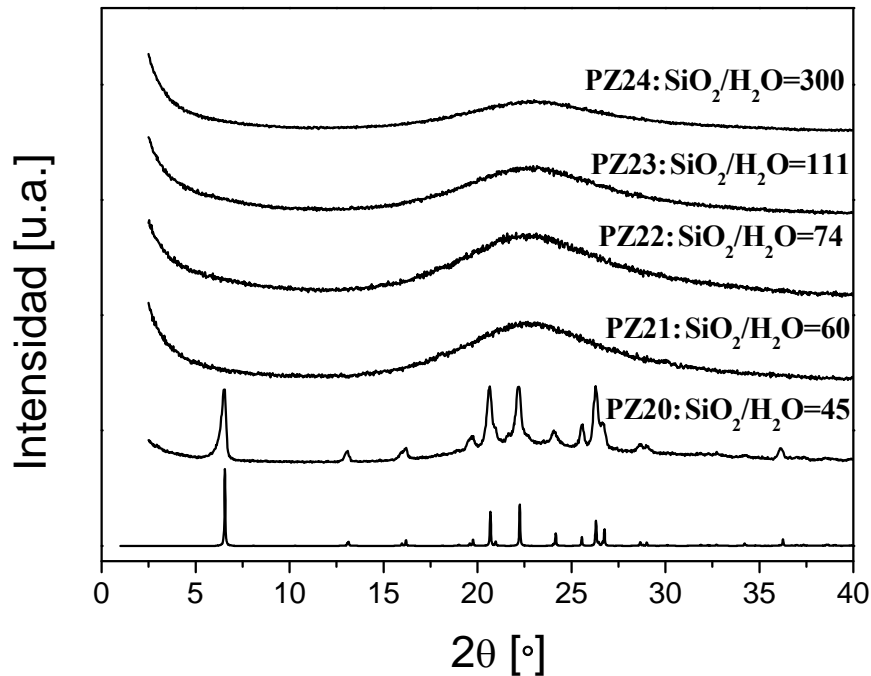


Figura 18. XRD de los materiales PZ20-PZ24 (Tabla 10).

Se incorporó también aproximadamente la misma cantidad de siembra de cristales de Nu-6(1) que en los casos anteriores para ver si la presencia de éstos favorecía el proceso de nucleación en los geles de síntesis con valores elevados de $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. La Figura 19 muestra los difractogramas de PZ25 ($\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 149$) y PZ26 ($\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 295$) en los que puede apreciarse una gran cantidad de fase amorfa y se intuyen algunos de los principales picos del precursor zeolítico Nu-6(1), quizá el tiempo de síntesis de 24 horas resultó ser demasiado pequeño y tiempos mayores podrían haber aumentado la cristalinidad de los sólidos. En las imágenes de SEM del precursor PZ26 de la Figura 20 se observan cristales de Nu-6(1) procedentes de la siembra completamente rodeados por esferas amorfas de silicato.

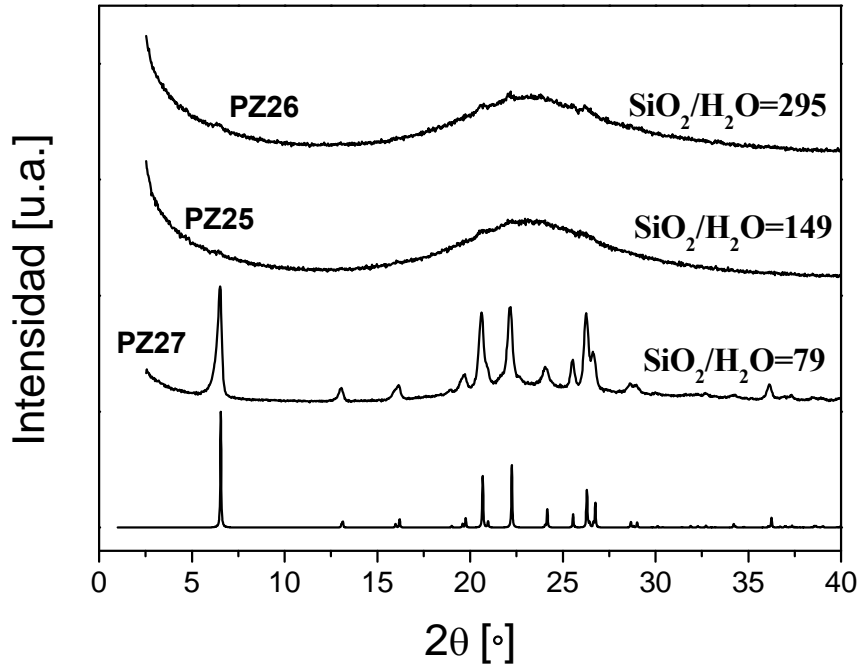


Figura 19. Difractogramas de rayos X de PZ25, PZ26 y PZ27 (Tabla 10).

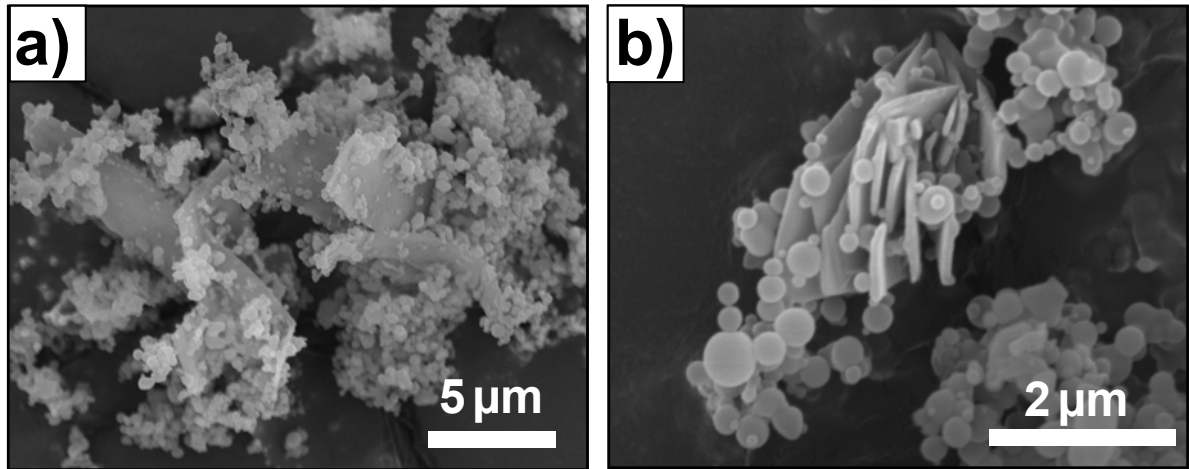


Figura 20. Imágenes de SEM de PZ26 (Tabla 10).

En la Figura 19 también aparece el espectro de difracción de rayos X correspondiente a una síntesis con relación H₂O/SiO₂ de 79 y Si/Al de 63 (PZ27) que generó la fase cristalina Nu-6(1). Cabe destacar cómo al disminuir la cantidad de Al en el gel de partida se obtiene la fase cristalina Nu-6(1) con una relación H₂O/SiO₂ similar a la empleada para PZ22 (Si/Al = 44,5).

Las imágenes de SEM de los sólidos PZ22 y PZ27 de la Figura 21 revelan sin embargo que siguen apareciendo fases amorfas junto a las láminas de Nu-6(1), indicativas de que el tiempo de síntesis, 4 días, pudo no haber sido suficiente.

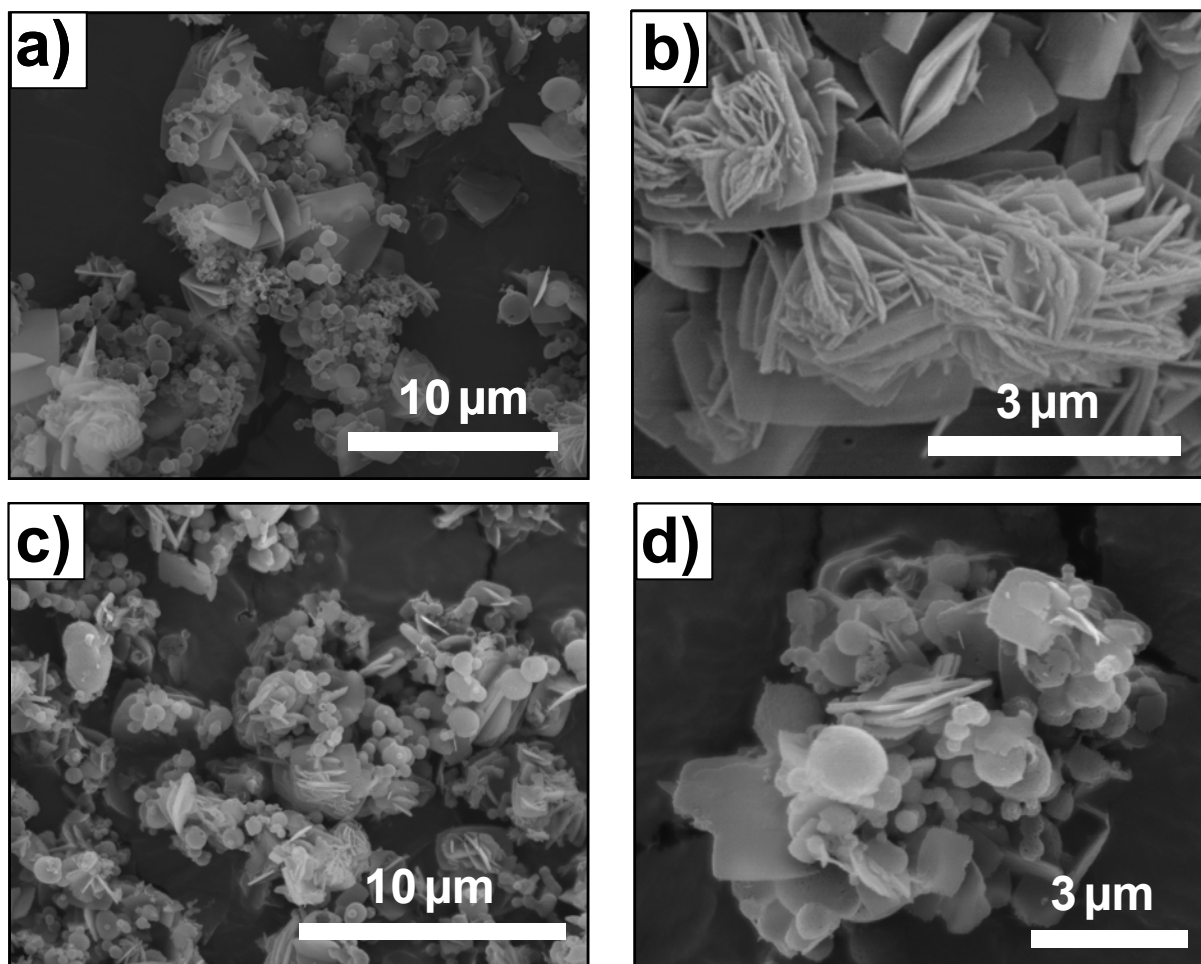


Figura 21. Imágenes de SEM de las síntesis: PZ22 (a y b) y PZ27 (c y d) (Tabla 10).

2.3.1.7 Síntesis con diferentes relaciones Si/Al

El precursor zeolítico laminar Nu-6(1) se puede preparar con diferentes contenidos en aluminio, llegándose a obtener también pura sílice. Se llevaron a cabo diferentes síntesis hidrotermales variando la proporción Si/Al del gel para determinar si el contenido de este metal en la estructura del precursor zeolítico tiene algún tipo de influencia en los procesos de exfoliación que se estudiarán más adelante. Las condiciones de preparación de estas síntesis se recogen en la

Tabla 11 (PZ28-PZ36).

Tabla 11. Síntesis hidrotermales con diferentes relaciones Si/Al (rotación transversal de 60 rpm). (*) Valor obtenido por análisis de fluorescencia de rayos X

Muestra	Si/Al Gel síntesis	Si/Al XRF *	H ₂ O/ SiO ₂	T ^a síntesis [°C]	Tiempo [días]
PZ28	29	24	33	125	2
PZ29	29	30	33	125	2
PZ30	45	43	33	120	4
PZ31	97	71	33	120	4
PZ32	103	74	33	120	4
PZ33	141	77	33	120	4
PZ34	∞	352	33	120	3
PZ35	∞	448	41	120	4
PZ36	∞	456	33	120	3

La relación de Si/Al de los sólidos obtenidos se determinó mediante análisis por fluorescencia de rayos X. En la tercera columna de la

Tabla 11 se muestran los valores obtenidos y puede apreciarse cómo en todos los casos, a excepción de los sólidos PZ28-PZ30, la cantidad de aluminio introducida en la estructura final del sólido es entre un 25 y un 45% menor que la que se encuentra presente en el gel de síntesis. Esto también sucede en mayor grado en la síntesis de otro tipo de precursores zeolíticos laminares como PREFER donde tan sólo 1/5 parte del aluminio inicial aparece en el producto final [65].

Los difractogramas de rayos X representados en la Figura 22 indican que se ha obtenido la fase cristalina Nu-6(1) en todos los casos. Se aprecia, no obstante, un aumento gradual de la intensidad máxima de los picos conforme la cantidad de aluminio incorporada disminuye (4074, 4664, 7026 y 8642, respectivamente para las muestras PZ29, PZ30, PZ31 y PZ34). Esto significa que son materiales con menos defectos y por tanto más cristalinos. Esto mismo sucede con otro tipo de precursores zeolíticos laminares como PREFER [65].

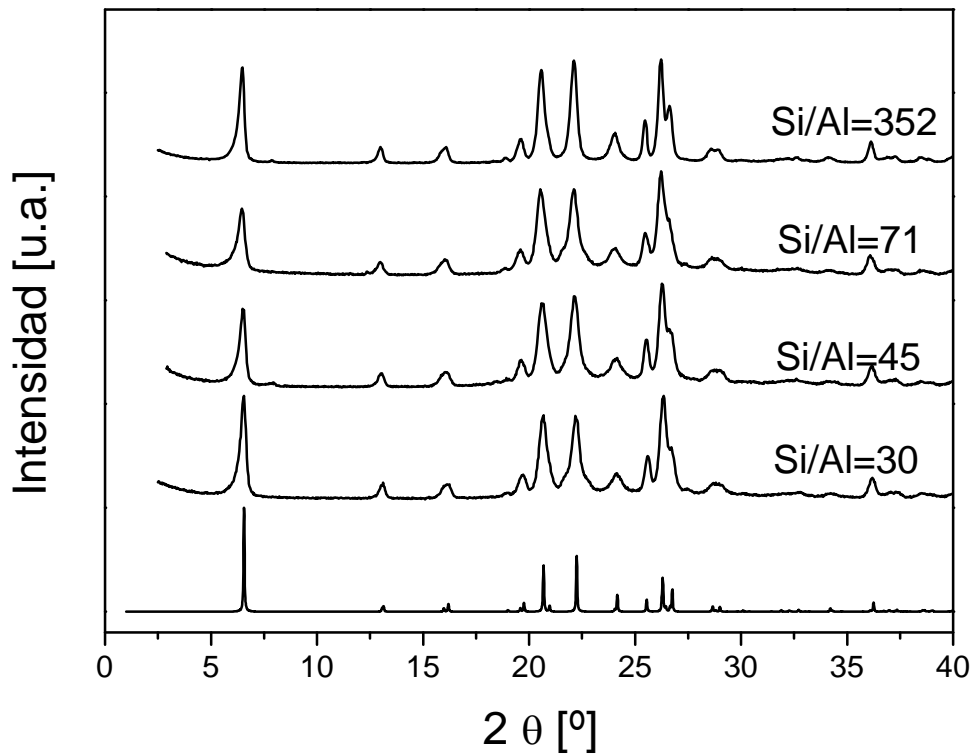


Figura 22. XRD de Nu-6(1) PZ29, PZ30, PZ31 y PZ34 (Tabla 11).

En la Figura 23 se muestran las curvas TGA y DTG de los precursores zeolíticos PZ17, 29, 32 y 36 sintetizados con relación molar Si/Al en el gel de síntesis de 44, 30, 103 e ∞ , respectivamente. Por fluorescencia de rayos X se obtuvieron valores de Si/Al de 44, 30 74 y 456, respectivamente. Se observa cómo al disminuir la cantidad de aluminio en la estructura del material éste se vuelve más hidrófobo tal y como demuestra la menor pérdida de peso por eliminación de H_2O hasta aproximadamente 190 °C.

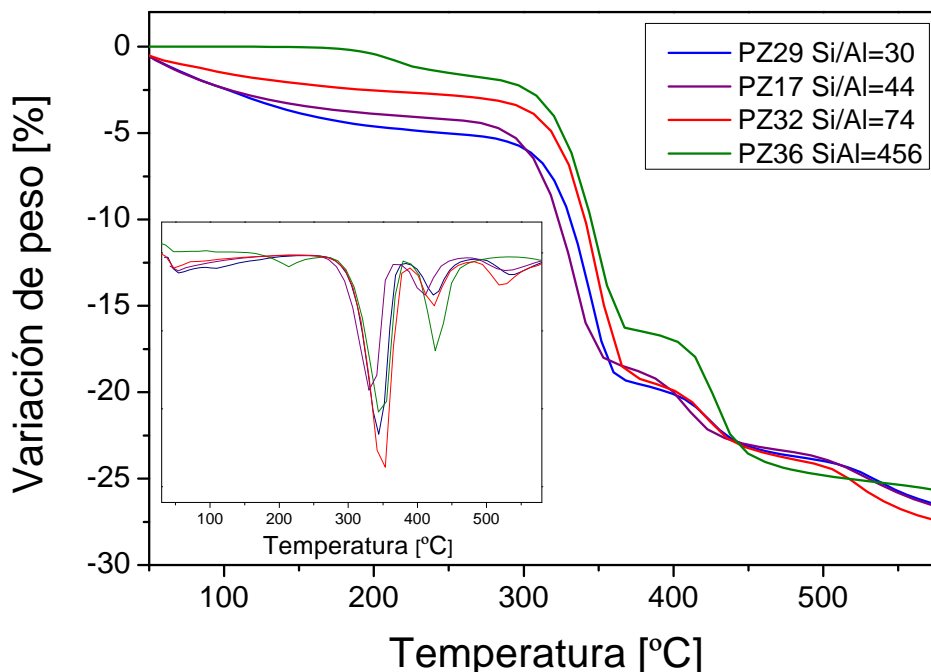


Figura 23. Curvas de TGA de las muestras PZ06, PZ29, PZ32 y PZ34.

La Tabla 12 recoge los porcentajes de pérdida de peso de precursores sintetizados con diferentes relaciones Si/Al (entre 24 y 456 obtenidas mediante análisis XRF). Tal y como se veía en la figura anterior existen cuatro intervalos diferenciados de pérdida de peso en todas las muestras: De 25 a 190 °C se produce la eliminación del agua de la muestra. El resto de pérdida de peso, de 190 a 580 °C, se atribuye a la eliminación de la biperidina estructural. De 190 a 390 °C se produce la desorción de la biperidina en forma protonada y de 390 a 480 °C la desorción de la no protonada, tal y como proponen Pergher y cols. para el precursor zeolítico MCM-22 [75]. Por último se produce una última pérdida entre 480 y 580 °C debida a la oxidación de biperidina remanente o de sus productos de descomposición ya que se trata de un proceso exotérmico tal y como demuestra su análisis DTA (no se muestra). Además de la tendencia hidrófoba comentada anteriormente conforme disminuye la cantidad de aluminio en el precursor, también se observa una mayor cantidad de moléculas de agente estructurante, tanto protonadas como no protonadas, conforme aumenta la relación Si/Al.

Se calculó la cantidad total de $C_{10}H_8N_2$ (4,4'-bipiridina) en 28 precursores diferentes preparados con una relación Si/Al en el gel de síntesis en torno a 45 y dio como resultado un valor de $23,0 \pm 1,4$ %. Este dato se empleará en el apartado concerniente a la exfoliación de dichos precursores.

Tabla 12. Pérdida de peso para diferentes precursores sintetizados con diferentes relaciones Si/Al.

Muestra	Si/Al	Pérdida de peso [%]				Total $C_{10}H_8N_2$
		25-190 °C	190-390 °C	390-480 °C	480-580 °C	
PZ28	24	5,5	13,7	3,5	4,6	21,8
PZ29	30	4,5	15,4	4,8	4,4	24,6
PZ17	44	3,8	15,4	4,3	4,4	24,1
PZ19	44	3,4	13,9	4,7	4,5	23,1
PZ31	71	3,8	16,3	4,4	4,6	25,3
PZ32	74	2,5	17,1	9,8	6,0	26,9
PZ33	77	2,3	16,9	10,5	6,2	27,4
PZ34	352	0,7	14,9	15,5	7,4	30,4
PZ35	448	0,4	17,7	7,0	2,3	27,0
PZ36	456	0,3	16,4	10,7	7,8	27,1

En la Figura 24 se muestran imágenes de SEM pertenecientes a muestras de precursor Nu-6(1) sintetizadas con relaciones de Si/Al de 45 y 77 y sin sulfato de aluminio en el gel de síntesis y que muestra por fluorescencia de rayos X una relación Si/Al de 352. El aluminio incorporado a la estructura del precursor zeolítico podría provenir de impurezas de este metal que se encuentren presentes en los reactivos empleados para la síntesis. Se observa la misma morfología laminar en los cristales de todas las muestras, formando agregados de aproximadamente 10 μm .

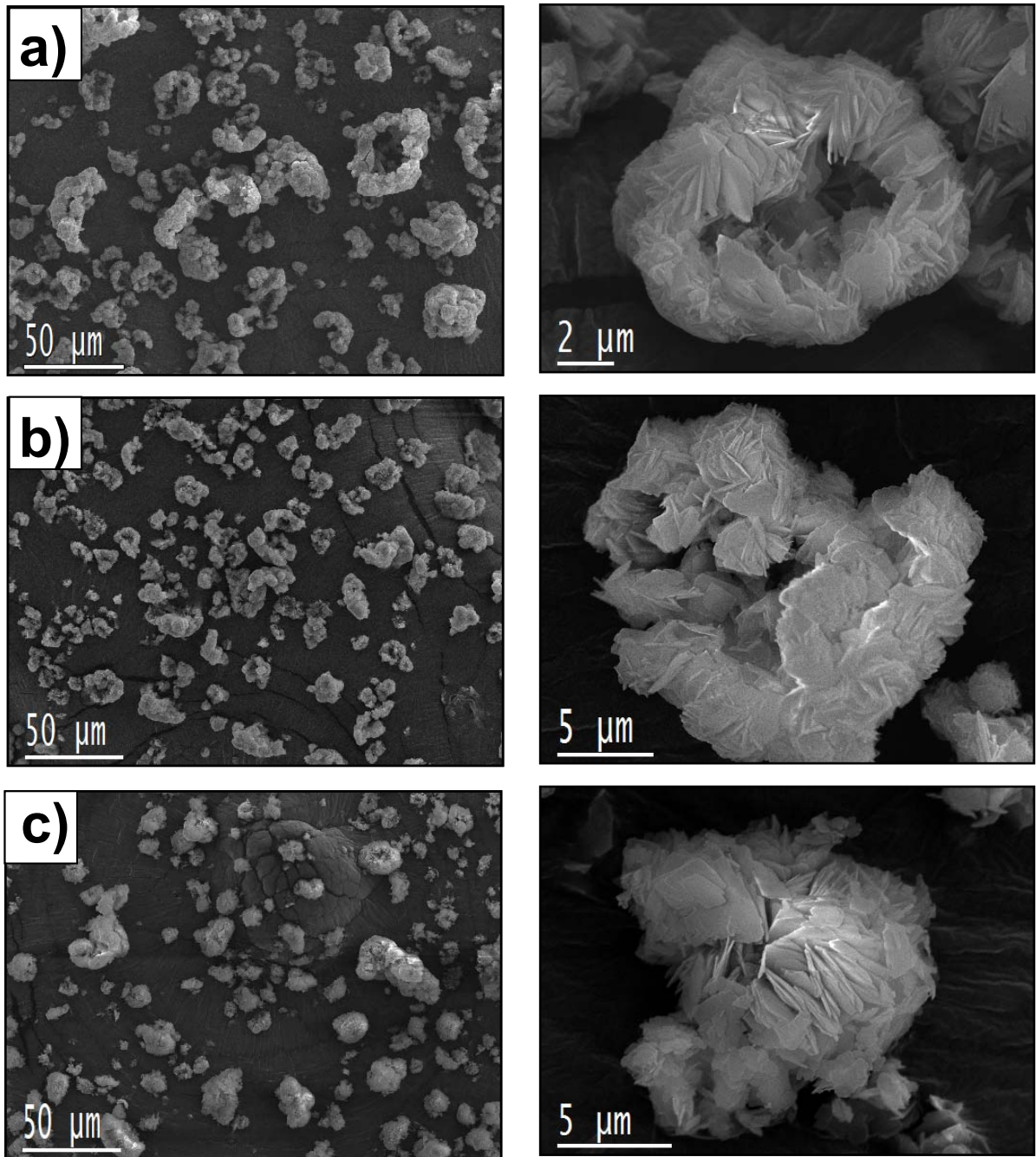


Figura 24. Imágenes de SEM de precursores Nu-6(1): a) PZ17 (Si/Al=45), b) PZ33 (Si/Al=77) y c) PZ34 (Si/Al=352).

Se realizó también análisis EDX de las muestras PZ28, PZ31 y PZ34 para determinar los porcentajes atómicos de los elementos presentes en su estructura y compararlos con los obtenidos mediante fluorescencia de rayos X. La Tabla 13 muestra los resultados obtenidos como promedio del análisis de varios espectros en diferentes zonas de las muestras. Se observan valores muy similares a los obtenidos por XRF y sodio en los precursores PZ28 y PZ29 ya que este es el catión que compensa la carga del Al estructural.

Tabla 13. Resultados EDX de Nu-6(1) con tres relaciones Si/Al diferentes.

Muestra	Si/Al Gel síntesis	Si/Al XRF	O	Na	Al	Si	Si/Al
PZ28	29	24	67,5(±3,3)	2,0(±1,1)	1,4(±0,9)	29,1(±5,0)	20,8
PZ31	97	71	63,9(±7,6)	0,9(±0,1)	0,5(±0,2)	34,7(±7,6)	69,4
PZ34	∞	352	66,7(±0,2)	0	0	39,3 (±0,2)	∞

La Nu-6(1) presenta seis tipos diferentes de átomos de silicio, es decir, seis entornos de enlace diferentes que se indican en la Figura 25. Cuatro de ellos corresponden a grupos $(-\text{SiO})_4\text{Si}$ y los otros dos a grupos $(-\text{SiO})_3\text{SiOH}$. En la Figura 26 se muestran los espectros de NMR de ^{29}Si para tres muestras de precursor zeolítico Nu-6(1) correspondientes a relaciones Si/Al de 43, 77 y 352. En todos ellos aparecen dos bandas claramente diferenciadas, una centrada a -102 ppm y la otra a -110 ppm, correspondientes a los átomos de silicio Q^3 ($\text{Si}(3\text{Si})$) y Q^4 ($\text{Si}(4\text{Si})$), respectivamente. Los átomos Q^3 se corresponden mayoritariamente con los grupos silanoles $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ de los espacios interlaminares. Con respecto a los átomos Q^4 se distinguen claramente dos resonancias a -109 y -111 ppm que indican la posibilidad de que existan dos posiciones estructurales diferentes para los átomos de silicio que conforman la estructura interna de la láminas de Nu-6(1). El pico a -109 ppm se hace más notable en el precursor pura sílice, Si/Al = 352, ya que la ausencia de cationes Al en la estructura implicaría menor número de defectos estructurales.

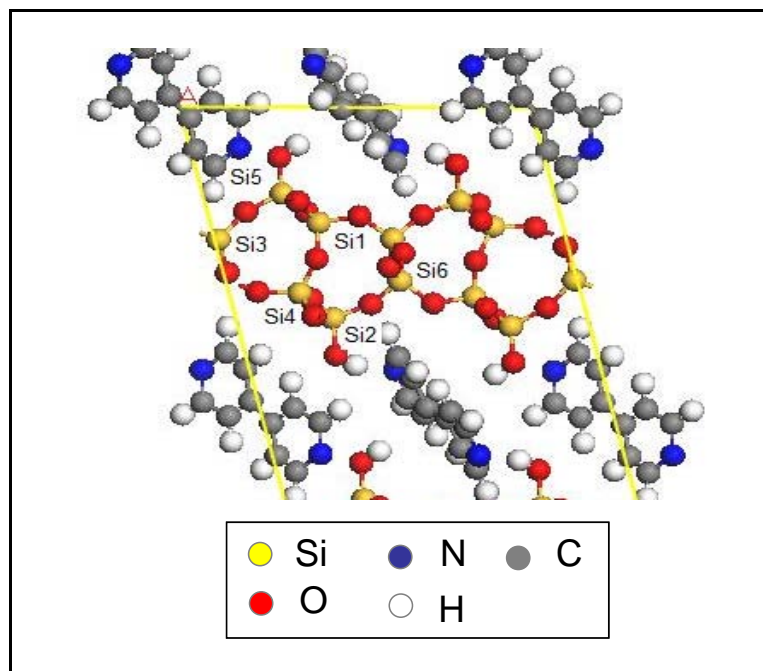


Figura 25. Esquemas de la estructuras del precursor Nu-6(1) a lo largo de la dirección [001] en el que se indican los entornos de enlace de silicio.

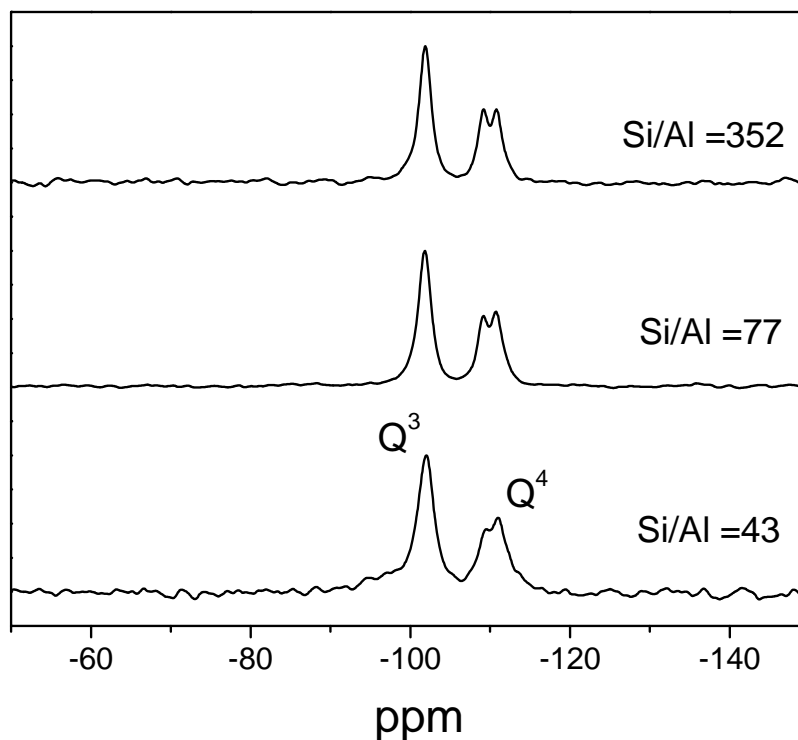


Figura 26. ^{29}Si NMR de muestras de Nu-6(1) sintetizadas con diferente relación Si/Al: PZ17, PZ33 y PZ352 (Si/Al de 45, 77 y 352, respectivamente).

2.3.2 OBTENCIÓN DE Nu-6(2)

A continuación se presentan los resultados de caracterización de las zeolitas Nu-6(2) obtenidas por calcinación a 580 °C de diferentes precursores zeolíticos Nu-6(1) preparados con relaciones Si/Al en el gel de síntesis entre 45 e ∞ .

2.3.2.1 Difracción de rayos X

En la Figura 27 se representan los difractogramas de rayos X del precursor laminar con Si/Al=45 y de la Nu-6(2) que se obtiene mediante la calcinación del primero a 580°C. Al compararlos se observa que las posiciones de algunas reflexiones hkl cambian: Por un lado, las que poseen un valor elevado de componente h (señaladas en el difractograma en color negro), se desplazan hacia ángulos 2θ mayores tras el proceso de calcinación. Por otro lado, los picos asignados a reflexiones con los componentes k y l superiores al componente h (señalados en color rojo), bien sea de forma individual o conjuntamente, permanecen prácticamente inalteradas. Este comportamiento indica cambios estructurales en el eje perpendicular a las láminas de la Nu-6(1) producidos por la eliminación de las moléculas de bipyridina. Todos los valores se encuentran recogidos para ambas fases en la Tabla 14.

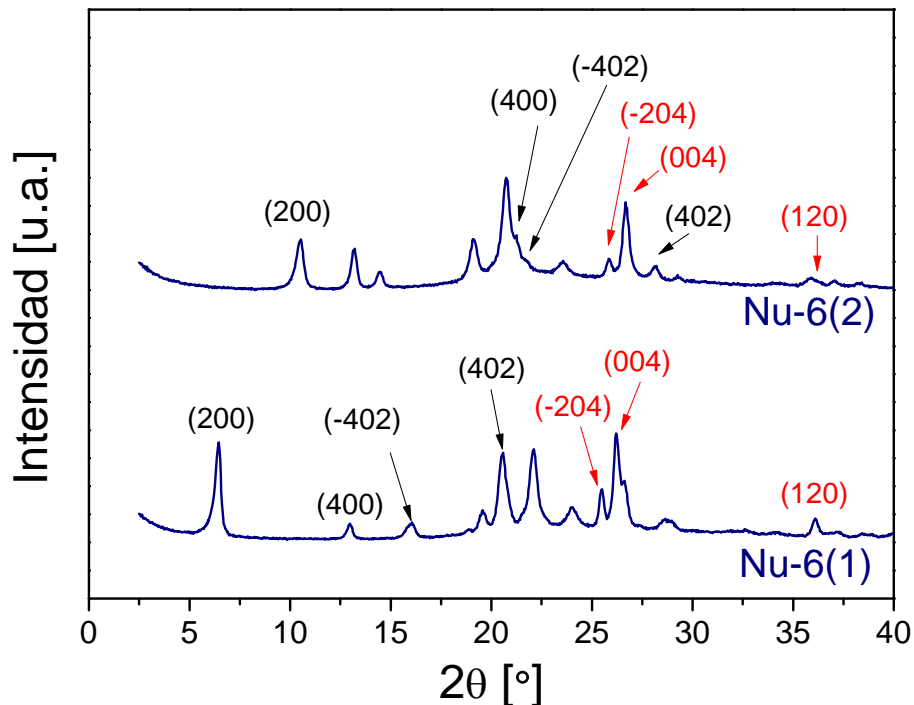


Figura 27. Difractogramas de rayos X de Nu-6(1) y Nu-6(2), Si/Al=45.

El desplazamiento más notable de la reflexión (200) de un ángulo 2θ de $6,6^\circ$ a un ángulo mayor de $10,7^\circ$ se atribuye al colapso de la estructura laminar a temperaturas de 580°C . La distancia inicial entre las láminas en la Nu-6(1) es de $13,5 \text{ \AA}$ y esta distancia disminuye en la Nu-6(2) hasta los $8,3 \text{ \AA}$

Tabla 14. Comparación de las reflexiones hkl entre el precursor Nu-6(1) y la Nu-6(2), Si/Al=45

hkl	Nu-6(1)			Nu-6(2)		
	$2\theta [^\circ]$	$d [\text{\AA}]$	I relativa	$2\theta [^\circ]$	$d [\text{\AA}]$	I relativa
200	6,55	13,4	100	10,7	8,29	74,5
400	13,1	6,73	4,85	21,4	4,14	28,3
-402	16,2	5,46	7,29	21,9	4,06	10,0
600	19,8	4,48	8,40	32,4	2,76	0,44
402	20,7	4,29	34,2	28,3	3,15	15,0
-311	20,7	4,28	11,5	23,7	3,75	23,4
-411	22,2	3,99	53,0	27,3	3,26	5,90
-511	24,2	3,68	16,0	31,5	2,84	0,03
-204	25,5	3,48	11,6	25,9	3,43	12,2
-213	26,3	3,38	12,5	26,8	3,32	31,9
004	26,3	3,38	14,7	26,8	3,33	36,2
-313	26,8	3,33	21,1	28,4	3,14	1,03
120	36,2	2,48	8,59	36,4	2,47	3,54

En la Figura 28 se muestra el difractograma simulado junto con los experimentales de varias muestras obtenidas a partir de la calcinación de los precursores PZ30, PZ32, PZ33 y PZ35 que por fluorescencia dieron valores de Si/Al de 43, 74, 77 y 448, respectivamente. Si bien en todas las muestras están los picos correspondientes a la fase cristalina Nu-6(2), se consigue la mayor cristalinidad con el precursor que contiene menor cantidad de aluminio, en el que incluso llega a aparecer de forma más visible el pico a 2θ de $21,4^\circ$.

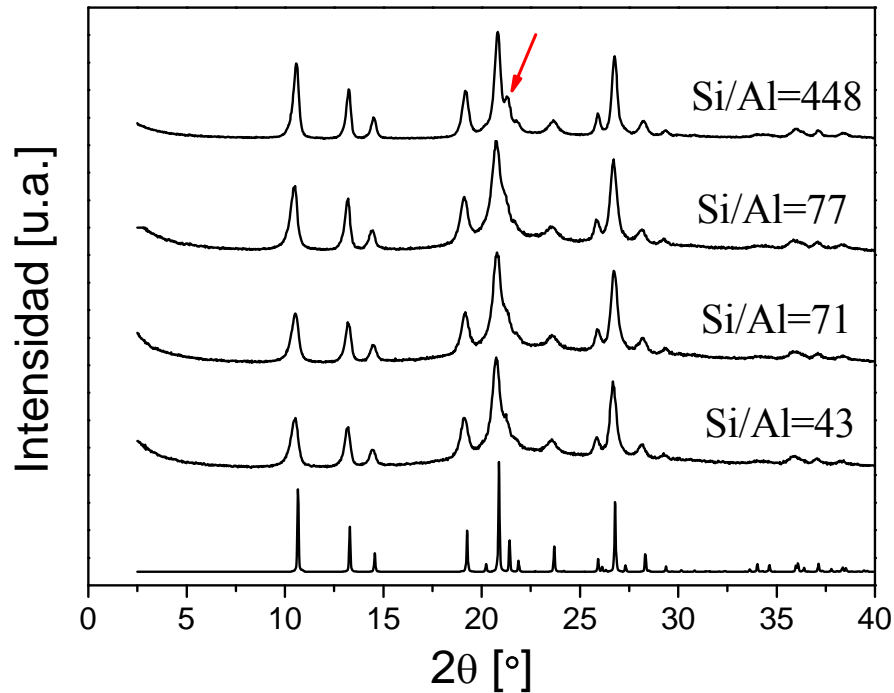


Figura 28. Difractogramas de rayos X de las zeolitas Nu-6(2) preparadas a partir de Nu-6(1) con Si/Al de 43, 71, 77 y 448.

2.3.2.2 FTIR

En la Figura 29 se muestran los espectros FTIR del precursor Nu-6(1) con Si/Al de 45 y de la zeolita Nu-6(2) obtenida tras su calcinación. Se aprecian las bandas propias de las láminas zeolíticas en ambos espectros entre $1000-1200\text{ cm}^{-1}$, por debajo de 500 cm^{-1} , el pico de absorción a 1632 cm^{-1} y los picos a 556 y 582 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de los enlaces de silicio y aluminio. En el espectro de la Nu-6(1) se aprecian además las bandas vibracionales correspondientes a las moléculas de biperidina, entre $600-750\text{ cm}^{-1}$ y los $1400-1600\text{ cm}^{-1}$ (identificadas en rojo) que desaparecen en la zeolita Nu-6(2) como consecuencia de la eliminación de estas moléculas en el proceso de calcinación de la Nu-6(1). En el espectro correspondiente a la Nu-6(1) se identifican además las vibraciones de los OH del agua como una ancha banda centrada en 2800 cm^{-1} que prácticamente desaparece en la muestra de zeolita Nu-6(2) como consecuencia de la eliminación de estas moléculas durante el proceso de calcinación. También se aprecia en el espectro de la Nu-6(2) que los picos correspondientes a las vibraciones relacionadas con los enlaces Al-O y Si-O son menos definidos.

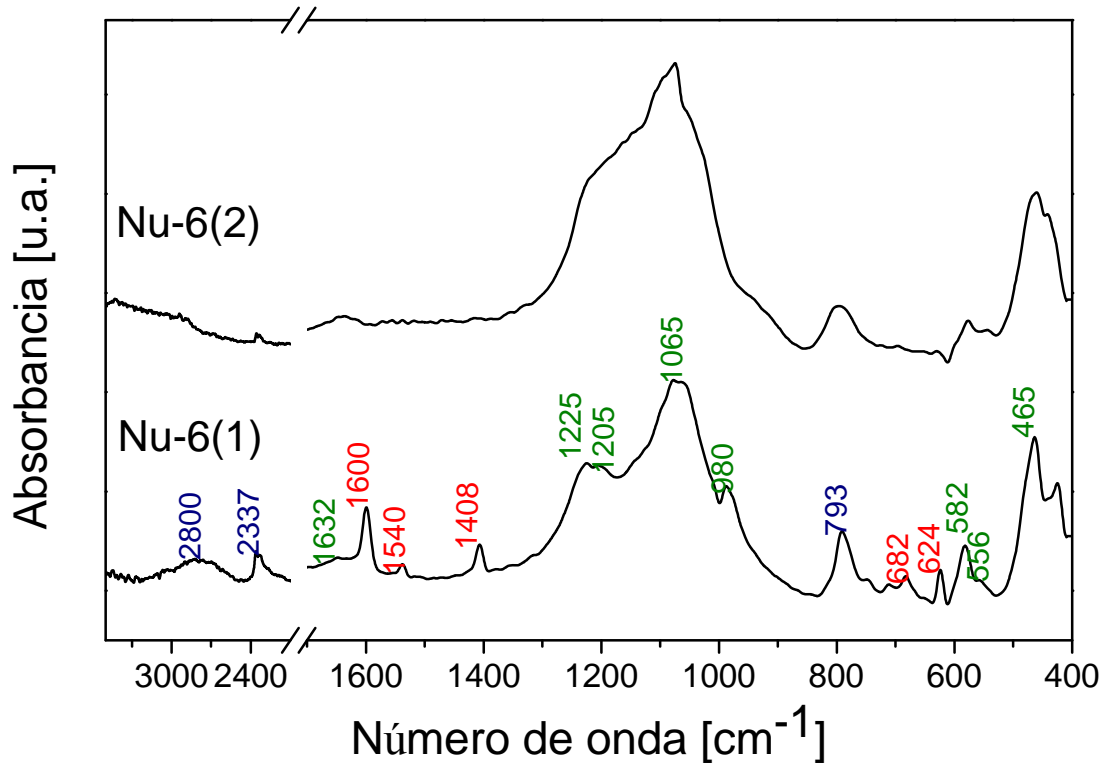


Figura 29. Espectro FTIR del precursor Nu-6(1) y de la zeolita Nu-6(2).

2.3.2.3 Adsorción-desorción de nitrógeno

En la Figura 30 se representan las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de dos zeolitas Nu-6(2) preparadas a partir de precursores con relaciones Si/Al de 45 y 448, respectivamente. Se trata de isothermas de tipo IV, según la clasificación de la IUPAC (Internacional Unit for Pure and Applied Chemistry), con volúmenes de adsorción muy pequeños y loops de histéresis poco relevantes. Estas isothermas son convexas hacia el eje de presión relativa y son características de interacciones débiles adsorbato-adsorbente.

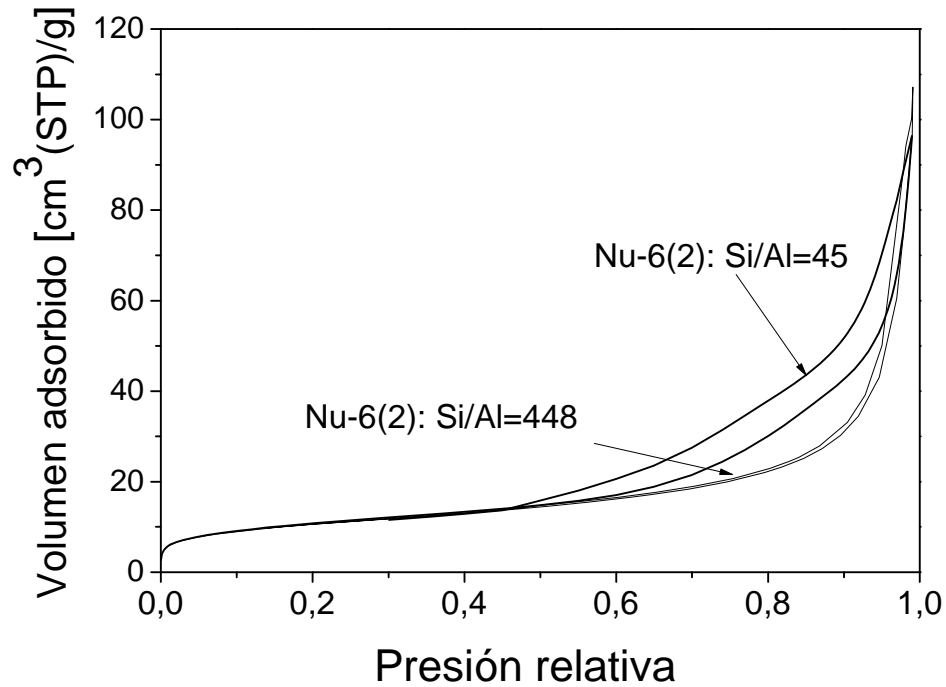


Figura 30. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de una muestra de Nu-6(2) obtenida a partir de PZ16 (Si/Al=45) y PZ35 (Si/Al=448).

El área superficial específica de la Nu-6(2) de Si/Al=45, calculada mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller), está en torno a $52,5 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que el área externa, calculada utilizando el método “t”, es de $48,4 \text{ m}^2/\text{g}$. El área interna es la diferencia de estos dos valores, es decir $4,1 \text{ m}^2/\text{g}$. Este valor tan bajo indica que la molécula de nitrógeno no es capaz de entrar en el sistema de poros de la zeolita Nu-6(2) y por lo tanto los microporos deben tener unas dimensiones inferiores a las de la molécula de nitrógeno. De hecho esta zeolita, como ya se ha mencionado anteriormente, está formada por dos tipos de anillos de ocho miembros que se alternan a lo largo de la dirección cristalográfica c y cuyas distancias de apertura son $3,2 \times 4,3 \text{ \AA}$ y $2,4 \times 4,8 \text{ \AA}$ tal y como muestra la Figura 31. Estas dimensiones permitirían, por ejemplo, el paso de moléculas de helio o hidrógeno pero no moléculas de mayor tamaño como por ejemplo las de oxígeno, nitrógeno o metano. Los resultados de área BET y de superficie externa de la muestra preparada a partir de precursor sintetizado sin Al (Si/Al=448 por XRF) son $37,8$ y $33,6 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Estos valores son inferiores a los de la muestra anterior debido a que se trata de una muestra más cristalina, tal y como se ha visto por difracción de rayos X, que al ser sintetizada pura sílice, no presentarían menos defectos estructurales. En este caso el área interna es muy similar a la de la muestra anterior, $4,2 \text{ m}^2/\text{g}$, y la explicación también residiría en el pequeño tamaño de poro.

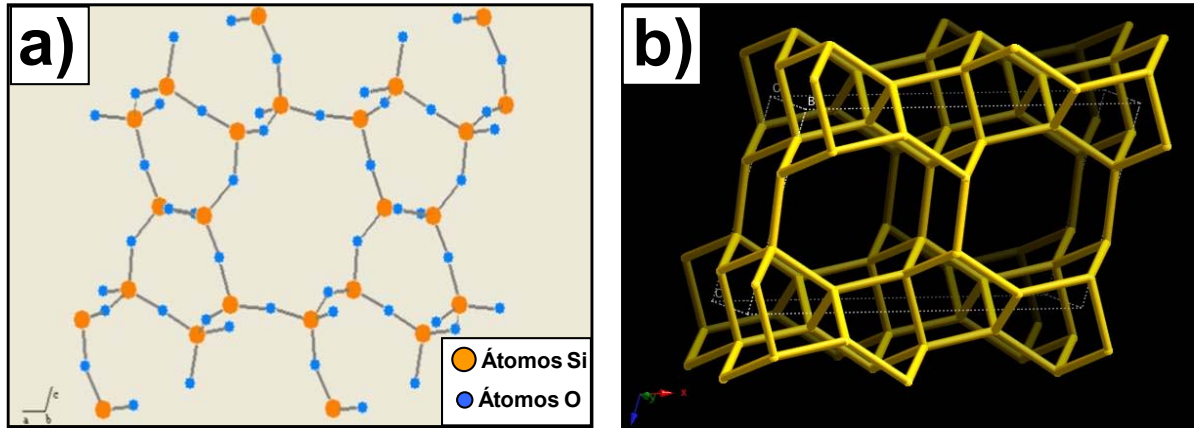


Figura 31. Esquema de la estructura de la Nu-6(2) a lo largo de la dirección [010]: a) obtenida mediante el programa *Powder Cell* [68]; b) a partir de la web de la IZA [69].

2.3.2.4 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 32 se muestran dos imágenes de SEM de una de las muestras de Nu-6(2) obtenida a partir de Nu-6(1) de relación Si/Al de 45. Se observa la misma morfología laminar de los cristales de la Nu-6(1).

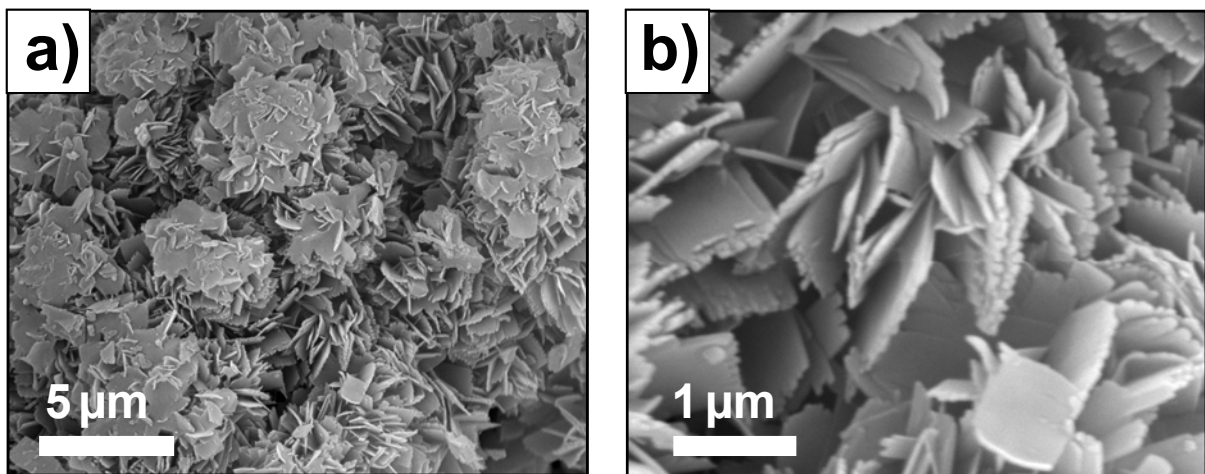


Figura 32. Imágenes del SEM de: a) cristales de Nu-6(2); b) detalle de a).

2.3.2.5 Microscopía electrónica de transmisión.

En la Figura 33 se muestran imágenes de TEM de una muestra de Nu-6(2) de Si/Al 45. En la primera de las imágenes aparece un agregado de varios micrómetros de tamaño, tan voluminoso que no puede estudiarse en profundidad mediante esta técnica. En la imagen b se muestra una de las partículas individuales laminares que forman los agrupados de la imagen a. Las dimensiones de ésta son de aproximadamente 0,5 x 0,5 μm en concordancia con el SEM.

La imagen c muestra un detalle de la a en el que se aprecian varias de éstas láminas en el borde del agregado. De una de ellas, marcada en rojo, se ha obtenido el espectro de difracción SAED que aparecen en la Figura 33d. Este espectro efectivamente corresponde al de un material laminar debido a que en él se observan las reflexiones (002) y (004) que corresponden con el espacio interlaminar y su mitad respectivamente y que aparecían en el SAED de Nu-6(1) de la Figura 15.

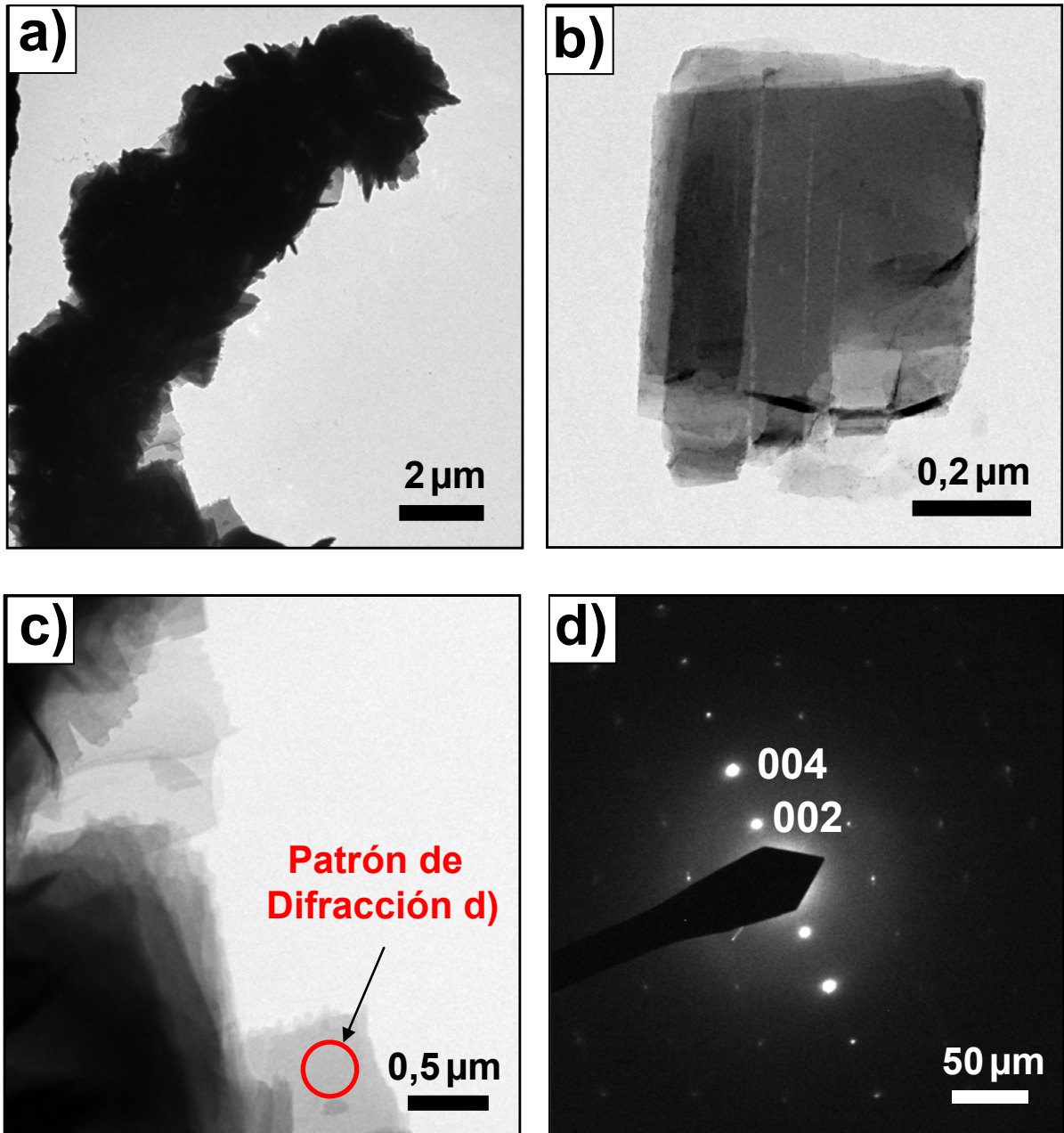


Figura 33. Imágenes de TEM y SAED de la zeolita Nu-6(2) con Si/Al de 45.

2.3.2.6 Resonancia magnética nuclear

En la Figura 34 se muestran los espectros ^{27}Al MAS NMR de dos zeolitas Nu-6(2) y de sus correspondientes precursores preparados con relaciones Si/Al de 45 y 74. En ellos no se observan especies de Al fuera de los tetraedros estructurales o coordinadas octaédricamente, tal y como se indica en trabajos previos relacionados con este tipo de materiales [17, 76, 77]. Aparece una única banda en torno a 55 ppm que indica la equivalencia de los diferentes entornos del Al en términos de NMR. La diferencia más apreciable entre los espectros de los precursores y los de las zeolitas tridimensionales es el ensanchamiento de los picos de las muestras de Nu-6(2) relacionado con el desorden provocado por la condensación topotáctica que se produce durante el proceso de calcinación.

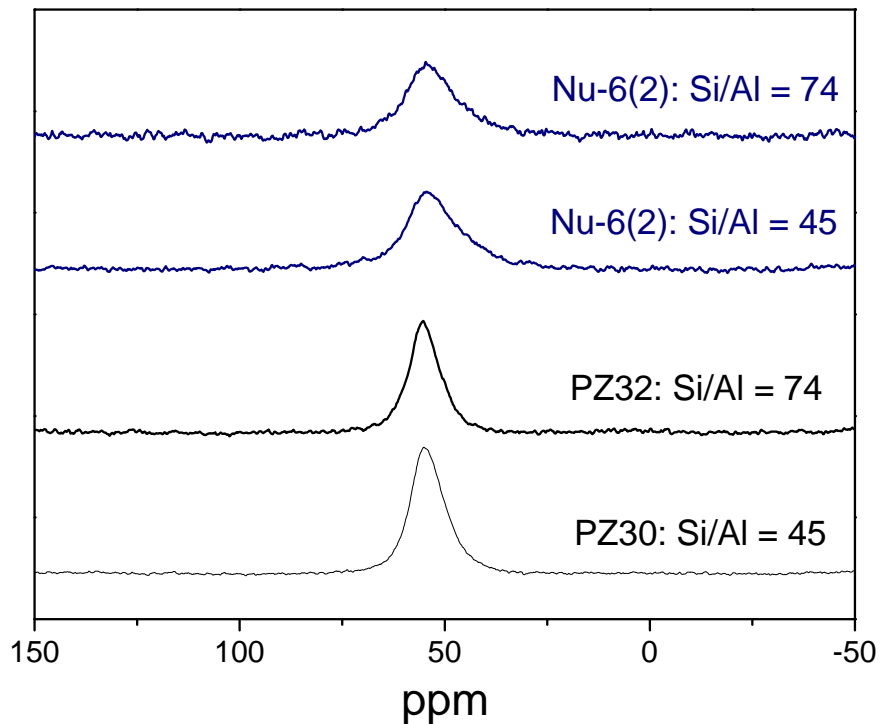


Figura 34. ^{27}Al NMR de Nu-6(2) sintetizadas con diferente relación Si/Al (45 y 74) con los respectivos espectros de los precursores (Nu-6(1)).

2.3.3 ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE INTERCAMBIO DE LA Nu-6(1)

Las interacciones entre los cationes y las láminas del precursor zeolítico Nu-6(1) son esencialmente electrostáticas aunque pueden existir otros tipos de atracciones como las fuerzas de van der Waals entre las especies orgánicas y la superficie de la zeolita así como

entre las propias especies orgánicas. Como primera hipótesis se puede considerar el pH de la solución de intercambio importante a la hora de ayudar a cationes grandes como los de CTA^+ a penetrar en las galerías de las zeolitas laminares, más que para el caso de cationes pequeños como los de Na^+ . De hecho, en el proceso de intercambio del precursor zeolítico laminar MCM-22P es necesario un valor alto de pH para favorecer el intercambio iónico ya que genera centros SiO^- cargados negativamente [48]. A parte de esto, en zeolitas con valores Si/Al de moderados a altos como la Nu-6(1) parte del agente estructurante puede no estar protonado. Pergher y cols. [75] distinguían para la MCM-22P cuatro situaciones diferentes en que podía encontrarse el agente estructurante, en este caso la hexametilénimina (HMI): moléculas neutras o protonadas localizadas entre el espacio que separa las láminas o dentro de la porosidad de éstas. Sólo las moléculas de amina protonadas localizadas en las galerías del precursor laminar serían intercambiables por otros cationes como el Na^+ .

La cantidad teórica de 4,4'-bipiridina ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$) que contiene la Nu-6(1) ($\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{H}_8\text{Si}_{24}\text{O}_{52}$) estimada por Zanardi y cols. [41] es de 29,2 % en peso. Este valor difiere del 23,0 % observado en los análisis TGA para el precursor de Si/Al 45. De hecho, como se ha visto en el apartado 2.3.1, se calculó esta cantidad como el promedio de 28 muestras considerando la pérdida de peso producida entre los 190 y 580 °C y el resultado fue $23,0 \pm 1,4$ %. Otro aspecto importante es el hecho de que en el precursor zeolítico Nu-6(1) las moléculas de agente estructurante sólo se encuentran emplazadas en las galerías entre las láminas y no dentro de los poros debido al pequeño tamaño que presentan estos.

Previo al proceso de intercambio del precursor con una amina de cadena larga y posterior exfoliación, se estudió el intercambio del agente estructurante interlaminar por cationes Na^+ .

2.3.3.1 Intercambio con cationes Na^+

En el apartado experimental del presente capítulo se han recogido, en la Tabla 3, las condiciones de intercambio con NaOH de tres muestras de precursor Nu-6(1). A continuación se presentan los resultados de extracción obtenidos mediante espectrometría UV y termogravimetría para cada una de ellas.

❖ Determinación de la biperidina extraída por UV

Na-Nu-6I

La Figura 35a muestra la cantidad de biperidina extraída a 17 °C de la muestra Na-Nu-6I frente al tiempo de contacto de ésta con la disolución de NaOH. Inicialmente el pH era 12,9. Al cabo de 60 horas en agitación se obtuvo un valor de extracción por análisis de UV de aproximadamente el 27% de la biperidina total presente en el precursor, 0,23 g por gramo de precursor. Puesto que en la dispersión de intercambio había exceso de moles de Na⁺ (325 mol de Na⁺ por mol de biperidina) este porcentaje de extracción alcanzado en estado estacionario significa que existía una proporción de amina no protonada del 73 %.

Un descenso en el pH de 12,9 a 10,5 mediante la adición de ácido clorhídrico produjo una situación favorable en el proceso de intercambio iónico como consecuencia de la protonación de parte de la amina presente en la Nu-6(1). Tal y como se observa en la Figura 35a se alcanzó un nuevo valor de extracción de biperidina constante de aproximadamente el 44 %.

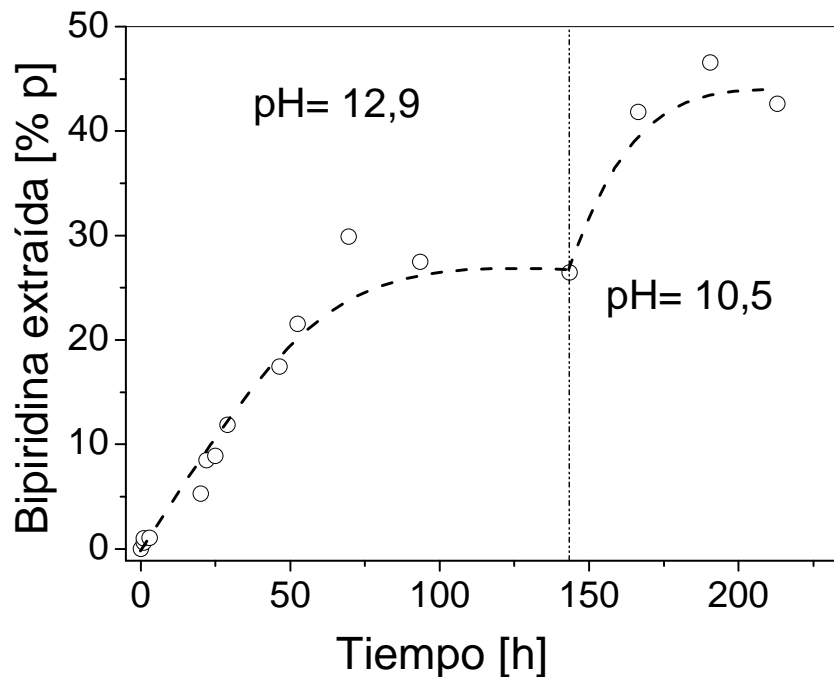


Figura 35. Representación de la biperidina extraída en el intercambio iónico con Na⁺ como función del tiempo para a) la muestra Na-Nu-6I y b) Na-Nu-6II.

Na-Nu-6II

El experimento anterior se reprodujo con otra muestra de Nu-6(1) a 25 °C y condiciones de pH ligeramente diferentes, Na-Nu-6II. Se obtuvo un valor final constante de extracción muy similar al de la muestra anterior.

Na-Nu-6III

Además del efecto del pH en el proceso de intercambio con cationes Na^+ se estudió también el efecto de la temperatura. En la Figura 36 se recogen los resultados obtenidos para la muestra Na-Nu-6III partiendo de unas condiciones de $\text{pH}=12,9$ y temperatura $17\text{ }^\circ\text{C}$. El valor de extracción de biperidina final en estas condiciones se alcanzó aproximadamente en el mismo periodo de tiempo y fue similar a los de las muestras Na-Nu-6I y Na-Nu-6II. A continuación se incrementó la temperatura hasta $40\text{ }^\circ\text{C}$ y la cantidad de biperidina extraída aumento hasta aproximadamente un 50 %. En este caso debería considerarse junto con el proceso de intercambio iónico el proceso de activación de la desorción por la temperatura. También el valor de solubilidad de la amina sería más favorable a $40\text{ }^\circ\text{C}$ (a $25\text{ }^\circ\text{C}$ se obtuvo un valor de solubilidad de $3,55\text{ mg/mL}$ para valores de pH entre 8 y 13).

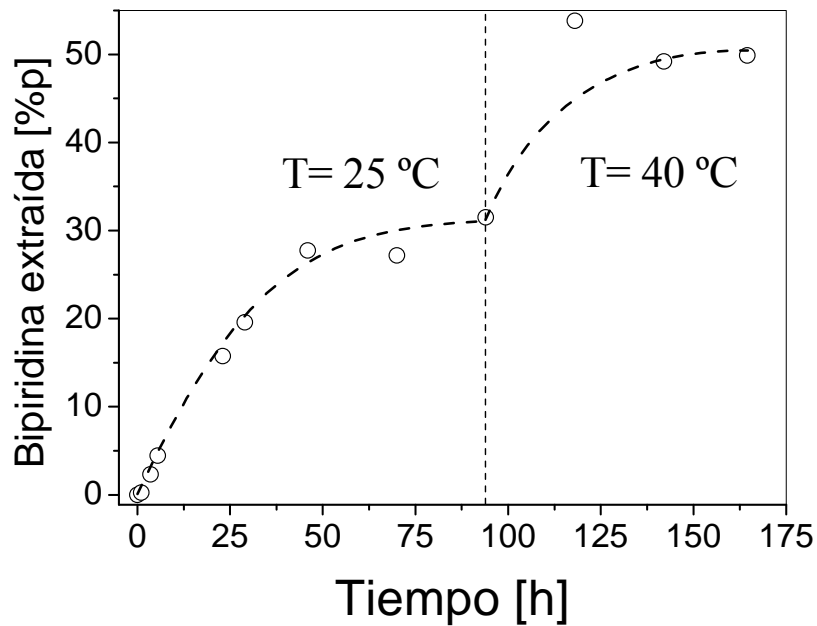


Figura 36. Biperidina extraída en el intercambio iónico con Na^+ como función del tiempo de la Na-Nu-6III.

❖ Análisis termogravimétrico

Las muestras se analizaron por termogravimetría hasta una temperatura de $580\text{ }^\circ\text{C}$. Las curvas de porcentaje de pérdida de peso frente a la temperatura de las muestras Na-Nu-6I, Na-Nu-6II y Na-Nu-6III se muestran en la Figura 37 junto con la curva de una muestra de Nu-6(1) sin intercambiar. Se diferencian tres intervalos de temperatura correspondientes a la eliminación de diferentes compuestos: un primer intervalo que va hasta los $190\text{ }^\circ\text{C}$ atribuido a

la desorción de agua, y un segundo y tercer intervalo de 190 a 390 °C y de 390 a 580 °C atribuidos a la pérdida de la bipyridina, protonada y no protonada respectivamente. Estas especies se alojan entre las láminas de la Nu-6(1) tal y como se ha observado previamente en las curvas DTG de diferentes precursores laminares Nu-6(1).

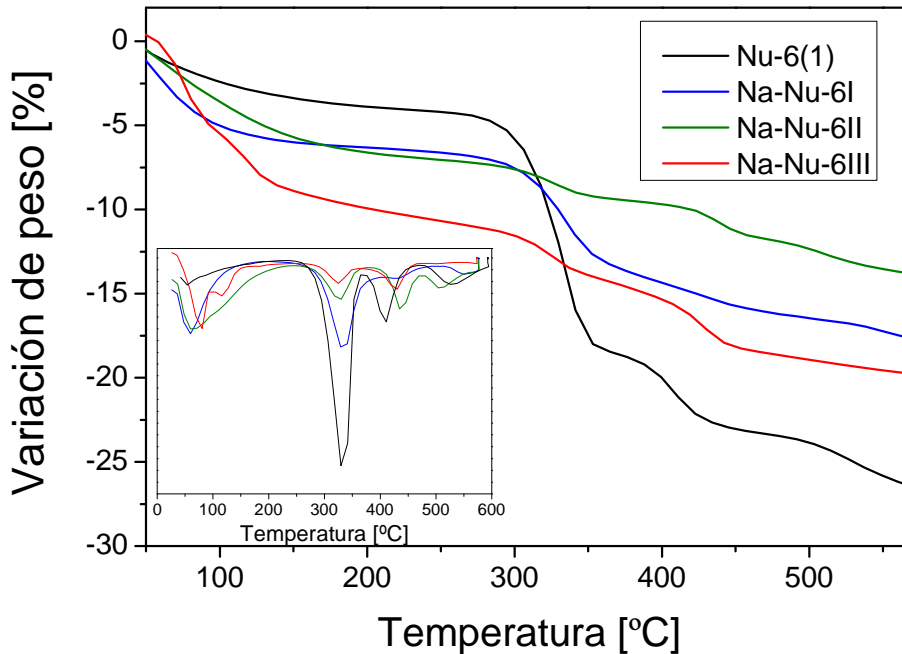


Figura 37. Curvas TGA de las muestras intercambiadas con Na⁺ junto con una muestra de precursor Nu-6(1).

En la Tabla 15 se recogen los valores de porcentaje de pérdida de peso en los tres intervalos diferenciados de temperatura para todas las muestras. El porcentaje de bipyridina para las muestras intercambiadas Na-Nu-6I, Na-Nu-6II y Na-Nu-6III es de 12,7 y 9,2 y 11,3%, respectivamente, y de 24,1 % para la muestra de Nu-6(1) sin intercambiar. Estos resultados son lógicos ya que parte de la materia orgánica del precursor zeolítico (bipyridina) se elimina en el proceso de intercambio con iones Na⁺.

Tabla 15. Pérdida de peso de Nu-6(1) (PZ17, Si/Al= 45), Na-Nu-6I, Na-Nu-6II y Na-Nu-6III

Muestra	Pérdida de peso [%]				Total C ₁₀ H ₈ N ₂	BH ⁺ /B
	25-190 °C	190-390 °C	390-480 °C	480-580 °C		
Nu-6(1)	3,8	15,4	4,3	4,4	24,1	3,6
Na-Nu-6I	6,3	7,7	2,2	2,8	12,7	3,5
Na-Nu-6II	6,4	3,2	2,3	3,7	9,2	1,4
Na-Nu-6III	9,7	5,3	3,6	2,4	11,3	1,5

Los análisis por termogravimetría permitieron calcular para estas muestras una eliminación de biperidina del 50, 40 y 44 % considerando un 23 % de biperidina en la Nu-6(1). Estos resultados son muy parecidos a los porcentajes de extracción obtenidos a partir del análisis por espectroscopia UV que se recogen en la Tabla 16 y que son 44,4, 43,9 y 52,1 %, respectivamente. Además estos análisis sugieren, de acuerdo con lo propuesto por Pergher y cols. [75] para las moléculas de amina interlaminar de la MCM-22P, que las pérdidas de peso en los intervalos de temperatura de 190-390 y 390-480 °C se atribuyen, respectivamente, a la biperidina protonada (BH⁺) y neutra (B). De hecho la pérdida de peso de 190 a 390 °C disminuyó continuamente con el intercambio de Na⁺ (Tabla 15) siendo la relación BH⁺/B de las muestras Nu-6(1) PZ17, Na-Nu-6I, Na-Nu-6II y Na-Nu-6III de 3,6, 3,5, 1,4 y 1,5 respectivamente. La pérdida de peso de 480 a 580 °C se atribuye a la oxidación de biperidina remanente o de sus productos de descomposición.

Tabla 16. Resultados de las pruebas de intercambio de Nu-6(1) con Na⁺

Muestra	pH	Temp. [°C]	Pérdida de peso [%]^a	Biperidina extraída [%]
Na-Nu-6I	10,5-12,9	17	12,7	44,4
Na-Nu-6II	11,1-13,2	25	9,2	43,9
Na-Nu-6III	12,9	21-40	11,3	52,1

^a las pérdidas en peso fueron calculadas a partir de los datos de TGA entre 190 y 580 °C.

❖ Análisis químico

El intercambio con Na⁺ se evidenció mediante análisis químico. La concentración molar de Na se determinó por ICP en la muestra Na-Nu-6II y resultó ser 2,6 veces mayor que la cantidad molar de biperidina extraída. Esto significa que los sitios de intercambio iónico también están relacionados no sólo con moléculas protonadas de biperidina sino también con H⁺ que compensan grupos SiO⁻. Los grupos cargados negativamente que contienen Al estarían en una concentración menor puesto que los análisis químicos de Na están en concordancia con la relación molar Na/Al de 26 considerando que la relación Si/Al de 45 se mantuvo constante a lo largo del proceso de intercambio.

2.3.3.2 Intercambio con cationes de cadena larga

Para llevar a cabo la deslaminación del precursor zeolítico Nu-6(1) es necesario un paso previo de hinchamiento mediante el intercambio de las moléculas del agente estructurante que se encuentran alojadas entre sus láminas por moléculas de cadena más larga tal y como describieron Corma y cols. en 2001 [17]. Estos autores encontraron nuevos picos de difracción a 2θ de $2,3^\circ$ (correspondiente a un espaciado basal de 4,0 nm) y de 3° (espaciado $\approx 2,85$ nm) tras el tratamiento del precursor Nu-6(1) durante 16 horas a pH 12 y 80°C con CTA^+ y DTA^+ , respectivamente. De acuerdo con esto, Zubowa y cols. en 2008 [50] observaron una intensidad de difracción elevada tras el tratamiento de Nu-6(1) con CTA^+ (pH 12 y 100°C durante 90 horas) a 2θ de $2-3^\circ$ (espaciado $\approx 3,2$ nm). Estos resultados difieren del obtenido por Lima y cols. también en 2008 [51], quienes tras el tratamiento de Nu-6(1) a pH 12 y temperatura ambiente durante 15 días no observaron, por difracción de rayos X, el hinchamiento de las láminas de este precursor.

A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante espectrometría UV, difracción de rayos X, termogravimetría, adsorción-desorción de N_2 , microscopía electrónica y resonancia magnética nuclear de las muestras indicadas en la Tabla 4 del apartado experimental.

❖ Determinación de la biperidina extraída por UV

Al igual que para el intercambio con cationes Na^+ se realizó un seguimiento de la extracción de la biperidina mediante espectrometría de UV de la muestra CTA-Nu-6I. Se partió de temperatura ambiente y pH 12,9 con una relación en peso de $\text{CTABr}/\text{Nu-6(1)}$ de 1. La relación molar $\text{CTA}^+/\text{biperidina}$ en la dispersión fue de 1,9 considerando 0,23 g de biperidina por gramo de Nu-6(1).

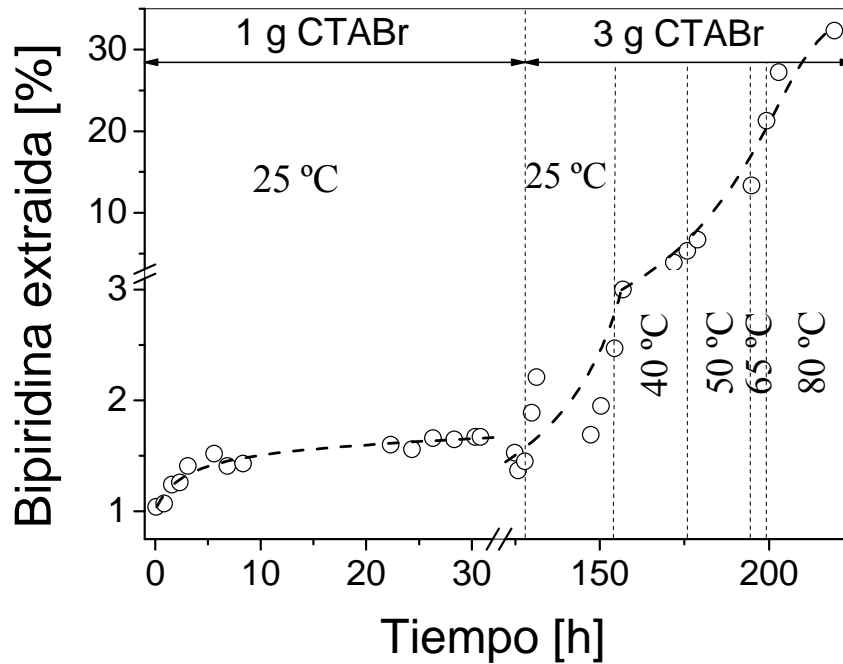


Figura 38. Resultados de extracción de biperidina en el intercambio con CTABr.

La cantidad de biperidina extraída alcanzó un valor constante del 1,7 % tal y como se muestra en la Figura 38. Este valor aumentó hasta el 2,5 % cuando se aumentó la cantidad de CTABr en la dispersión hasta 3 g por gramo de precursor zeolítico (relación molar CTA^+ /biperidina de 5,6). Estos resultados tan bajos de extracción de amina sugieren que el proceso de intercambio con iones CTA^+ está controlado por la adsorción de CTA^+ en la Nu-6(1) y no por la desorción de biperidina. Es más, un incremento del exceso de cationes tuvo una contribución positiva al bajo rendimiento del proceso global.

Se estudió en esta misma muestra la influencia del incremento de la temperatura en los valores de extracción. Se aumentó la temperatura a 40, 50, 65 y 80 °C sucesivamente y los porcentajes de extracción fueron 3,9, 6,7, 13,3 y 32,3 %, respectivamente, sin llegar a alcanzarse el estado estacionario tras aproximadamente los 10 días que duró el experimento y tal y como se observa en la Figura 38. Para temperaturas tan altas se debe tener en cuenta también que se produjo la disolución de parte del precursor inicial tal y como se comprobó al pesar el sólido final obtenido. Por lo tanto condiciones de temperatura y pH elevados conducen a la disolución de una fracción importante de precursor. Frontera y cols. [67] alcanzaron unos valores finales de sólido del 19 y 42 % dependiendo de la relación Si/Al del precursor de partida, 50 y 20 respectivamente, durante la transformación de MCM-22P en ITQ-2 a pH 12,5 y 50 °C. Adicionalmente, el sólido recuperado al final del experimento

mostró tan solo un pequeño pico a ángulos bajos que indicaba un bajo rendimiento del proceso de intercalación o hinchamiento.

Como consecuencia de estos resultados preliminares se seleccionaron condiciones menos severas para dos nuevos experimentos de intercambio. El primero ellos se realizó a pH 12 y temperatura ambiente, en una aproximación similar a la de la deslaminación de MCM-22P por Maheshwari y cols. [19] para evitar la disolución del precursor zeolítico (muestra CTA-Nu-6II,). El segundo de los experimentos se realizó a pH 9, atamponando la dispersión mediante la adición del aminoácido arginina, y temperatura de 80 °C para favorecer la adsorción del surfactante. Los aminoácidos han demostrado ser muy eficaces a la hora de atamponar las dispersiones de materiales laminares porosos [20, 78]. Este pH de 9 está lejos del punto cero de carga de la sílice (pH 2) y una parte importante de los silanoles de las láminas de sílice de la Nu-6(1) deberían estar cargados negativamente favoreciendo, de este modo, la interacción electrostática entre las láminas de la zeolita y los cationes CTA^+ . En cualquier caso la cantidad de bipyridina extraída determinada mediante espectrometría UV fue en ambos experimentos del 3-5 %, es decir, no se produjo la intercalación de CTA^+ tal y como se comprobará más adelante en los resultados de difracción de rayos X. En ambos experimentos se recuperó la mayoría del sólido inicial por lo que las condiciones fueron óptimas para evitar el proceso de disolución observado en la primera de las pruebas.

Las pruebas de intercambio partiendo de precursores con menor cantidad de Al, relaciones Si/Al de 77 y 352, condujeron también a un bajo porcentaje de bipyridina en la solución de intercambio, por lo que a diferencia de lo que ocurre para la MCM-22P, no se observa mejora en la intercalación de CTA^+ con muestras con menor cantidad de Al.

❖ Difracción de rayos X

Al reproducir los pasos de intercambio típicos de Corma y cols. con bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr) a 80 °C y pH próximo a 13 (muestra denominada CTA-Corma, Tabla 17) se observó una gran pérdida de material por disolución, tal y como se ha comentado en el apartado anterior para la muestra CTA-Nu-6I. Mediante análisis de difracción de rayos X se observó el desplazamiento del primer pico de $6,5^\circ$ a un ángulo 2θ más bajo, en torno a $2,5^\circ$ (Figura 39). La aparición de este nuevo pico indica un aumento del espacio interlaminar consecuencia de la intercalación de los cationes CTA^+ en el espacio interlaminar de la Nu-6(1) y que equivale a una distancia de aproximadamente 4 nm. Se descarta la formación de

MCM-41 que puede producirse a estas condiciones de temperatura y pH ya que este pico a $2,5^\circ$ desaparece tras la calcinación de la muestra (Figura 39).

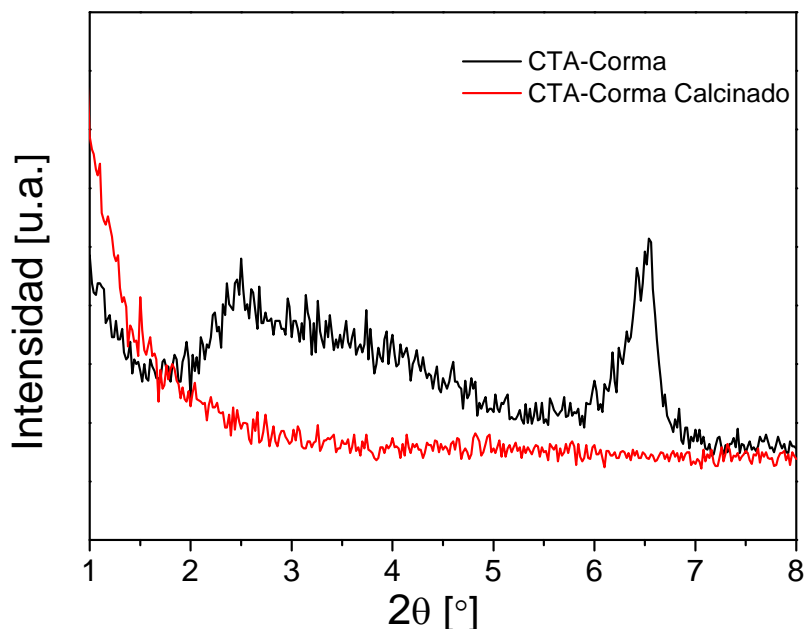


Figura 39. XRD del Nu-6(1) hinchada mediante CTA^+ .

Para las muestras CTA-Nu-6II y CTA-Nu-6III los análisis de difracción de rayos X de ángulo bajo no indicaron hinchamiento de las láminas (no mostrados). Los bajos valores de biperidina extraída obtenidos por espectrometría UV ya adelantaban que no se había producido la intercalación de CTA^+ . Estos resultados y los obtenidos en los intercambios con Na^+ apoyan la idea de que el paso que impide el intercambio de cationes de cetiltrimetilamonio y consiguiente intercalación por cationes de biperidina es la entrada de los primeros.

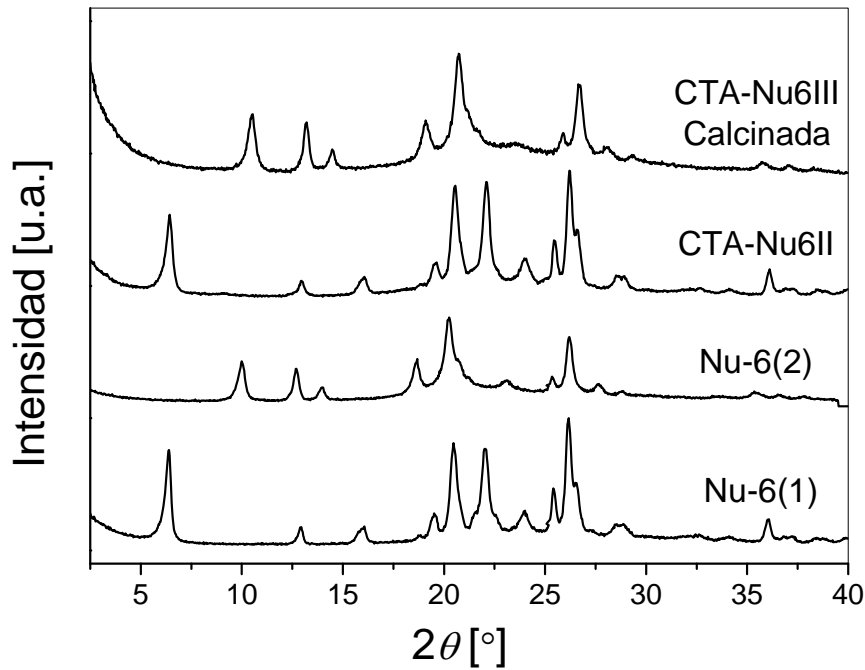


Figura 40. XRD de CTA-Nu-6II y CTA-Nu-6III calcinada junto con los de Nu-6(1) y Nu-6(2).

El difractograma de rayos X correspondiente a la muestra CTA-Nu-6II es esencialmente igual al del precursor zeolítico Nu-6(1), lo cual significa que el procedimiento de intercambio en estas condiciones no produce ni el hinchamiento del material, ya que a ángulos menores de $6,5^\circ$ no se observa ningún pico, ni la amorfización del sólido. Se obtuvo un resultado similar con la muestra CTA-Nu-6III que tras ser calcinada dio lugar a un difractograma igual al de la Nu-6(2) tal y como se muestra en la Figura 40.

Las muestras CTA-Nu-6IV y CTA-Nu-6V tampoco mostraron cambio alguno en el difractograma con respecto al de la Nu-6(1) (no se muestra), con lo que se vuelve a confirmar que no se ha producido intercalación de cationes surfactante entre las láminas de estos precursores preparados con menor cantidad de Al.

❖ Análisis termogravimétrico

Las curvas TGA de las muestras tratadas con CTA^+ se muestran en la Figura 41 junto con la perteneciente al precursor zeolítico Nu-6(1). Se observa que éstas son más complejas tras el tratamiento con moléculas de alquilamonio diferenciándose cinco pérdidas de peso: 25-150 °C desorción de H_2O , 150-290 °C desorción/descomposición de CTA^+ , 290-410 °C desorción de bipyridina protonada, 410-480 °C desorción de bipyridina no protonada y 480-

580 °C degradación térmica total de CTA^+ y biperidina. Los datos de pérdida de peso de todas las muestras divididas en estos intervalos de temperatura aparecen en la Tabla 17. Como se ha visto por XRD, el hinchamiento de la Nu-6(1) con CTA^+ se produce tan sólo parcialmente empleando las condiciones severas de pH en torno a 13, temperatura de 80 °C y relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Nu-6(1)}$ de 21,5 correspondiente a la muestra CTA-Corma. Efectivamente esta muestra presentan una mayor cantidad de pérdida de peso en el intervalo de temperatura relacionado con la pérdida de este catión de cadena larga (150-290 °C), 10,5%. Como es lógico, parte de la biperidina (protonada y no protonada) es intercambiada y sale del espacio interlaminar, la pérdida atribuida a la desorción/descomposición de esta especie (290-480 °C) es de tan sólo 14,8% cuando en la Nu-6(1) PZ17 es de 24,1 %.

Para el resto de muestras no se ha producido hinchamiento de las láminas, tal y como indican sus difractogramas, aunque muestran pérdidas de peso de entre 2,9 y 6,1% relacionadas con los cationes CTA^+ . Estas pérdidas son consecuencia de que, aunque no se logre intercalar estas especies entre las láminas es posible que se alojen en defectos de la estructura del precursor o se adsorban en la superficie de éste.

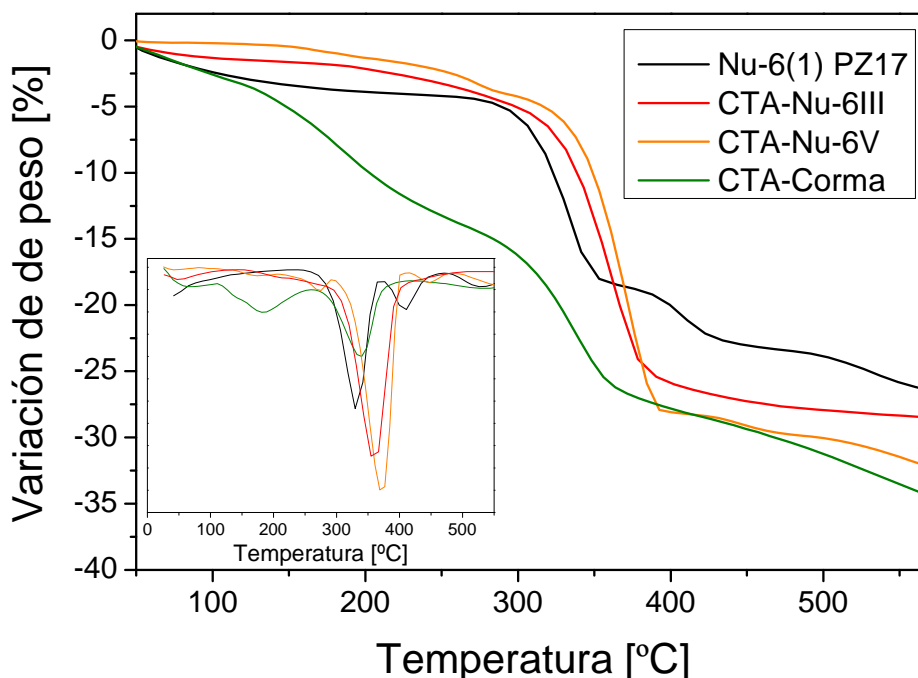


Figura 41. Curvas TGA de algunas de las muestras tratadas con CTA^+ .

Tabla 17. Resultados de TGA de las muestras tratadas con CTA⁺

Muestras	Si/Al	Pérdida de peso [%]					C ₁₀ H ₈ N ₂ +CTA ⁺
		25-150°C	150-290°C	290-410°C	410-480°C	480-580°C	
CTA_Corma	45	5,1	10,5	12,5	2,3	6,3	31,6
CTA-Nu-6I	45	1,9	6,1	20,0	1,9	6,6	34,6
CTA-Nu-6II	45	1,9	3,4	23,7	1,5	5,6	34,2
CTA-Nu-6III	45	1,6	2,9	21,8	1,4	2,4	28,5
CTA-Nu-6IV	77	0,7	5,4	23,5	1,0	4,3	34,2
CTA-Nu-6V	352	0,5	3,5	24,2	1,6	5,1	34,4

❖ Adsorción-desorción de nitrógeno

Los resultados texturales obtenidos para todas las muestras tratadas con CTA⁺ aparecen en la Tabla 18 junto con los valores obtenidos por varios autores tanto para la Nu-6(2) como para el precursor Nu-6(1) exfoliado. Se observa que la mayoría de los resultados de superficie BET de zeolitas Nu-6(2) que aparecen en bibliografía tienen valores muy similares a las que se obtienen en este trabajo. En cuanto a las muestras de Nu-6(1) tratadas con CTABr y posteriormente calcinadas se observa que el mayor valor lo presenta la CTA-Corma, 361 m²/g, ya que es la única muestra en la que se ha conseguido hinchar las láminas mediante la intercalación de la cadena de alquilamonio. Este valor es ligeramente inferior al obtenido por Zubowa y cols. [50] pero sigue siendo un valor alto en comparación con los obtenidos para la zeolita Nu-6(2). También son muy significativos los valores de área BET obtenidos para el resto de muestras de Nu-6(1) de relación Si/Al=45 tratadas con CTA⁺ y que no han podido ser hinchadas, alcanzándose valores en torno a 300 m²/g. Este aumento de superficie externa indica que se ha producido, en menor medida, la exfoliación o deslaminación parcial de las láminas sin necesidad de producirse un estado intermedio de intercalación de los cationes CTA⁺. Se observa también que conforme disminuye la cantidad de Al en la estructura del precursor Nu-6(1) se obtienen sólidos con menor superficie externa al contrario de lo que proponía Frontera y cols. para la MCM-22 [67]. Lima y cols. [51] obtienen un valor BET inferior al presentado en este trabajo, 151 m²/g, y que en su caso tampoco observan por XRD el hinchamiento del precursor, incluso trabajando con una relación Si/Al menor, en torno a 30, que como se ha visto favorece el proceso de deslaminación. Los resultados de *t-plot* indican que el valor de área es prácticamente área externa y que el volumen de microporo es prácticamente despreciable frente al volumen total. En realidad la zeolita Nu-6(2) presenta

microporosidad aunque estos poros son de tamaños menores a las dimensiones de la molécula de N₂, tal y como se deduce de su estructura, y por lo tanto no se puede cuantificar.

Parte de la muestra CTA-Nu-6I se calcinó antes de ser tratada en ultrasonidos y se observó un valor de área BET de 302 m²/g, superior al valor de 263 m²/g obtenido tras este tratamiento, como consecuencia de la pérdida de las partes del sólido más finas en la manipulación de las soluciones. Esto también indica que, al menos en las condiciones estudiadas aquí, el proceso de ultrasonidos no ayudaría en el proceso de exfoliación y que la obtención de áreas externas mayores se debe tan sólo al tratamiento con CTA⁺.

Tabla 18. Propiedades texturales de las muestras de Nu-6(1) tratadas con CTA⁺

Muestra	Si/Al	S _{BET} [m ² /g]	S _{MIC} (t-plot) [m ² /g]	S _{EXT} [m ² /g]	V _{TOT} ^c [cm ³ /g]	V _{MIC} (t-plot) [cm ³ /g]
Nu-6(2) ^a	45	79	44	35	0,1116	0,0220
Nu-6(2) ^b	45	64	-	-	0,154	-
Nu-6(2) ^c	36	25	-	-	0,01	-
Nu-6(2)	45	52	4	48	0,1480	0,0024
Nu-6(2)	352	38	4	34	0,1140	0,0016
Nu-6(1)exf ^a	45	611	23	588	0,5818	0,0120
Nu-6(1)exf ^b	45	434	-	-	0,3690	-
Nu-6(1)exf ^c	29	151	-	-	0,07	-
CTA-Corma	45	361	-	361	0,7719	-
CTA-Nu-6I ^d	45	302	-	302	0,4567	-
CTA-Nu-6I	45	263	7	256	0,6340	0,0044
CTA-Nu-6II	45	292	-	292	0,3329	-
CTA-Nu-6III	45	272	6	266	0,3514	0,0003
CTA-Nu-6IV	77	128	9	119	0,3769	0,0031
CTA-Nu-6V	352	35	5	29	0,1001	0,0023

^aValores de Corma y cols. [17].

^bValores de Zubowa y cols. [50].

^cValores de Lima y cols. [51].

^dCTA-Nu-6I antes del tratamiento con US.

^eVolumen de poro a presión relativa de 0,978.

En la Figura 42 se comparan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ para las muestras CTA-Corma, CTA-Nu-6III, CTA-Nu-6IV y CTA-Nu-6V. Todas ellas son de tipo IV, según la clasificación de la IUPAC, con pequeños loops de histéresis. Estas se saturan a

presiones relativas más bien altas, algo que sugiere la condensación capilar del nitrógeno entre partículas de pequeño tamaño (producidas por la exfoliación).

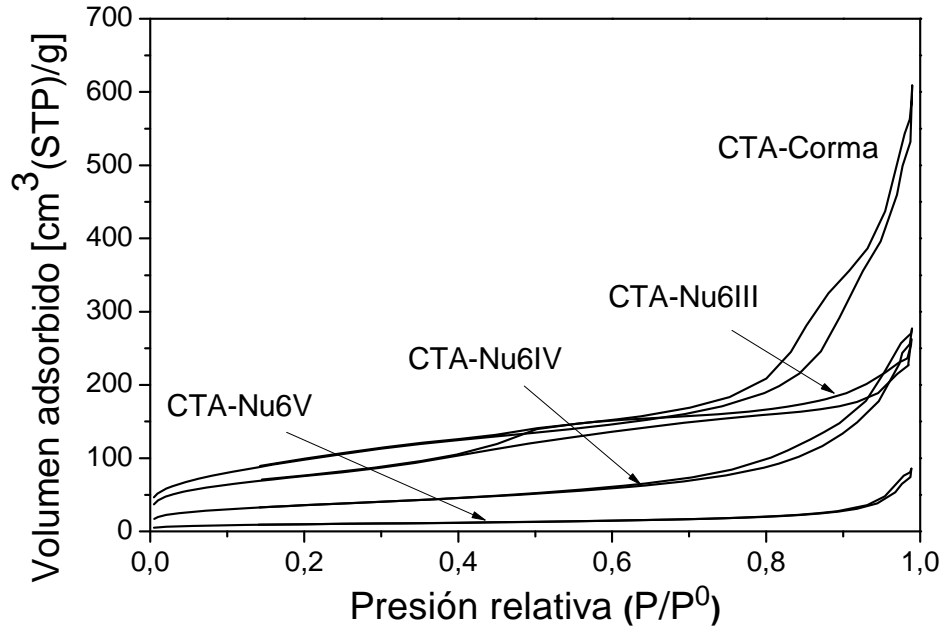


Figura 42. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de varias muestras tratadas con CTA^+ .

❖ Microscopía electrónica

Mediante microscopía electrónica de barrido y de transmisión se observaron cambios en la morfología de los agregados laminares, más concretamente en los espesores de las láminas. En la Figura 43a se muestra una imagen de SEM de una partícula exfoliada de la muestra CTA-Nu-6II. Por comparación con las imágenes de SEM de los agregados de Nu-6(2) (Figura 32b), se observa que sus láminas poseen espesores menores. En la imagen de TEM de la Figura 43b se corrobora esta nueva situación, llegándose a apreciar partículas de tan sólo 5 nm de espesor. La Figura 43c corresponde a una imagen de TEM de parte de una lámina individual incompleta de Nu-6(2) tras el proceso de exfoliación y la Figura 43d es el SAED de la imagen de TEM anterior en la dirección [100]. A partir de éste se puede calcular el parámetros de celda c (la reflexión indexada como (002) corresponde a la distancia entre dos pentasilos en la Nu-6(2) y equivale a la mitad del parámetro c). Este y otros espectros SAED que no se muestran permitieron calcular todos los parámetros de celda: a , b , c y β (16,8 Å, 5,0 Å, 13,9 Å y 107,2°, respectivamente) y prácticamente coinciden con los obtenidos para

la Nu-6(2) sin exfoliar por Zanardi y cols. [41]: 17,3 Å, 5,0 Å, 13,8 Å y 106,0 °, respectivamente.

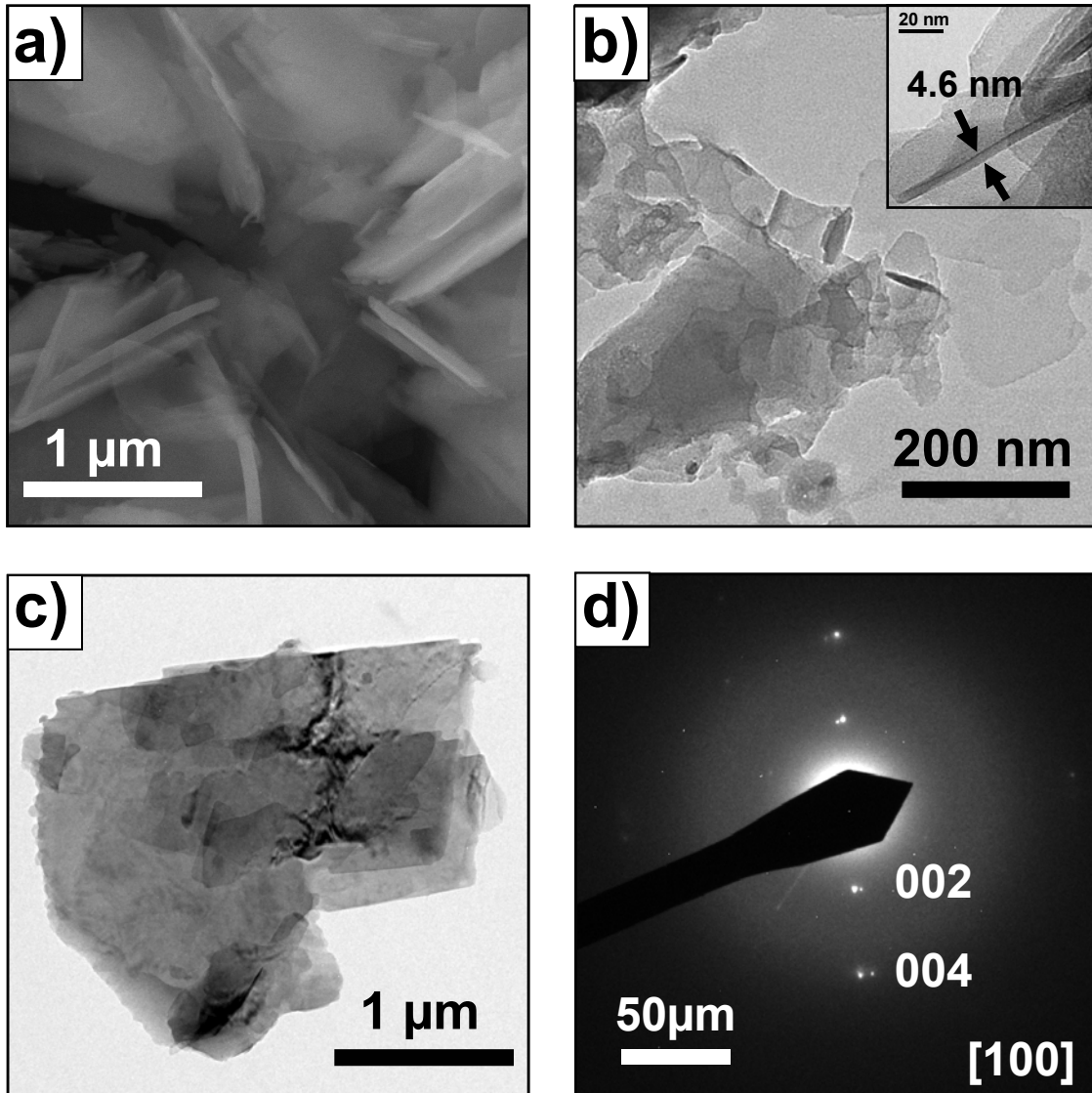


Figura 43. a) Imagen de SEM de la muestra CTA-Nu-6II, b y c) Imágenes de TEM de CTA-Nu-6II y d) SAED correspondiente a c) (dirección [100]).

Para tener una idea del rendimiento del proceso de exfoliación relacionado con la disminución del espesor de las partículas la muestra CTA-Nu-6II se dispersó en un polímero (polisulfona), se cortaron secciones muy finas con un ultramicrotomo y se observaron al TEM. Se midieron los espesores de aproximadamente 290 partículas presentes en un total de cinco de imágenes como la de la Figura 44a y se representó el número acumulado de partículas normalizado (N/N_T en donde N es el número de partículas que poseen un

determinado espesor y N_T el número acumulado total de partículas) como función del espesor de partícula en nm (Figura 44b). Para N/N_T de 0,5 se obtuvo un espesor medio de partículas de 18 nm. El valor de espesor máximo obtenido fue de unos 100 nm y corresponde a partículas no exfoliadas.

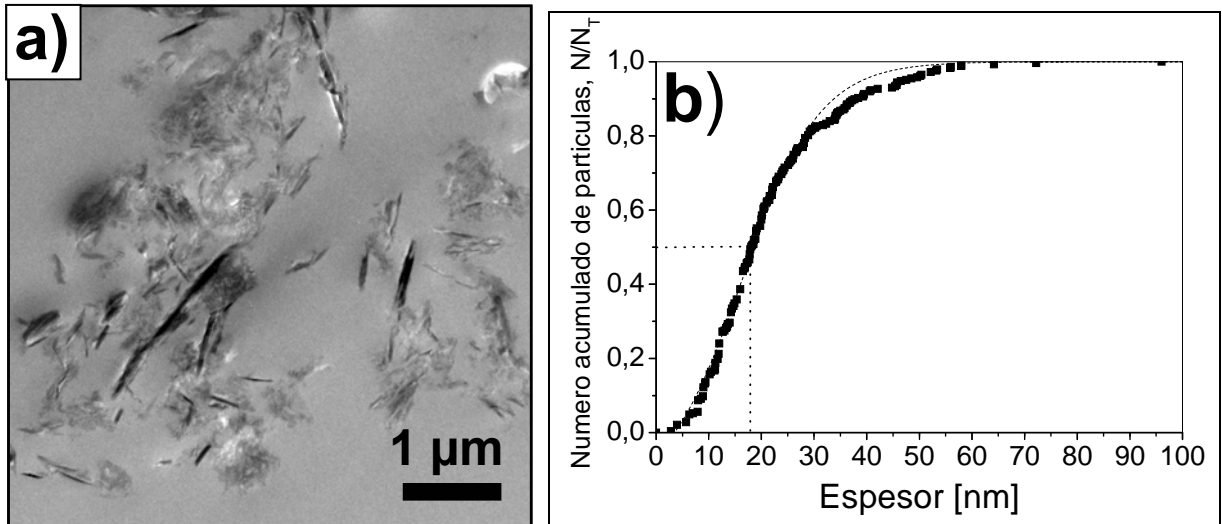


Figura 44. a) Imagen de TEM de partículas de Nu-6(2) exfoliadas (CTA-Nu-6II) embebidas en polisulfona (4% en peso de Nu-6(2)) y b) Número acumulado de partículas normalizado frente al espesor de partícula.

La Figura 45a es una imagen de TEM de una partícula de Nu-6(2) exfoliada en la que se observan varias láminas que se encuentran en el borde de un agregado junto con el SAED de la lámina señalada mediante un círculo en la dirección [001]. Se observan las reflexiones (002) y (004), aunque en este caso la reflexión (002) corresponde a la mitad del parámetro de celda a , es decir, a la distancia interlamina. Este mismo conjunto de 20 nm de espesor formado por varias láminas individuales representa el espesor promedio del material una vez sometido al proceso de exfoliación y mediante su ampliación (Figura 45b) y se consiguieron medir las distancias correspondientes al espaciado interlamina, 0,8 nm que corresponde con el ángulo 2θ de $10,6^\circ$ en el difractograma de rayos X, y el espesor de cada una de las láminas estructurales, 0,4 nm.

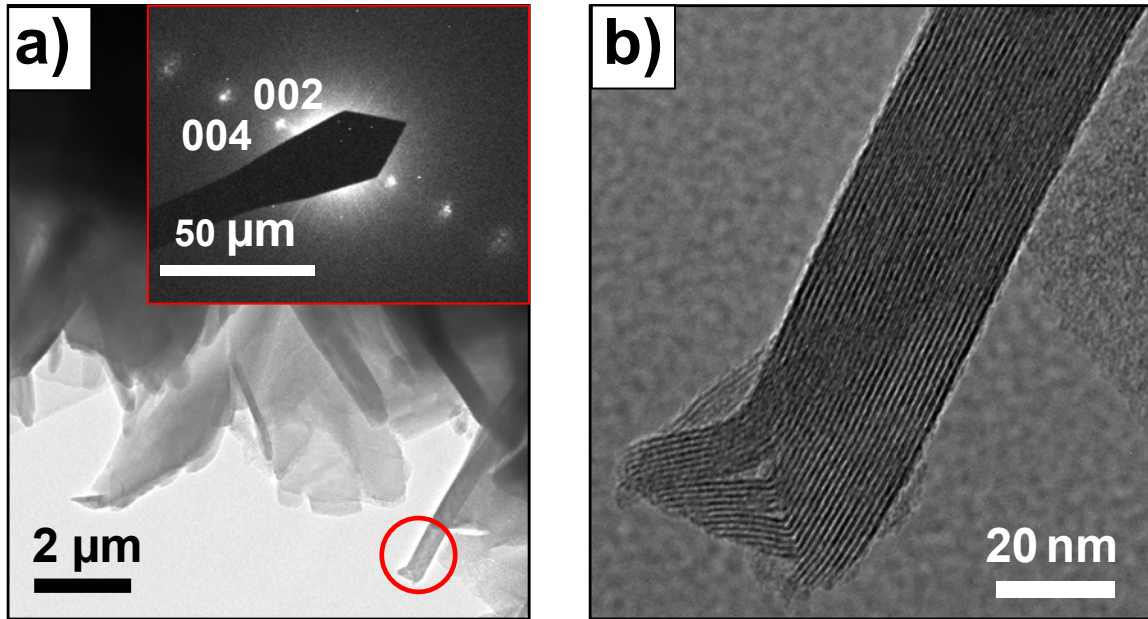


Figura 45. a) Imagen de TEM de CTA_Nu-6III y SAED de de la zona marcada con un círculo rojo (dirección [001]) y b) detalle de esta zona.

❖ Resonancia magnética nuclear

En la Figura 46 se muestran los espectros ^{29}Si MAS NMR del precursor zeolítico Nu-6(1) con relación Si/Al de 45, de la zeolita Nu-6(2) obtenida por calcinación de esta misma Nu-6(1) y la muestra exfoliada CTA-Nu-6III que presenta un área BET de $272 \text{ m}^2/\text{g}$. Se observan dos resonancias en el espectro de la Nu-6(1), una a -112 ppm correspondiente a especies Q^4 ($\text{Si}(4\text{Si})$) y otra a -103 ppm asignada a especies Q^3 ($\text{Si}(3\text{Si})$). Tras el proceso de calcinación a $580 \text{ }^\circ\text{C}$ las especies Q^3 de la Nu-6(1) correspondientes a grupos silanoles en las galerías de las láminas de la Nu-6(1) condensan y el precursor se transforma en la zeolita Nu-6(2) que tal y como se observa en el espectro NMR sigue teniendo en menor medida, especies Q^3 . Estas son debidas a los grupos silanoles presentes en su superficie externa. El espectro correspondiente a la muestra exfoliada CTA-Nu-6III muestra un aumento en la banda atribuida a las especies Q^3 ligado al aumento de la superficie externa tras el proceso de exfoliación con CTA^+ que se ha visto en los resultados del análisis de adsorción-desorción de nitrógeno y en otros trabajos de zeolitas deslaminadas [15, 16, 79]. Dada la alta relación Si/Al el pico Q^3 debería predominar frente a un hipotético pico atribuido al $\text{Si}(3\text{Si},1\text{Al})$ que aparece en el mismo valor de resonancia [19]. Se observa también un pico a -93 ppm atribuido a las especies Q^2 que evidencia la rotura de los enlaces Si-O-Si durante el proceso de exfoliación.

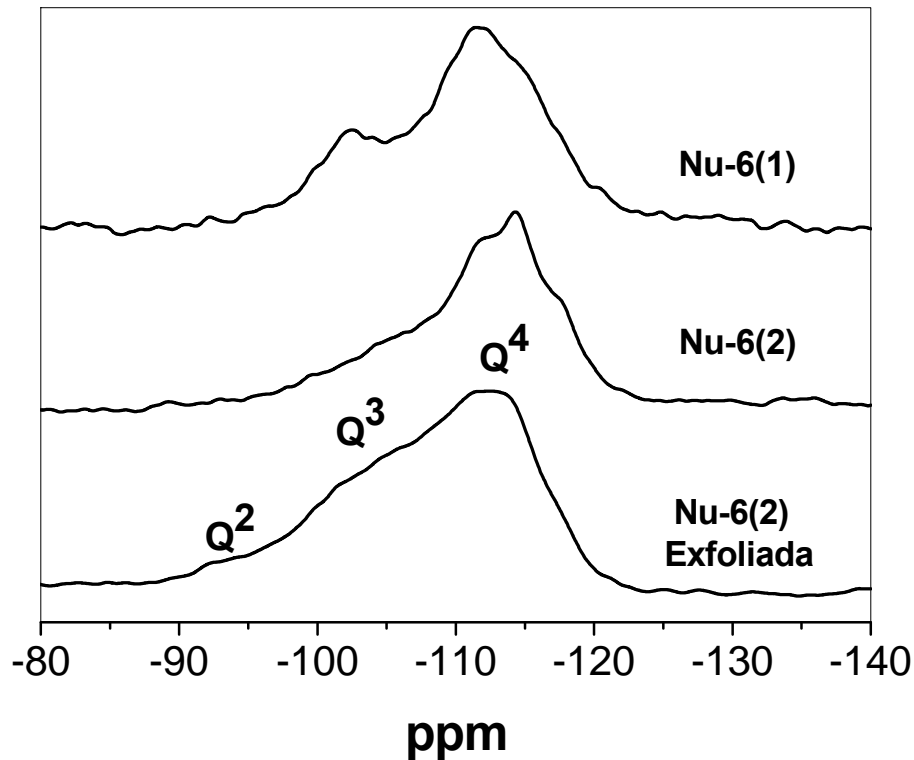


Figura 46. ^{29}Si MAS NMR de Nu-6(1) (Si/Al= 45), Nu-6(2) (Si/Al= 45) y CTA-Nu-6III.

A partir del tratamiento con CTA^+ del precursor zeolítico laminar Nu-6(1) bajo condiciones menos agresivas de pH y temperatura que las propuestas en la literatura se obtiene un material de alta superficie externa pero que conserva la cristalinidad de la Nu-6(2). Con las condiciones de altos valores de pH y temperatura descritas por Corma y cols. [17] se consiguen mayores valores de área externa debido al proceso de intercalación de las cadenas de alquilamonio entre las láminas y posterior separación de las mismas por tratamiento con ultrasonidos (deslaminación o exfoliación completa). Este material equivale a láminas completamente separadas unas de otras que en teoría deberían generar un difractograma en el que las reflexiones $(00l)$ desaparecieran y dejaran tan sólo las intensidades correspondientes a planos $(hk0)$. Sin embargo, los difractogramas de zeolitas deslaminadas no presentan picos, o si lo hacen éstos son difíciles de relacionar con la estructura previa. En el esquema de la Figura 47 se representan estas dos situaciones; se ha atribuido el término “deslaminación” a la obtención de láminas individuales. El término “exfoliación” corresponde a la obtención de un material en el que se consigue una mayor superficie externa como consecuencia de la separación de grupos de capas atómicas de Nu-6(1) y quizá un pequeño número de láminas individuales. En este caso la separación está causada por la penetración de un pequeño

número de moléculas de CTA⁺. Por último téngase en cuenta que estas dos palabras, deslaminación y exfoliación, a menudo se emplean como si fueran sinónimas

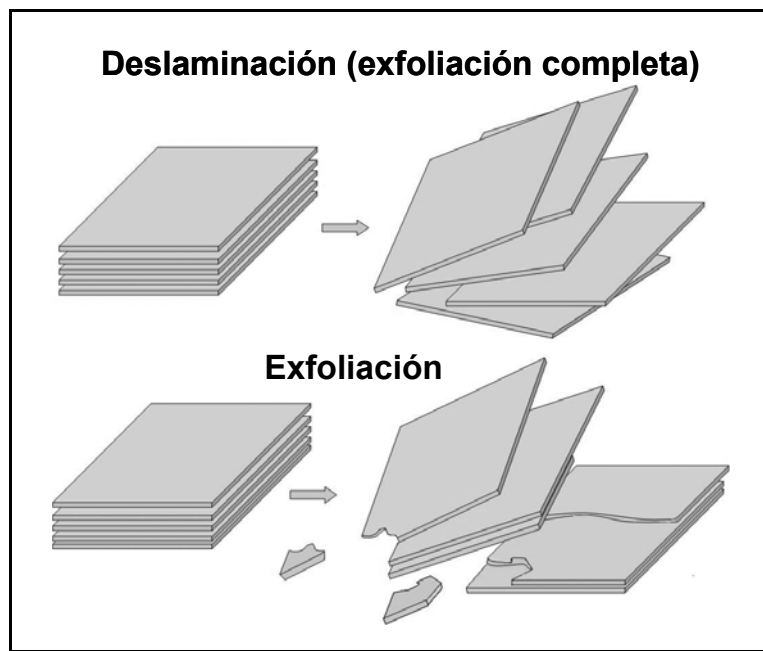


Figura 47. Esquema de los procesos de deslaminación y exfoliación.

2.3.4 OBTENCIÓN DE UZAR-S1

La obtención del material deslaminado UZAR-S1 a partir del titanosilicato laminar JDF-L1 se consigue, tal y como se ha explicado en el apartado 2.2.1.5, consiste en el aumento de su espacio interlaminar mediante la introducción de moléculas de nonilamina (hinchamiento) y posterior extracción química de éstas mediante ácido clorhídrico. De este modo se consigue separar

Para comprobar si se produce el hinchamiento del JDF-L1 con nonilamina se realizan análisis de difracción de rayos X. Una prueba fundamental del aumento del espacio interlaminar es la aparición de un nuevo pico a valores 2θ de $2,89^\circ$ correspondiente a la reflexión (001) (Figura 48). El difractograma del UZAR-S1 presenta picos ensanchados y levantamiento de la línea base que indica la presencia de material amorfo y que son típicos de materiales deslaminados [16, 17, 79].

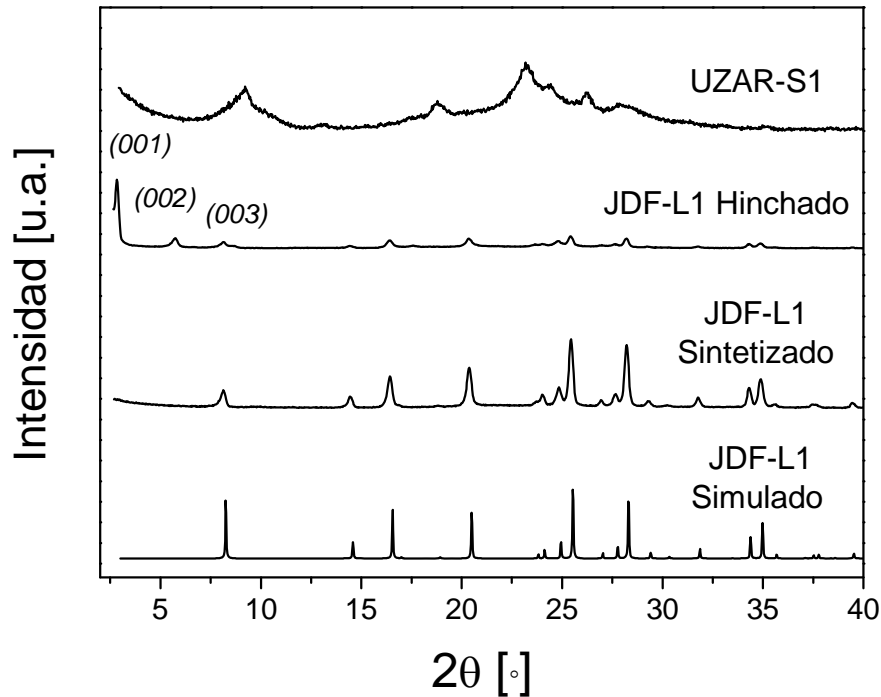


Figura 48. Difractograma de rayos X de JDF-L1 simulado, sintetizado, protonado, hinchado y UZAR-S1.

Los análisis de superficie BET realizados reflejan un área de $160 \text{ m}^2/\text{g}$ para el UZAR-S1. El JDF-L1 posee un área BET de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ por lo que se ha conseguido un aumento importante del área que indica una buena deslaminación del titanosilicato. La Figura 49a muestra una imagen de SEM del JDF-L1 en la que se observa la forma laminar de sus cristales formando, al igual que en la Nu-6(2), aglomerados de varias de éstas láminas micrométricas ($3 \times 3 \mu\text{m}$ y aproximadamente 100 nm de espesor). La Figura 49b muestra una imagen de TEM de este titanosilicato deslaminado en la que se láminas con espesores menores de 2 nm que equivaldrían a una o dos capas individuales. Esto confirma el proceso de deslaminación seguido por XRD y que tuvo lugar tras la extracción química de la nonilamina intercalada entre las capas de JDF-L1 [20].

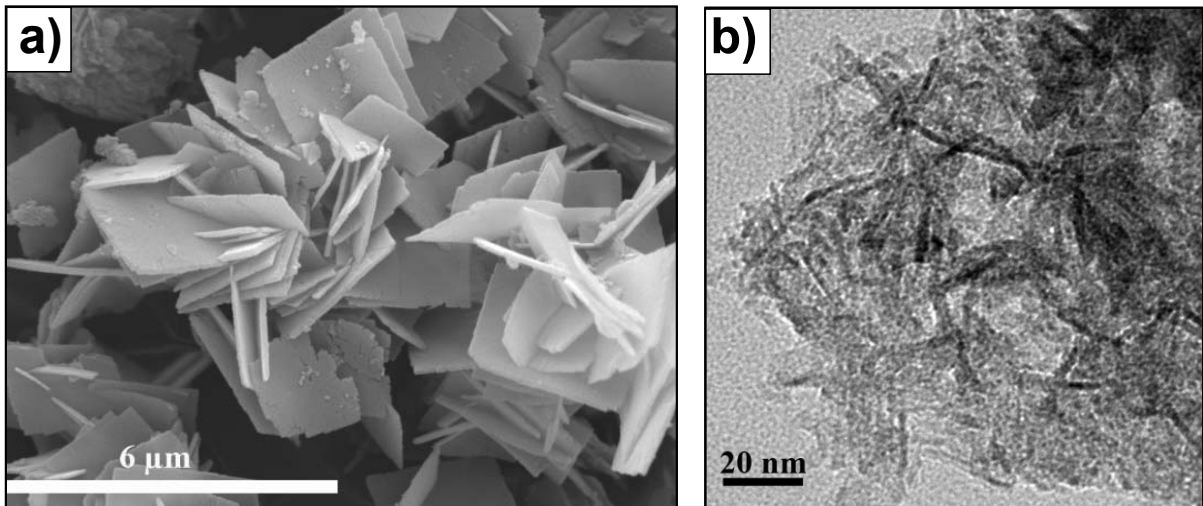


Figura 49. Imágenes de SEM; a) titanosilicato JDF-L1 y b) UZAR-S1

2.4 CONCLUSIONES

Tras analizar los resultados anteriores concernientes a la síntesis de materiales laminares porosos y la obtención, a partir de ellos, de sólidos que mantendrían la porosidad y cuyos valores de área externa son mayores, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Se puede sintetizar el precursor zeolítico laminar Nu-6(1) con diferentes relaciones Si/Al (30 - ∞) a 120 °C, rotación transversal del autoclave a 60 rpm y tiempos de síntesis de 3 y 4 días. Los cristales se encuentran formando agregados de 10-20 μm a partir de láminas de espesores nanométricos (menores de 100 nm).

- La calcinación de los precursores Nu-6(1), sintetizados con diferentes cantidades de Si/Al, a 580 °C da lugar a la zeolita Nu-6(2). La mayor cristalinidad se consigue a partir de Nu-6(1) pura sílice.

- Es posible cuantificar la desorción de la biperidina interlaminar de la Nu-6(1) producida por el intercambio iónico de Na^+ y CTA^+ mediante espectrometría UV.

- El descenso del pH en el intercambio con cationes Na^+ del precursor Nu-6(1) favorece la salida de la biperidina. El incremento en la temperatura de la solución de intercambio también favorece el proceso de extracción. Se observan unos porcentajes de

extracción de biperidina en torno al 50% tanto a pH 10 y temperatura ambiente como a 40 °C y pH 13.

- En el proceso de intercambio con CTA^+ de Nu-6(1) a temperatura ambiente se obtiene un valor muy pequeño de extracción de biperidina, lo cual sugiere que el proceso está controlado por la adsorción de los cationes CTA^+ y que concuerda con la ausencia del aumento interlaminar del precursor zeolítico. En condiciones de pH elevado y temperatura de 80 °C se produce la disolución de gran cantidad de precursor Nu-6(1).

- Es posible reproducir el intercambio de biperidina con cationes de CTA^+ a condiciones de temperatura de 80 °C y pH en torno a 13 (condiciones establecidas por Corma y cols. [17]) tal y como muestra el aumento del espaciado basal por XRD de 2θ $6,6^\circ$ (1,35 nm) a $2,5^\circ$ (4,0 nm). Este proceso de hinchamiento no se produce en la totalidad del sólido, ya que sigue existiendo la banda 2θ de $6,6^\circ$. Tras un tratamiento en baño de ultrasonidos y posterior calcinación se genera un sólido cuya área BET es de 361 m^2/g . Estas condiciones de intercambio producen una gran disolución del material de partida.

- Cuando se lleva a cabo el tratamiento con CTA^+ en condiciones de pH en torno a 9 (atamponado con una disolución de aminoácido) y a 80 °C para varios precursores con diferente relación Si/Al no se observa el intercambio de estas especies por la biperidina de la Nu-6(1). Sin embargo sí se genera un aumento del área BET como consecuencia de un proceso de exfoliación parcial sin necesidad que se produzca el hinchamiento. Tanto estas condiciones de pH menos severas, como el tratamiento con CTA^+ a temperatura ambiente y pH elevado (13) producen la exfoliación directa del precursor zeolítico Nu-6(1). Esto se evidencia mediante el aumento de área BET hasta valores en torno a 300 m^2/g y los difractogramas de rayos X y espectros SAED que muestran que se trata de materiales con las propiedades estructurales de la Nu-6(2). La Figura 50 representa tres materiales diferentes que se pueden obtener a partir del precursor zeolítico laminar Nu-6(1): la zeolita Nu-6(2) mediante su calcinación, la zeolita Nu-6(2) exfoliada mediante el tratamiento con CTA^+ y la zeolita deslaminada Nu-6(2) (ITQ-18) mediante el hinchamiento y tratamiento con US.

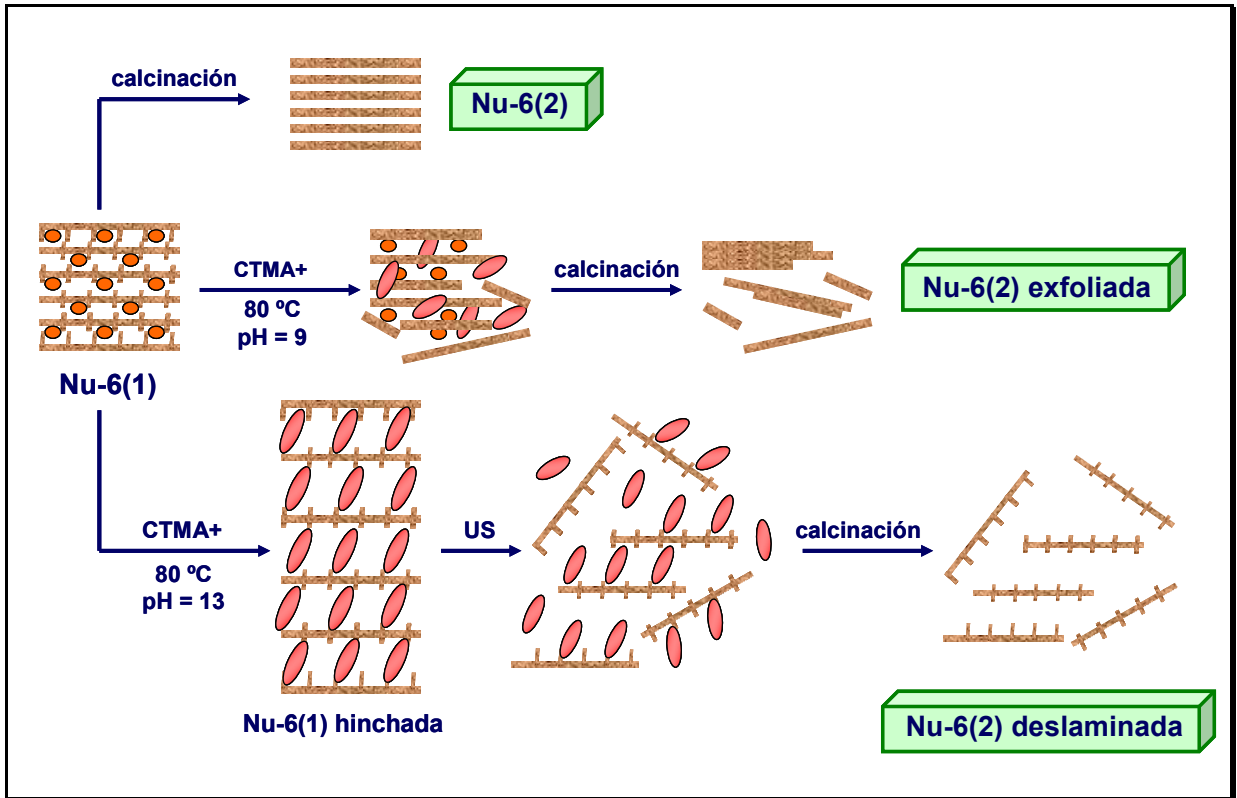


Figura 50. Esquema de obtención de zeolita Nu-6(2), Nu-6(2) exfoliada y Nu-6(2) deslaminada a partir del precursor zeolítico laminar Nu-6(1).

- Al disminuir la cantidad de aluminio estructural en la Nu-6(1) de partida se obtienen valores de área externa más bajos como consecuencia de la menor cantidad de defectos estructurales presentes en estas muestras (las cadenas de CTA^+ penetran tan sólo en estos defectos provocando la separación de ciertos fragmentos). La relación Si/Al de 45 en la estructura produce los mayores valores de área externa, es decir, el mayor grado de exfoliación.

- Tras un proceso de protonación, intercambio con nonilamina y extracciones químicas del titanosilicato laminar JDF-L1 se puede obtener el material UZAR-S1. Éste, además de otras características propias de un sólido deslaminado, tiene un área BET de $160 \text{ m}^2/\text{g}$.

MEMBRANAS HÍBRIDAS

3 MEMBRANAS HÍBRIDAS A PARTIR DE MATERIALES LAMINARES POROSOS

3.1 INTRODUCCIÓN

3.1.1 DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN

Una membrana se define como un material que actúa de barrera entre dos fluidos y que restringe o favorece el movimiento de uno o más componentes de dichos fluidos a través de ella gracias a la acción de una fuerza impulsora [80-82]. La corriente rechazada por la membrana se denomina retenido, mientras que la corriente que pasa a través de ella recibe el nombre de permeado. En la Figura 51 se muestra un esquema general del proceso de separación de dos componentes a través de una membrana.

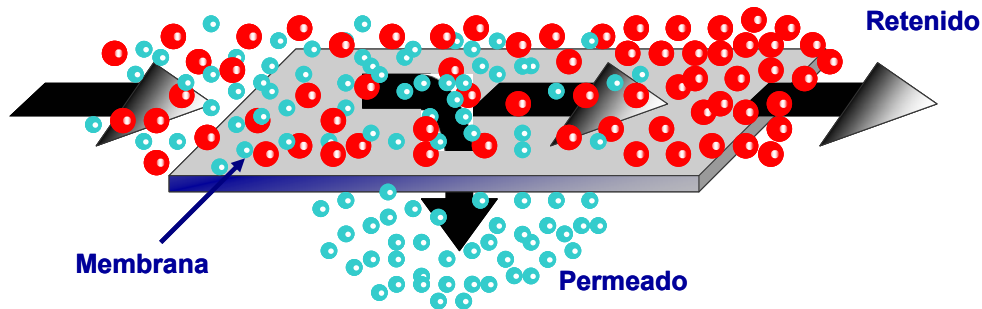


Figura 51. Esquema general de una membrana.

Las membranas se pueden clasificar atendiendo a criterios muy diferentes, los más habituales son su naturaleza y su tipo de estructura. En la Figura 52 se muestra una clasificación general realizada a partir de estas dos propiedades. Atendiendo a su naturaleza las membranas se clasifican en naturales y artificiales. Éstas últimas son las fabricadas por el hombre y se dividen a su vez en inorgánicas, poliméricas, líquidas y compuestas o híbridas. Según su estructura las membranas pueden dividirse en porosas y densas cuya configuración puede ser simétrica o asimétrica a nivel microscópico. A nivel macroscópico se clasifican en laminares, tubulares o fibras huecas. Las membranas preparadas en esta tesis doctoral pertenecen, según su naturaleza, al subgrupo de membranas híbridas y están formadas por:

- Un polímero denso como fase continua que no presenta porosidad aunque se admite que pueda contener “huecos” con diámetros comprendidos entre 1 y 2 nm [83] y
- materiales inorgánicos nanoestructurados microporosos, es decir, que contienen poros menores de 2 nm, dispersos en el polímero.

Todas ellas presentan una estructura de tipo simétrica y una configuración plana en forma de lámina.

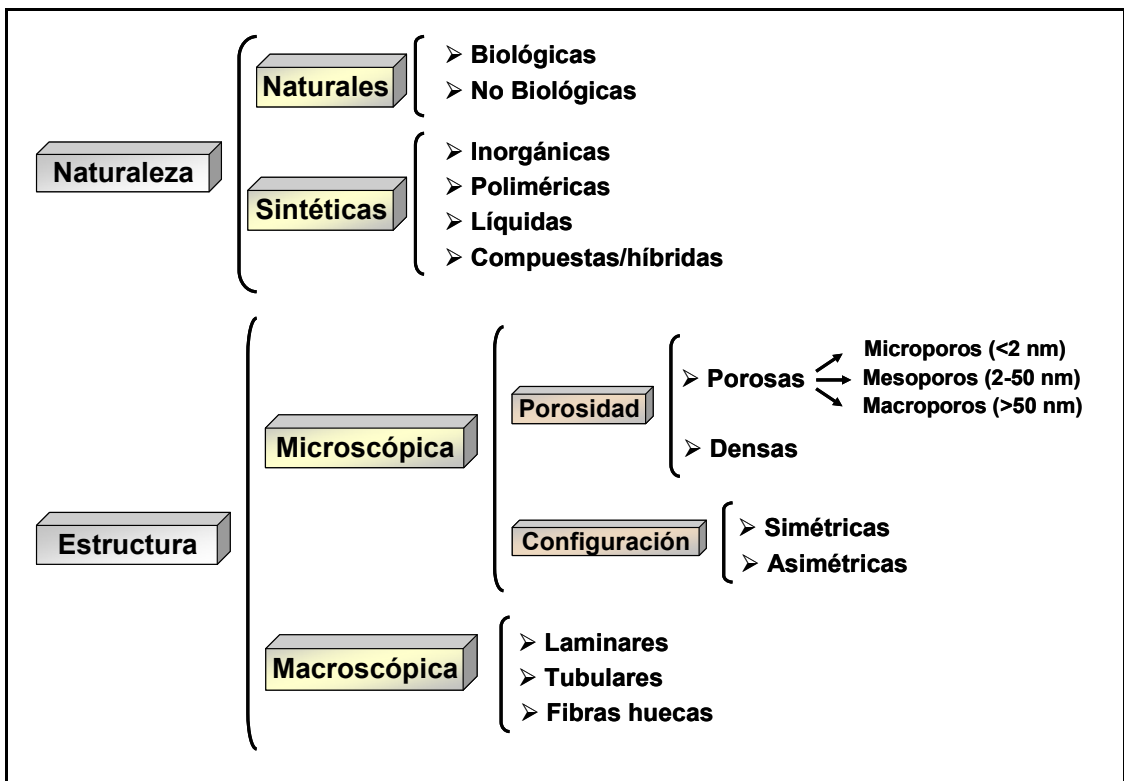


Figura 52. Clasificación de los diferentes tipos de membrana atendiendo a su naturaleza y estructura [84].

3.1.2 MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA EN MEMBRANAS

Los mecanismos de transferencia de material que tienen lugar en una membrana están influenciados por las condiciones de presión y temperatura de trabajo y su porosidad, así como por las propiedades de las moléculas a separar (peso molecular, diámetro cinético y entalpía de adsorción). La Figura 53 muestra los diferentes tipos de mecanismos existentes según la porosidad de las membranas [85, 86]. Como ya se ha mencionado en el apartado anterior, este trabajo se centra en la preparación de membranas híbridas polímero-materiales microporosos y por lo tanto el mecanismo de transferencia de materia que tiene lugar en ellas

es la combinación de: el denominado “disolución-difusión” en las cadenas poliméricas y el mecanismo de tamizado molecular en los materiales nanoestructurados:

- *Disolución-difusión.* Las especies que permean a través de la parte polimérica de la membrana se adsorben en la superficie y difunden hacia la zona del permeado, donde finalmente se desorben.
- *Tamizado molecular.* Sólo las especies que tienen un diámetro cinético menor al tamaño de poro de un determinado material microporoso permean a través de él. Este mecanismo discrimina especies atendiendo tan sólo a sus dimensiones.

Además de estos dos mecanismos existe un tercero, la *difusión superficial*, relacionado con las propiedades de adsorción que presentan algunos de los materiales inorgánicos nanoestructurados utilizados tanto en la preparación de membranas zeolíticas como en la preparación de membranas híbridas. Tiene lugar cuando uno de los componentes a separar se adsorbe de forma preferencial en los poros de la membrana, produciéndose una difusión a través de los centros de adsorción. La selectividad que proporcionan estos materiales se debe a que las moléculas de la especie adsorbida tienden a bloquear total o parcialmente la entrada de otras moléculas a los poros. Este es el caso de la zeolita 13X, empleada en la separación de la mezcla alcohol-agua por su hidrofiliidad [87]. También se ha incorporado zeolita H-ZSM-5 en membranas de quitosano para la separación alcohol-agua debido a la adsorción preferencial de H₂O que presenta este material inorgánico [88]. El titanosilicato ETS-10 adsorbe preferentemente alquenos frente a alcanos y se ha utilizado con éxito en la separación de mezclas de propileno/propano [89] y por último destacar que en la actualidad se están empezando a desarrollar membranas mixtas a partir otro tipo de materiales nanoestructurados denominados MOFs (*Metal Organic Frameworks*) que presentan afinidad por ciertos gases como el CH₄, el CO₂ o el H₂ [90-95].

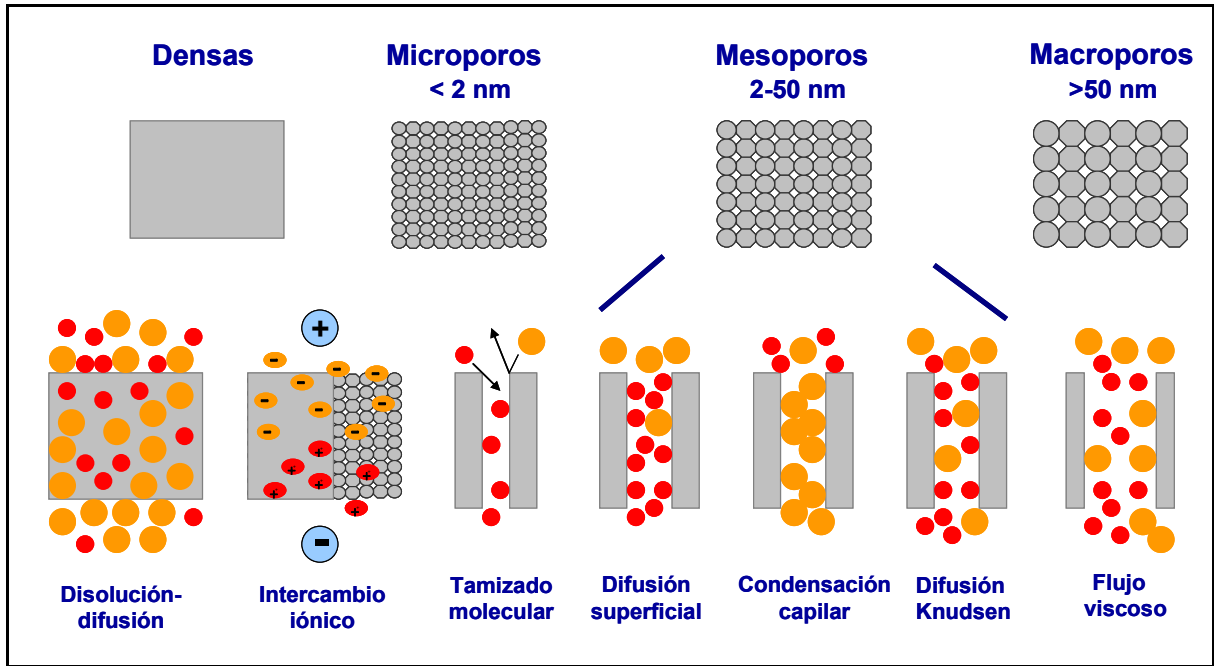


Figura 53. Mecanismos de transferencia de materia a través de una membrana

3.1.3 APLICACIONES DE LAS MEMBRANAS

De acuerdo a la fuerza impulsora que actúa en la membrana (diferencia de presión, concentración o diferencia de potencial) y al diámetro efectivo de las especies a separar, los procesos que utilizan membranas se pueden clasificar en general en: separación de gases (*GS*), pervaporación (*PV*), diálisis (*D*), electrodiálisis (*ED*), electrofiltración (*EF*), ósmosis inversa (*RO*), ultrafiltración (*UF*), nanofiltración (*NF*), microfiltración (*MF*), destilación con membranas (*MD*), membranas líquidas (*LM*) y transporte facilitado [96]. La Tabla 19 recoge la mayoría de estos procesos junto a la fuerza impulsora que permite la separación y algunas de las aplicaciones más comunes ya comercializadas [97]. Los procesos de filtración, ósmosis inversa y hemodiálisis son los más extendidos. Otros procesos como la separación de gases o procesos de pervaporación todavía presentan problemas para integrarlos en plantas industriales y son grandes los esfuerzos que se están realizando para superar esos obstáculos [98]. Algo que refleja esta situación es el creciente número de artículos publicados relacionados con estas dos aplicaciones de separación desde 1980 hasta 2009, tal y como se muestra en la Figura 54. Estos resultados de búsqueda bibliográfica invitan a reflexionar sobre la importancia de los procesos de pervaporación y separación de gases y el gran interés que

presenta la tecnología de membranas frente a métodos convencionales como la destilación o la adsorción.

Tabla 19. Procesos comercializados basados en la tecnología de membranas [97]

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

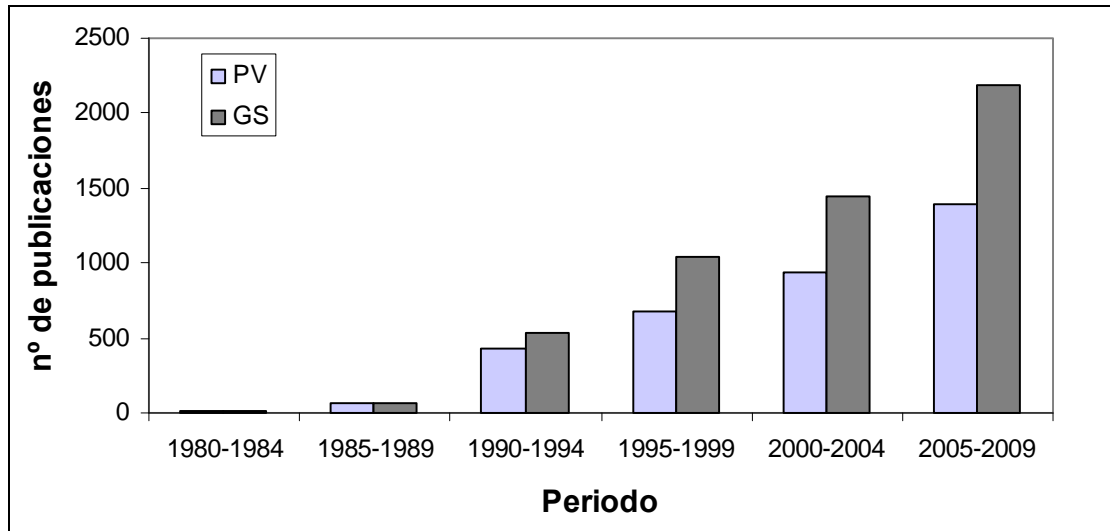


Figura 54. Estado de la investigación de los procesos de pervaporación y separación de gases con membranas. Resultados de la búsqueda bibliográfica con *ISI web of knowledge* en el periodo 1980-2009.

3.1.4 MEMBRANAS PARA SEPARACIÓN DE GASES

A pesar de los problemas que todavía presentan en la actualidad, el uso de membranas para la separación de gases a nivel industrial ha aumentado en los últimos años debido al potencial ahorro energético en comparación con otros métodos de separación convencionales [95, 99-103]. Como ya se ha visto en el apartado de introducción de este capítulo, existen diferentes formas de clasificar las membranas. Una de las más habituales se hace atendiendo a su naturaleza, así se distingue entre membranas inorgánicas y membranas orgánicas o poliméricas que pueden dividirse a su vez en porosas o densas. Para la separación de gases se emplean habitualmente las membranas inorgánicas microporosas o las membranas poliméricas densas. Ya se ha comentado previamente que el mecanismo de transporte de las moléculas en membranas poliméricas densas se denomina disolución-difusión y está condicionado por la naturaleza del polímero, la naturaleza de los fluidos en contacto y las posibles interacciones entre ellos. Existen dos propiedades relacionadas con este mecanismo de transporte, una termodinámica, la solubilidad, y otra cinética, la difusividad. La primera representa el número de moléculas disueltas en el polímero [104]; la difusividad por otro lado, está relacionada con la movilidad de moléculas individuales que pasan a través de la membrana.

En una membrana polimérica densa para separación de gases la permeabilidad (P) se define como una medida de la capacidad de las moléculas gaseosas para pasar a través de ella y queda definida por la Ecuación 7:

$$P = D \cdot S \quad \text{Ecuación 7}$$

donde D es el coeficiente de difusión y S el coeficiente de solubilidad [105]. La permeabilidad de un gas se expresa habitualmente en *Barrer*, unidad de medida que equivale a:

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

Otro parámetro importante es la selectividad (S_{AB}) que se define como la capacidad que tiene una membrana para separar un gas denominado “A” de otro denominado “B”, y se determina mediante la relación de sus respectivas permeabilidades (Ecuación 8).

$$S_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad \text{Ecuación 8}$$

A nivel industrial, para que un proceso de separación de gases por membranas sea económicamente rentable se deben emplear aquellas que presenten tanto valores de permeabilidad como de selectividad altos: un valor alto de permeabilidad hace que disminuya el área de membrana requerida para tratar una cantidad dada de gas, mientras que una selectividad alta significa mayor pureza del gas más permeable “A” en la corriente de salida.

Las membranas poliméricas se utilizan ampliamente para separación de gases debido a su bajo coste, buenas propiedades mecánicas, facilidad de procesamiento y buena reproducibilidad. Sin embargo sus propiedades de permeabilidad y selectividad, su estabilidad térmica y su resistencia a ambientes severos de pH no son tan atractivas como las de las membranas inorgánicas. El problema de las bajas permeabilidades de las membranas poliméricas en comparación, en general, con las de las membranas inorgánicas se solventa industrialmente mediante el uso de las denominadas membranas compuestas asimétricas de fibras huecas consistentes en un soporte polimérico poroso, muy permeable y muy barato,

recubierto con una fina capa de polímero de alto rendimiento [13] (Figura 55a). Cientos de estas fibras huecas a su vez pasan a formar parte de módulos multitubulares como el mostrado en la Figura 55b que proporcionan flujos de gas adecuados. Por otro lado, el problema de su estabilidad a altas temperaturas también está siendo abordado mediante la investigación y el desarrollo de polímeros termoestables como las poliimidas [106-108].

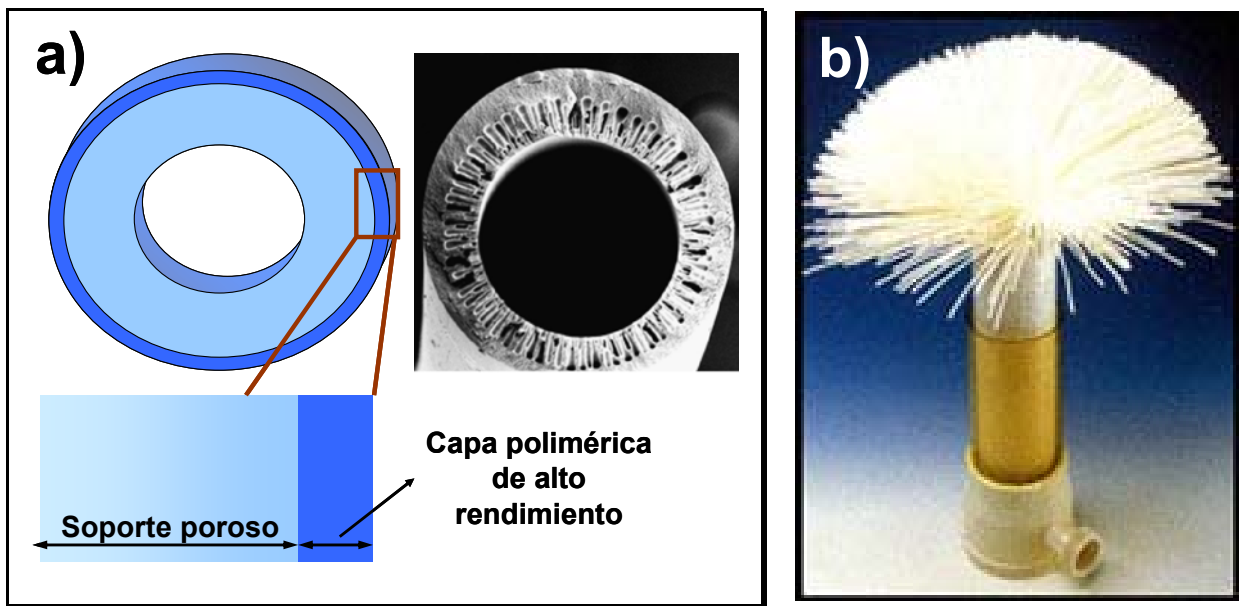


Figura 55. (a) Esquema de una membrana asimétrica en forma de fibra hueca para separación de gases junto con una imagen de SEM de una fibra de poliimida [109] y (b) módulo multitubular.

En 1991 Robeson representó gráficamente resultados de selectividad frente a permeabilidad de distintos polímeros convencionales fácilmente procesables dados en la literatura para varias mezclas de gases de interés industrial y estableció unas curvas de límites superiores [110]. En 2008 Robeson actualizó dichas curvas con nuevos polímeros desarrollados a partir de 1991 [25]: La Figura 56 muestra una de estas curvas, se trata de la separación O_2/N_2 en la que se aprecia que, de forma general, los polímeros poseen valores de selectividades O_2/N_2 por debajo de 10 y permeabilidades de O_2 entre 0,1 y 100 Barrer [105].

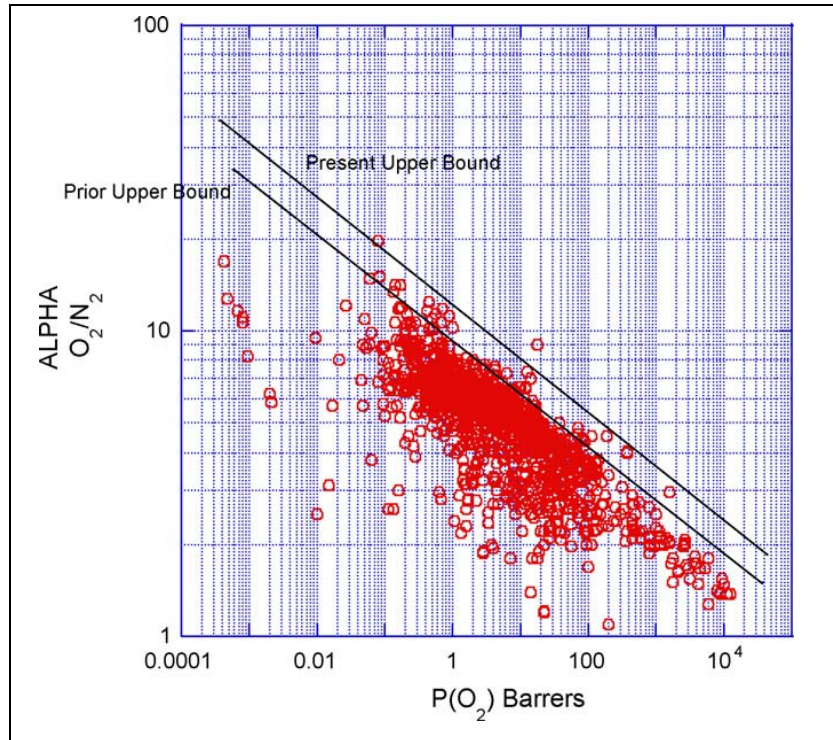


Figura 56. Representación de los valores de permeabilidad frente a selectividad de diversos polímeros para la mezcla O_2/N_2 con la curva propuesta por Robeson en 1991 (*Prior Upper Bound*) [110] y la curva con nuevos datos de 2008 [25].

En la Tabla 20 se recogen algunas de las aplicaciones más comunes en separación de mezclas de gases a nivel industrial.

Tabla 20. Algunas aplicaciones de separación de mezclas de gases [111]

Mezcla de gases	Aplicación
O_2 / N_2	Enriquecimiento de oxígeno, generación de gas inerte
H_2 / Hidrocarburos	Recuperación de hidrógeno de procesos de refinado
H_2 / N_2	Gas de purga del amoniaco
H_2 / CO	Ajuste de la relación del gas de síntesis
CO_2 / Hidrocarburos	Eliminación de CO_2 del gas natural
H_2O / Hidrocarburos	Deshidratación de gases ácidos
H_2S / Hidrocarburos	Tratamiento de gas amargo
He / Hidrocarburos	Separación de helio
He / N_2	Recuperación de helio
Hidrocarburos / aire	Recuperación de hidrocarburos, control de la contaminación
H_2O / aire	Deshumidificación de aire

3.1.5 MEMBRANAS HÍBRIDAS

En la actualidad, el desarrollo de membranas híbridas, también denominadas comúnmente membranas mixtas, ha recibido especial interés en lo que a separaciones gaseosas se refiere. Éstas están compuestas por dos fases: una matriz polimérica y una fase inorgánica dispersada en la primera. Si bien las membranas poliméricas ofrecen ventajas en relación a su bajo coste y fácil procesamiento industrial, ciertos materiales inorgánicos, como por ejemplo los tamices moleculares, las zeolitas o ciertos zeotipos como aluminofosfatos o titanosilicatos, prometen mayor estabilidad química, mecánica y térmica, así como propiedades separativas superiores [112, 113]. Algunos de estos materiales llegan a superar los límites establecido por Robeson para los polímeros [25] de muchas mezclas gaseosas de interés en la industria. La idea de dispersarlos en matrices poliméricas, y de esta forma superar el obstáculo de su difícil procesamiento, comienza a desarrollarse durante la década de los 90 [113-115] a partir de los estudios previos realizados por Paul y Kemp [12] y continúa hasta la actualidad [13, 18, 29, 116, 117].

El gráfico de la Figura 57 muestra el número de publicaciones referentes a membranas híbridas en separación de gases encontrado en el *ISI web of knowledge* en el periodo 1990-2009. Se observa un aumento exponencial del número de trabajos en los últimos años que demuestra la importancia del desarrollo de este tipo de membranas.

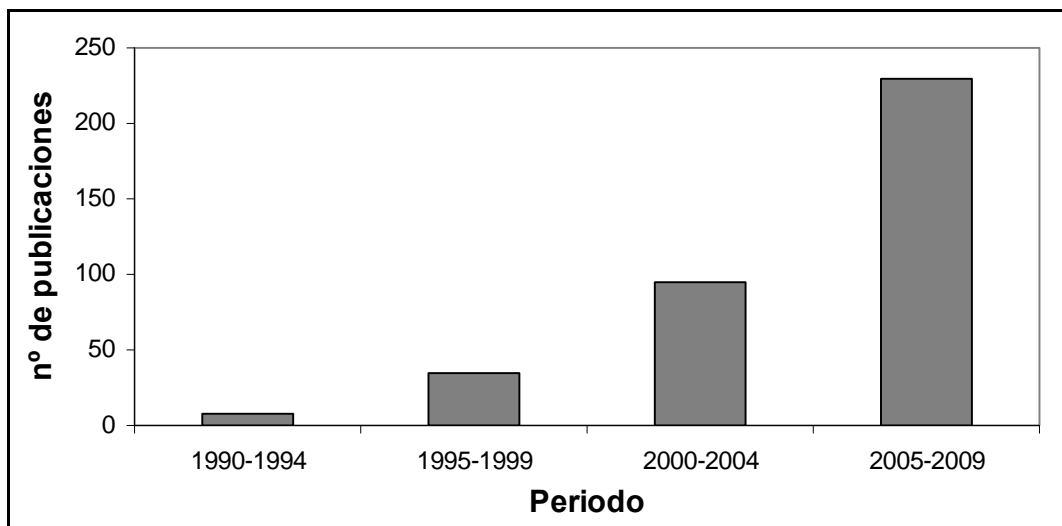


Figura 57. Estado de la investigación del proceso de separación de gases con membranas híbridas. Resultados de la búsqueda bibliográfica con *ISI web of knowledge* en el periodo 1990-2009.

Las mejoras en la selectividad de un gas frente a otro en una membrana híbrida pueden tener diferentes causas. En cuanto a la carga inorgánica se refiere, la mejora en selectividad se

puede conseguir seleccionando el material con un tamaño de poro adecuado (efecto de tamizado molecular) o atendiendo a las propiedades de adsorción del material (efecto de difusión superficial). Por otro lado, la mayoría de fases poliméricas también presentan propiedades separativas intrínsecas, bien sea por el volumen libre, definido como los huecos a nivel microscópico que existen entre las cadenas poliméricas, o por diferencias de solubilidad de gases. También es cierto que la elección tanto de la fase inorgánica como del material polimérico es un factor clave a la hora de obtener buenos resultados en cuanto a separación. Se ha observado que en polímeros muy permeables aunque la fase inorgánica seleccionada sea muy selectiva, no se consigue mejora de la selectividad global. Esto es consecuencia de la preferencia que presentan los gases a difundir a través de la fase que tiene menos restricciones, en este caso la polimérica. Suele establecerse como óptimo que el polímero y la fase inorgánica presenten permeabilidades similares del gas más permeable [112]. También, como ya se ha comentado en el capítulo 1, pueden existir problemas de interacción entre las fases que forman la membrana híbrida produciéndose la difusión de los gases de forma no selectiva a través de estos huecos.

Por tanto, las variables más importantes a tener en cuenta a la hora de seleccionar una combinación polímero-material inorgánico para la preparación de membranas híbridas son:

- Las propiedades intrínsecas de cada una de las fases: permeabilidad y selectividad, además de propiedades características de tamizado molecular, adsorción o solubilidad.

La Figura 58 muestra la relación entre el tamaño de poro de algunos materiales nanoestructurados y el diámetro cinético de varias moléculas. Obsérvese en esta ilustración la presencia de uno de los materiales seleccionados en este trabajo para la preparación de membranas híbridas, la zeolita exfoliable Nu-6(2) cuyo tamaño de poro es de 3,2 Å, prácticamente igual al tamaño de las moléculas de NO (3,17 Å). Por consiguiente a través del sistema de poros de este material inorgánico podrán pasar moléculas de tamaño menor o igual al de la molécula de NO: moléculas de H₂, H₂O, NH₃ ó He.

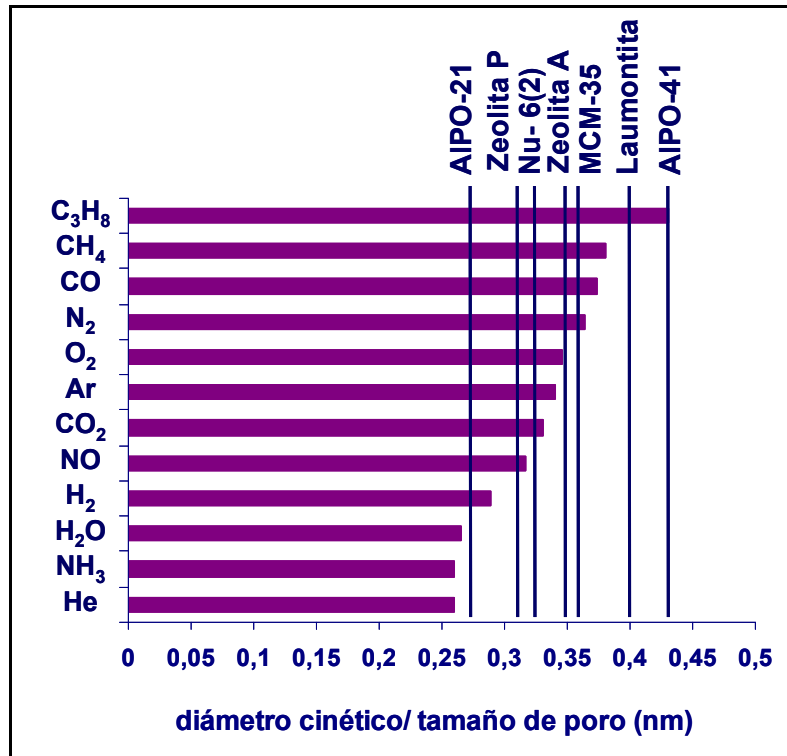


Figura 58. Relación entre el tamaño de poro de algunos materiales nanoestructurados y el diámetro cinético de varias moléculas.

- El tamaño de partícula.

Normalmente el tamaño de los tamices moleculares adicionados es de varias micras [118-121], de ahí la importancia de encontrar materiales laminares de tamaños muy pequeños [90, 122] que puedan dar lugar a membranas de unos pocos nanómetros de espesor y ser producidas a gran escala en forma de fibras huecas [123-125].

En este trabajo se han seleccionado los materiales inorgánicos atendiendo no sólo a su tamaño de poro, que implica la presencia del efecto de tamizado molecular adicional al efecto de la solubilidad y la difusividad propia del polímero, sino también atendiendo a la posibilidad de obtener cristales de menor tamaño (mediante su exfoliación).

- Los procesos de sedimentación y aglomeración.

Por un lado, la precipitación de las partículas inorgánicas durante la formación de la membrana híbrida se puede deber las diferencias en densidad entre estas y el polímero produciéndose zonas no homogéneas. Por otro lado, la aglomeración de las partículas produce huecos en los que no puede penetrar el polímero y que representan defectos no selectivos que actúan como colador de los gases. Normalmente estos procesos no

deseados se pueden evitar mediante la preparación de soluciones poliméricas más viscosas o la reducción del porcentaje de carga inorgánica.

- La adhesión entre las dos fases.

Para conseguir membranas híbridas de calidad las partículas inorgánicas deben estar completamente rodeadas por las cadenas poliméricas y adheridas a ellas, sin embargo en la mayoría de los casos en los que se trabaja con polímeros termorrígidos esta situación es difícil de conseguir [29]. Por eso en membranas mixtas preparadas a partir de polímeros como la poliimida y la polisulfona resulta complicado evitar los huecos entre el polímero y las partículas inorgánicas durante la formación de éstas. La mala adherencia se debe fundamentalmente a la baja movilidad de las cadenas poliméricas, que son incapaces de rodear los cristales y originan huecos. Este fenómeno implica un aumento considerable de los valores de permeabilidad de los gases y una disminución de la selectividad del conjunto y por lo tanto un efecto contrario al deseado (efecto denominado “by-pass”). Los polímeros elastómeros, sin embargo, muestran un buen contacto con los cristales gracias a su elasticidad pero sus propiedades de permeabilidad y selectividad en separación de gases no son tan buenas, además de presentar peores propiedades mecánicas y menor resistencia térmica. Por lo tanto para obtener membranas de alto rendimiento es muy importante realizar una adecuada selección de los materiales y evitar de esta forma los defectos ya comentados y conseguir buenas propiedades separativas.

Se pueden distinguir cuatro situaciones distintas en la región interfacial polímero-zeolita (Figura 59): el caso 1 es la situación ideal, el polímero y la partícula inorgánica muestran muy buena adherencia, el caso 2 es la situación desfavorable ya comentada en la que se forma un hueco entre ambas fases, el caso 3 implica la formación de una capa polimérica rígida alrededor de la partícula que hace que la selectividad aumente y la permeabilidad disminuya. Por último, el caso 4 consiste en la penetración de las cadenas poliméricas total o parcialmente en los poros de los materiales inorgánicos si estos son lo suficientemente grandes. Si el bloqueo es total la adición de materiales porosos en la matriz polimérica no tienen ningún efecto favorable en cuanto a selectividad aunque si el bloqueo es parcial y el hueco que queda libre entre el poro y el polímero puede discernir moléculas la selectividad puede incrementarse.

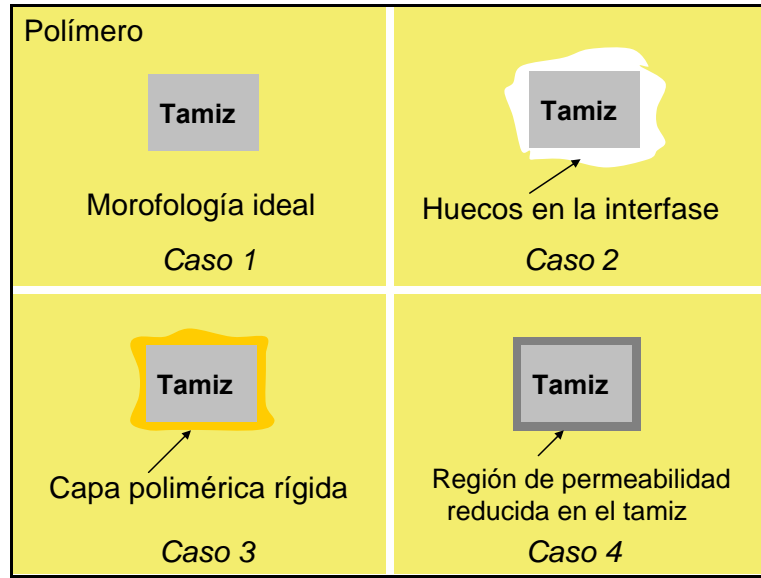


Figura 59. Esquema de varias morfologías de membranas híbridas a escala nanométrica [112].

Existen modelos que pueden predecir el comportamiento del nuevo material compuesto y que implican conocer parámetros como la densidad del material disperso o su permeabilidad intrínseca, así Robeson [110] aplicó la siguiente ecuación de Maxwell (Ecuación 9) para describir el efecto de la adición de tamices moleculares a una serie de polímeros, considerando que el conjunto estaba libre de defectos:

$$P_{eff} = P_c \left[\frac{P_d + 2P_c - 2\Phi_d(P_c - P_d)}{P_d + 2P_c + \Phi_d(P_c - P_d)} \right] \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde P_{eff} , P_d y P_c son, respectivamente, la permeabilidad de la mezcla, la permeabilidad de la fase dispersa y la permeabilidad de la fase continua, en este caso el polímero, y Φ_d es la fracción en volumen de la fase dispersa. Los tamices moleculares pueden tener permeabilidades mayores o menores que las del propio polímero. Si la permeabilidad es menor, aunque la adición de la zeolita incrementa el valor de selectividad al conjunto, se produce una disminución en la permeabilidad del conjunto polímero-zeolita. Se intentará, por tanto, seleccionar polímeros con propiedades permeoselectivas que los sitúen próximos al límite superior de Robeson [110] para obtener propiedades del conjunto superiores, siempre y cuando no se produzcan huecos entre las dos fases.

Recientemente se han desarrollado otros modelos a partir del de Maxwell [29, 99] que tienen en cuenta los otros tres tipos de situaciones concernientes a la adhesión entre el polímero y los cristales inorgánicos descritos anteriormente (casos 2, 3 y 4).

3.2 EXPERIMENTAL

En el apartado experimental se detallan las características de los polímeros comerciales utilizados en la fabricación de las membranas híbridas, la síntesis de los copolímeros de 6FDA también empleados en la preparación de membranas, se enumeran los pasos seguidos en la preparación de las mismas a partir de los materiales inorgánicos descritos en el capítulo anterior, las técnicas de caracterización empleadas y por último se describe el sistema de análisis de separación de gases para mezclas binarias empleado para cada uno de los diferentes tipos de membranas fabricadas.

3.2.1 POLÍMEROS COMERCIALES: POLISULFONA UDEL[®] Y POLIIMIDA MATRIMID[®]

Se prepararon membranas híbridas a partir de los polímeros comerciales que se muestran en la Figura 60:

- polisulfona Udel[®] 3500-P
- poliiimida Matrimid[®] 5218

Ambos polímeros se han empleado ampliamente en la fabricación de membranas para la separación de distintas mezclas de gases. La polisulfona se ha empleado en la fabricación de membranas híbridas con diferentes materiales inorgánicos [126-130] al igual que la poliiimida Matrimid[®] [131, 132]. En otro de los numerosos trabajos incluso se han empleado ambos polímeros junto con el aluminofosfato laminar $[Al_3P_4O_{16}]^+ \cdot 3[NH_3CH_2CH_3]^-$ [133].

La polisulfona Udel[®] P-3500 y la poliiimida Matrimid[®] 5218 fueron suministradas gratuitamente por *Solvay Advanced Polymers* y *Huntsman Advanced Materials* respectivamente. Ambos polímeros son solubles en disolventes apolares como el diclorometano o el cloroformo y tienen buenas propiedades mecánicas y térmicas. Sus respectivas temperaturas de transición vítreas son 190 °C para el Udel[®] 3500-P y 313 °C para la Matrimid[®] 5218.

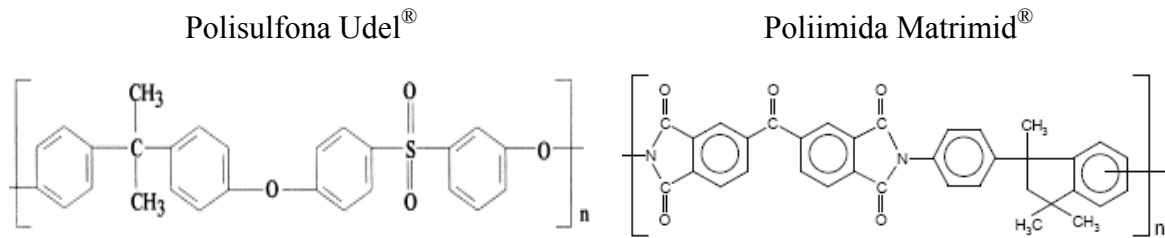


Figura 60. Estructura de los polímeros comerciales empleados para la preparación de membranas; la polisulfona Udel[®] (izquierda) y la poliimida Matrimid[®] (derecha).

3.2.2 SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS 6FDA-4MPD:6FDA-DABA

Además de emplear polímeros comerciales para la preparación de membranas mixtas se optó también por la obtención de copolímeros termorrígidos de altos valores de permeabilidad y alta resistencia térmica. Se utilizó un método de síntesis que dio como resultado copoliimidas con un número de grupos funcionales definido [134, 135]. Estas copoliimidas se sintetizaron a partir de 6FDA (*4,4N*-hexafluoroisopropilideno diftálico) anhídrido debido a sus buenas propiedades químicas y térmicas, además de por ser soluble en disolventes orgánicos, lo que permite la producción de membranas poliméricas de forma sencilla. En la Figura 61 se muestra el esquema de la síntesis, el 6FDA se hizo reaccionar con dos monómeros de diamina: 4MPD (2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilendiamina) y DABA (ácido diaminobenzóico) que aportaron grupos funcionales para una reacción posterior de imidación química.

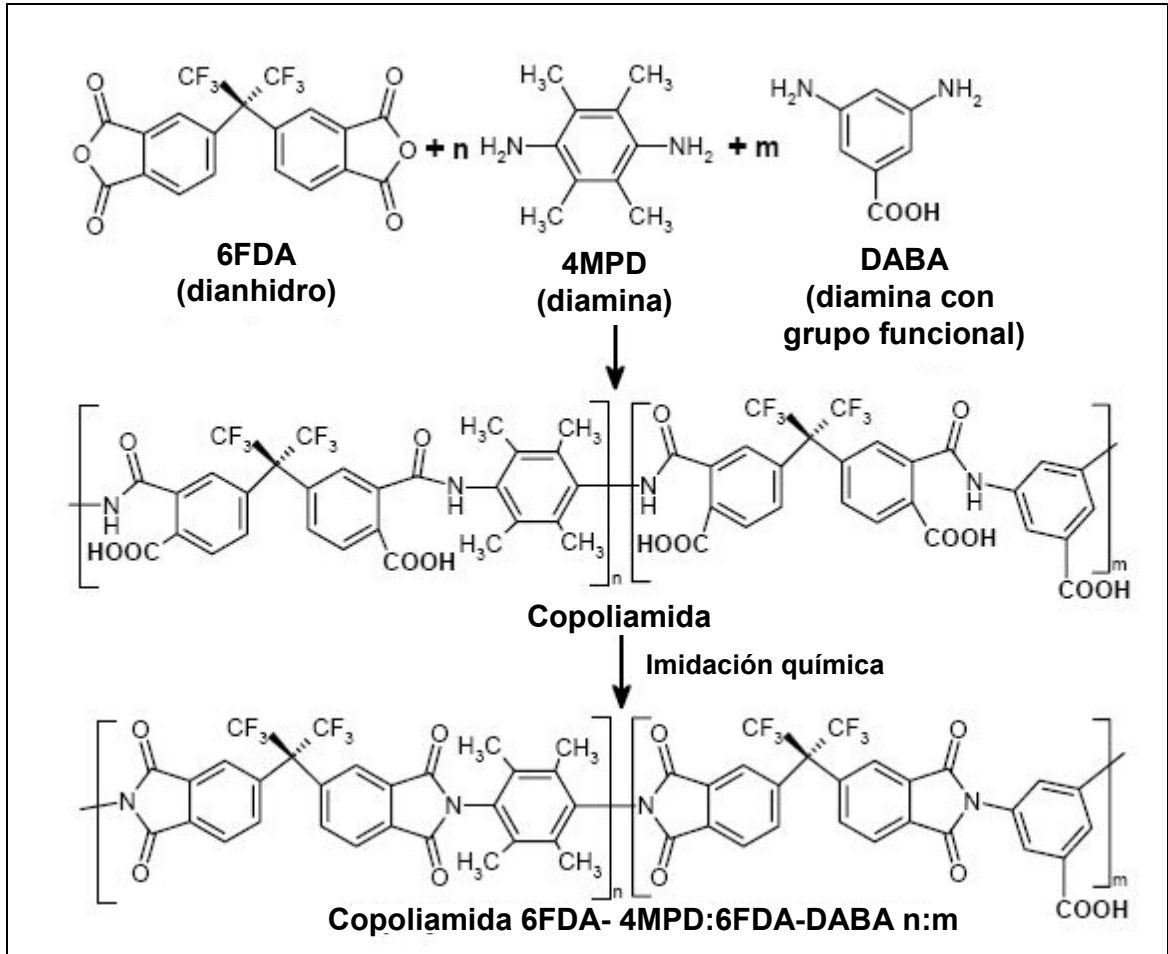


Figura 61. Policondensación de copoliimidas funcionales a partir de los monómeros 6FDA, 4MPD y DABA.

La ventaja de usar este método de síntesis es que el número de grupos funcionales y así el grado máximo de entrecruzamiento puede controlarse a través de la estequiometría de la reacción de polimerización, lo que significa que con una relación de 4MPD y DABA 4:1 se forma una copoliimida que posee estadísticamente un grupo carboxilo distribuido cada 5 unidades de repetición del polímero.

Se sintetizaron copoliimidas con tres proporciones de 4MPD y DABA diferentes; 4:1, 19:1 y 49:1 para estudiar la influencia del número de grupos carboxilo en la interacción con el material zeolítico en las membranas. Al aumentar la cantidad de DABA aumenta el número de grupos carboxilo de las cadenas poliméricas y esto puede resultar en un mejor contacto con el material inorgánico, que contiene grupos hidroxilo en su superficie, durante la formación de la membrana mixta.

Todos los monómeros empleados se purificaron mediante sublimación antes de la reacción de polimerización. A continuación se redactan detalladamente los pasos seguidos en la síntesis. Los monómeros 4MPD y DABA se disuelven completamente en *N,N*-dimetil acetamida (DMAc), previamente destilado, en un matraz completamente seco bajo atmósfera de nitrógeno para evitar la presencia de humedad, posteriormente se introduce el 6FDA dianhidro en el mismo matraz sin cesar la corriente de nitrógeno. La disolución resultante de aproximadamente un 80% de DMAc se deja en agitación a temperatura ambiente hasta el día siguiente para producir la formación de ácidos poliámicos de alto peso molecular. A continuación se lleva a cabo la imidación por deshidratación de estos ácidos añadiendo un gran exceso de trietilamina y acético anhidro a 120 °C y agitación durante al menos 30 minutos. Tras enfriarse a temperatura ambiente, la disolución resultante, muy viscosa, se vierte lentamente en una mezcla 1:1 de etanol-agua. La poliimida precipitada se lava y se filtra varias veces con agua y se homogeneiza en un molino analítico marca *IKA* a 20.000 rpm. El sólido obtenido se seca en una estufa a 150 °C y vacío durante al menos 24 horas.

3.2.3 PREPARACIÓN DE MEMBRANAS

Las técnicas de preparación de membranas varían dependiendo del material utilizado y de la estructura final deseada para un determinado proceso de separación. En este trabajo de investigación se han preparado membranas poliméricas densas con porcentajes pequeños de carga inorgánica y por ello se ha utilizado el método de inversión de fase en la modalidad de precipitación por evaporación controlada. Consiste en la disolución del polímero en un disolvente apropiado junto con los materiales nanoestructurados, posteriormente se distribuye la solución obtenida en un soporte totalmente plano como los mostrados en la Figura 62: un sistema “doctor blade” o placas petri de vidrio o metálicas y finalmente se produce la evaporación controlada en aire o atmósfera inerte a temperatura ambiente o a temperaturas superiores para acelerar el proceso de evaporación cuando el disolvente es poco volátil.

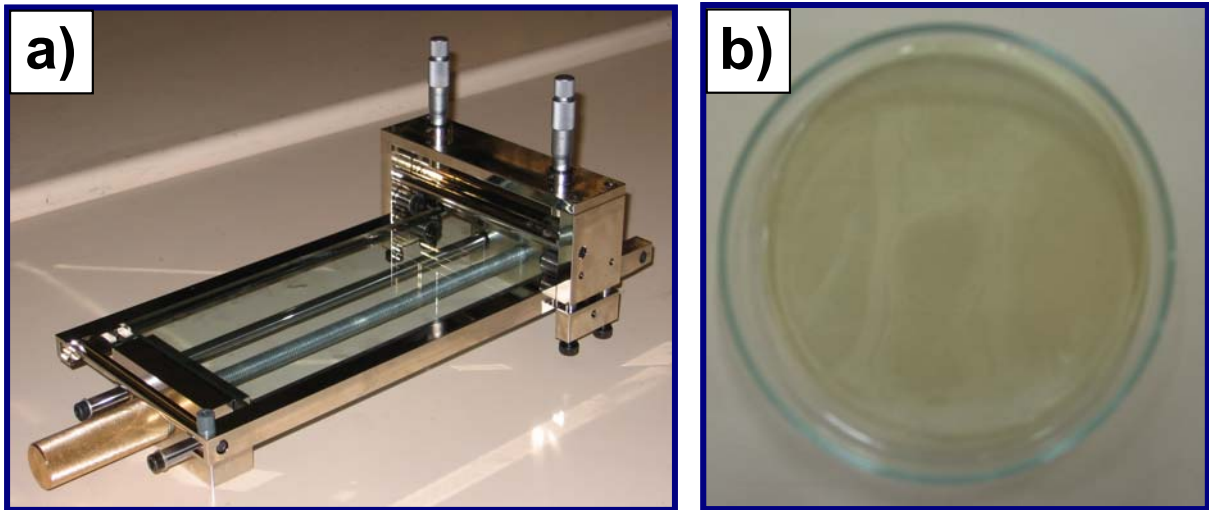


Figura 62. Sistemas utilizados para la preparación de membranas; a) sistema “doctor blade” y b) placa petri de vidrio plana.

La carga inorgánica en la preparación de membranas híbridas se podía añadir directamente al disolvente o a la disolución de polímero. Esto dependía del tipo de polímero y tipo de carga como resultado del estudio previo de las condiciones para la dispersión óptima de los materiales porosos en el polímero elegido. En este estudio se determinó el grado de interacción entre el polímero y los cristales inorgánicos. Para ello se utilizaron distintos disolventes: tetrahidrofurano, diclorometano, cloroformo, anisol y 4-metil-2-pirrolidona. Algunas de las observaciones realizadas fueron la estabilidad de la dispersión polímero-disolvente-zeolita cesada la agitación y el análisis por SEM de las compuestos polímero-zeolita formados una vez evaporado el disolvente en condiciones controladas.

Membranas de polisulfona y poliimida comerciales

Se fabricaron membranas mixtas con diferentes porcentajes de materiales laminares porosos y también membranas puramente poliméricas para comparar los resultados. Los materiales laminares empleados fueron la zeolita Nu-6(2) exfoliada para ambos polímeros y adicionalmente el titanosilicato UZAR-S1 con polisulfona Udel[®]. El método de preparación consistía en un primer paso de dispersión del material inorgánico en diclorometano en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos, un segundo paso de adición del polímero a la dispersión y agitación durante 24 horas, tras las cuales se vertía sobre una superficie plana de cristal y se dejaba parcialmente tapada durante otras 24 horas para que se produjese la evaporación natural del disolvente lentamente (90% en peso de disolvente para el conjunto disolvente-polímero-zeolita). Finalmente estas membranas eran tratadas a vacío a 120 °C en el

caso de membranas de Udel[®] y a 150 °C en el caso de membranas de Matrimid[®] para eliminar los restos de disolvente.

Membranas de 6FDA-4MPD:6FDA-DABA

A partir de los copolímeros 6FDA-4MPD:6FDA-DABA sintetizados con relaciones de 4MPD:DABA de 4:1, 19:1 y 49:1 se prepararon membranas híbridas con zeolita Nu-6(2) exfoliada. El procedimiento de preparación consistía en un primer paso de disolución del polímero en un disolvente apropiado como el tetrahidrofurano. Por otro lado la zeolita dispersada, también en tetrahidrofurano, se sometía a un tratamiento en baño de ultrasonidos y posterior sedimentación de las partículas más grandes. Se mezclaba la cantidad apropiada de sobrenadante de esta solución zeolita-THF con la disolución de polímero alcanzándose un porcentaje final de disolvente próximo al 90%. Esta mezcla resultante se dejaba en agitación durante toda la noche y posteriormente se vertía la solución en una placa metálica totalmente plana y pulida. Tras un paso de evaporación natural durante 24 horas y posterior secado de las mismas en una estufa de vacío a 150 °C durante al menos 2 días más se obtenían membranas mixtas copoliimida - Nu-6(2) exfoliada cuyo espesor final estaba comprendido entre 30 - 50 µm. Se prepararon también membranas sin carga inorgánica para poder comparar los resultados de éstas con los de las membranas mixtas.

3.2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Se han utilizado diferentes técnicas para caracterizar tanto las copoliimidias sintetizadas: cromatografía de permeación en gel, calorimetría diferencial de barrido y resonancia magnética nuclear, como las membranas mixtas obtenidas: microscopía óptica, microscopías electrónicas de barrido y de transmisión, análisis termogravimétrico, espectrometría de infrarrojos, etc. A continuación se presentan con más detalle aquellas técnicas no descritas previamente en la sección de caracterización de materiales porosos o que presentan algún tipo de variación.

3.2.4.1 Cromatografía de permeación en gel (GPC, “Gas Permeation Chromatography”)

La cromatografía de permeación en gel también denominada filtración en gel es el nombre que recibe la técnica de cromatografía de exclusión aplicada a los polímeros. Se basa

en la diferencia de penetración de las moléculas en los poros de la fase estacionaria según el tamaño de la molécula. Este tipo de separación por tamaño difiere de las demás técnicas de cromatografía en que no existen interacciones físicas o químicas entre el analito y la fase estacionaria. La fase fija está formada por partículas poliméricas o de sílice que contienen una red uniforme de poros por los que pueden penetrar las moléculas de pequeño tamaño. Las moléculas de mayor tamaño se excluyen totalmente y son eluidas en primer lugar, mientras que las de pequeño tamaño tienen acceso a todo el volumen poroso y por lo tanto son las últimas que se eluyen.

Esta técnica ha permitido la determinación de la distribución de tamaño de los polímeros y mediante una calibración apropiada ha sido posible obtener el peso molecular promedio (PM). El equipo de medida empleado consta de una bomba *Waters 510*, tres columnas *300_8mm2 MZ Gel Sdplus* y un refractómetro diferencial *Waters 410* calibrado con estándares de poliestireno. Las muestras se disolvieron en tetrahidrofurano para el análisis y la detección se realizó mediante ultravioleta e infrarrojo.

3.2.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC, “Differential Scanning Calorimetry”)

Esta técnica de caracterización se basa en la diferencia de la cantidad de calor requerida por una muestra y una referencia para incrementar su temperatura. Tanto la muestra como la referencia, que suele ser un crisol de aluminio igual al que alberga la muestra pero vacío, se mantienen a la misma temperatura a lo largo del experimento. Esta técnica se aplica fundamentalmente en el estudio de transición de fases como el punto de fusión, la temperatura de transición vítrea de polímeros o el punto de descomposición exotérmico. Estas transiciones involucran cambios de energía o de capacidad de calor que son detectados con gran sensibilidad.

El equipo empleado fue un *Mettler Toledo Star^e SW 8.10* y a partir de las curvas obtenidas se determinaron las temperaturas de transición vítrea de algunas de las diferentes copoliimidadas sintetizadas.

3.2.4.3 Resonancia magnética nuclear de líquido (NMR, “Nuclear Magnetic Resonance”)

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones se obtuvieron con un espectrómetro marca “Bruker” a una frecuencia de 500 MHz y con una sonda de 5mm

(Universidad Heinrich Heine, Düsseldorf). El tiempo de contacto fue de 3,2 ms, una duración del impulso de 48 μ s y un desfase de 6 s. El patrón interno de referencia empleado para la calibración de los desplazamientos químicos fue el tetrametilsilano. Las muestras se prepararon disolviendo los polímeros en tetrahidrofurano deuterado (THF-d8, Deutero GmbH 99,5 %).

Mediante espectroscopía ^1H NMR se verificó la constitución de los polímeros. La resonancia magnética nuclear permitió obtener mayor información sobre los grupos funcionales presentes en ellos. Se determinó experimentalmente la relación de protones alifáticos – aromáticos y se comparó con la teórica en cada uno de los diferentes tipos de copolímeros.

3.2.4.4 Microscopía óptica

Un microscopio óptico emplea fotones de luz visible, que tras interactuar con la muestra, son recogidos por una lente, convirtiendo el objeto en imagen y produciendo un aumento de ella.

El microscopio óptico empleado es de la marca *Leica* con objetivos de 20, 50 y 100 aumentos. Esta técnica se empleó para obtener imágenes de las membranas mixtas y poder comprobar la homogeneidad en la distribución de los cristales a lo largo de toda su sección longitudinal. Para determinar el grado de dispersión en la sección transversal fue necesario realizar imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las imágenes de microscopía óptica de las membranas de copoliimidadas 6FDA-4MPD: 6FDA-DABA fueron tomadas en el microscopio *Olympus BH-2* del departamento de Química Orgánica de la Universidad de Düsseldorf provisto de una cámara digital *DP12*.

3.2.4.5 Medidas de espesor

La medida del espesor de cada membrana se realizó con un micrómetro *Mitutoyo Series 369* ($\pm 0,001$ mm). Este dato fue necesario para calcular los valores de permeabilidad en las separaciones de gases y se tomó como espesor de cada membrana una media de diez valores. Estos espesores se comprobaron posteriormente mediante microscopía electrónica de barrido para algunas de las membranas.

3.2.4.6 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de las membranas permitió obtener información acerca de: el grado de eliminación del disolvente residual que pudiera quedar en las membranas antes y después del tratamiento de éstas en la estufa de vacío, la temperatura de degradación de los polímeros en atmósfera de aire y el porcentaje de carga inorgánica en membranas híbridas y por tanto la homogeneidad de esta carga al analizar diferentes alícuotas de la misma membrana. Para el caso de las membranas de 6FDA éste es el análisis utilizado para la determinación del porcentaje de carga inorgánica ya que, al contrario de lo que ocurre con las membranas de polímero comercial, se desconoce dado el proceso de preparación utilizado.

Al igual que en el caso de los materiales inorgánicos el equipo utilizado fue un *TGA/SDTA 851e SF/1100 °C* de marca “*Mettler Toledo*”. Los crisoles utilizados fueron de aluminio de una capacidad de 40 μL para los análisis realizados hasta una temperatura de 600 °C y de alúmina de una capacidad de 70 μL para los análisis realizados hasta 850 °C. Todas las medidas se realizaron con un flujo de aire de 35-50 mL/min y rampas de calentamiento de 5-10 °C/min.

3.2.4.7 Espectrometría infrarroja

La técnica de reflectancia total atenuada es útil en el análisis de muestras que no pueden ser examinadas por transmisión y destaca por su versatilidad. Se emplea en el estudio de sólidos altamente absorbentes y en materiales líquidos, incluyendo capas, recubrimientos, polvos, adhesivos, polímeros y muestras acuosas. Una de las ventajas de esta técnica es que no requiere preparación de la muestra. Se trata de una técnica de análisis directa y no destructiva.

El fundamento de esta técnica está basado en las leyes de la reflexión y refracción. La reflectancia total atenuada ocurre cuando un haz de radiación entra de un medio a otro menos denso. Existe un ángulo de incidencia denominado ángulo crítico por encima del cual toda la radiación es reflejada en la interfase. La radiación infrarroja pasa a través de un cristal transparente con alto índice de refracción, por ejemplo un cristal de ZnSe o Ge. La radiación del espectrómetro incide en el cristal y se refleja a través de él penetrando la muestra una cantidad finita, esta pequeña penetración se denomina onda evanescente. Una vez que la radiación se ha reflejado varias veces, tal y como se representa en la Figura 63, el haz resultante vuelve al recorrido normal del espectrómetro. El espectro resultante se asemeja a un

espectro convencional de transmisión de infrarrojo. Las posiciones de las bandas son idénticas pero las intensidades relativas son diferentes.

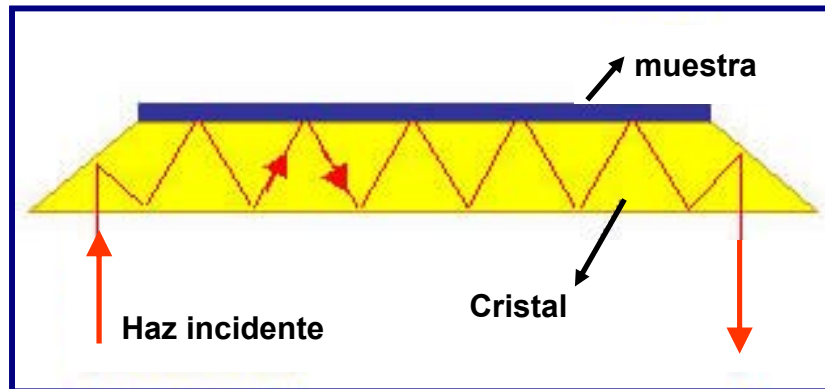


Figura 63. Esquema de funcionamiento del ATR.

Se realizaron análisis de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier mediante reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) para determinar la composición química, vibraciones fundamentales y estructura rotacional vibracional de las membranas. El equipo empleado fue un espectrómetro *Bruker Vertex 70* con detector *DTGS* y accesorio *Golden Gate*, con un intervalo de número de onda de 600 a 4000 cm^{-1} y a una resolución de 2 cm^{-1} .

3.2.5 SISTEMA DE SEPARACIÓN DE GASES

Las membranas preparadas se analizaron en la separación de tres mezclas de gases diferentes: H_2/CH_4 , CO_2/N_2 y O_2/N_2 . Gran parte de los trabajos publicados referentes a separación de gases mediante membranas poliméricas realizan análisis de permeabilidad de gases de forma individual mediante el método de retardo o “time lag” [119, 136]. Los valores de selectividad para diferentes mezclas de gases son calculados posteriormente a partir de los valores de permeabilidad individuales y se denominan selectividades ideales. Éstas sirven como primera aproximación pero debe tenerse en cuenta que por norma general suelen ser valores más altos que los obtenidos analizando las mezclas reales [128]. En este trabajo se llevan a cabo mezclas reales de gases. En la Figura 64 se muestra el esquema de la planta de separación que trabaja con la mezcla H_2/CH_4 empleando Ar como gas de barrido de los gases de permeado. Esta misma planta de permeación se utiliza para la mezcla CO_2/N_2 siendo en este caso He el gas de barrido. Las medidas de permeación de O_2/N_2 se realizaron en una planta prácticamente igual también con He como gas de barrido. En el esquema se distinguen

dos líneas de gases que se corresponden con los gases a separar (H_2 y CH_4 en el esquema) y que se unen a la salida de los controladores de flujo másico para alimentan al módulo de permeación. Este módulo de permeación, representado con más detalle en esta misma sección, es el encargado de aloja las membranas. Existe una tercera línea de gas de barrido (Ar en el esquema) que va a la parte del permeado de este módulo y que sirve para arrastrar los gases hasta el microcromatógrafo. La elección de un gas de barrido u otro (Ar ó He) depende únicamente del gas portador de la columna cromatográfica donde se analiza la corriente para obtener el mayor límite de detección posible. En cada una de las tres líneas de gas existe un medidor controlador másico *Alicat Scientific* para controlar el porcentaje de la mezcla de alimentación y la cantidad de gas de barrido en el caudal de permeado. En la Figura 65 se muestra una fotografía real de la planta de separación de gases H_2/CH_4 .

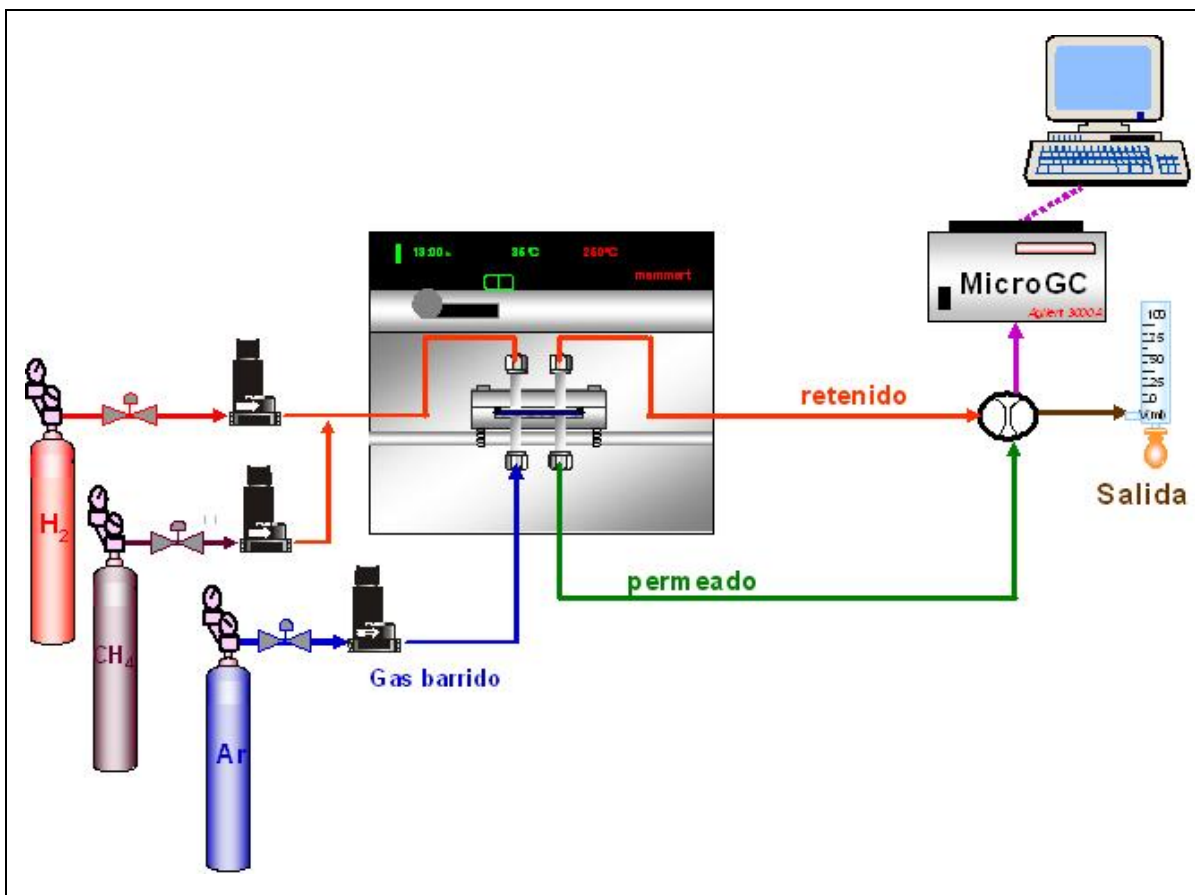


Figura 64. Esquema de la planta de separación de gases.

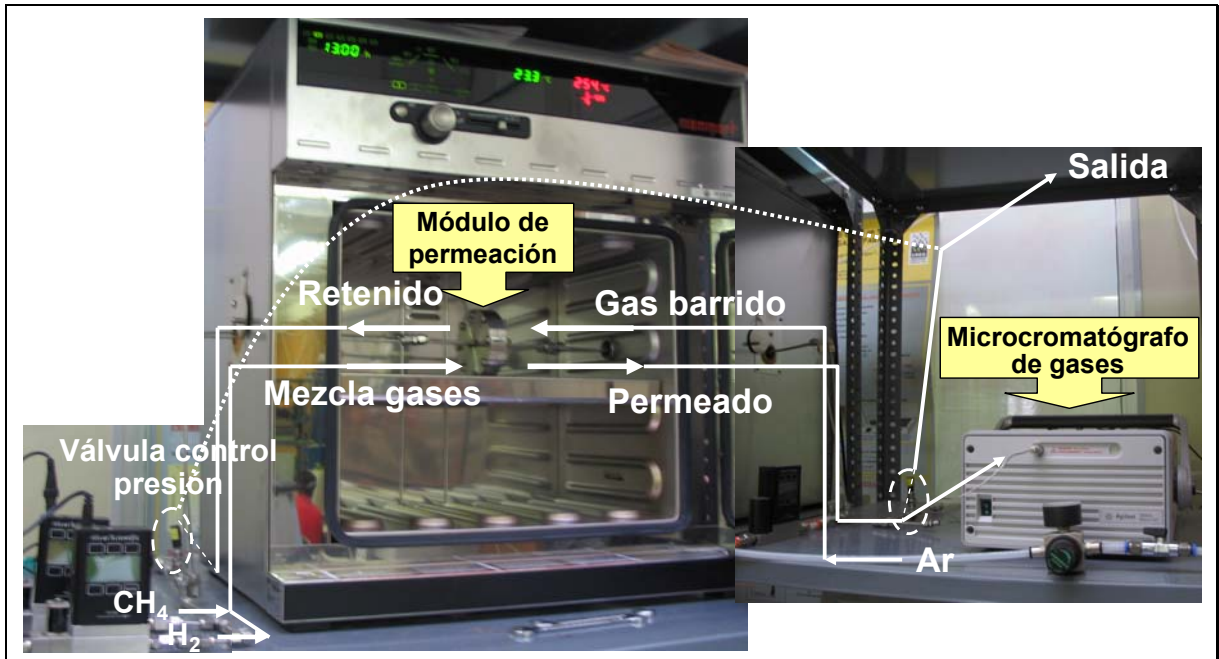


Figura 65. Planta de separación de gases.

El módulo de permeación donde se aloja la membrana durante el proceso de separación (Figura 66) consta de dos partes de acero inoxidable cilíndricas. Ambas tienen soldadas dos tuberías de 1/8", también de acero inoxidable, para realizar la conexión con las líneas de entrada y salida de gases. En una de estas partes existe además un hueco en el que se asienta un disco poroso (*Mott Corporation*) de 15 cm² y tamaño medio de poro de 20 nm que sirve de soporte de las membranas. Es importante que el conjunto quede perfectamente sellado durante el análisis y para ello se emplea una junta de vitón de tamaño adecuado. Como se observa en el esquema de la planta de separación de gases de la Figura 64 el módulo se encuentra situado dentro de una estufa de la marca *Memmert* que mantiene la temperatura del análisis constante a 35 °C. La planta de permeación que analiza las mezclas H₂/CH₄ y CO₂/N₂ está provista de un microcromatógrafo de gases de la marca *Agilent* con dos columnas cromatográficas: una tamiz molecular cuyo gas portador es Ar en la que se analizan H₂ y CH₄ y otra columna PLOT-U cuyo gas portador es He en la que se analizan CO₂ y N₂. La mezcla O₂/N₂ se analiza con otro microcromatógrafo de gases *Agilent* provisto de una columna tamiz molecular cuyo gas portador es He. En la Tabla 21 se recoge la relación de gases portadores, tipos de columnas y gases de barrido empleados en la separación de cada una de las mezclas de gases que se han mencionado anteriormente. Ambos cromatógrafos poseen detectores de conductividad térmica.

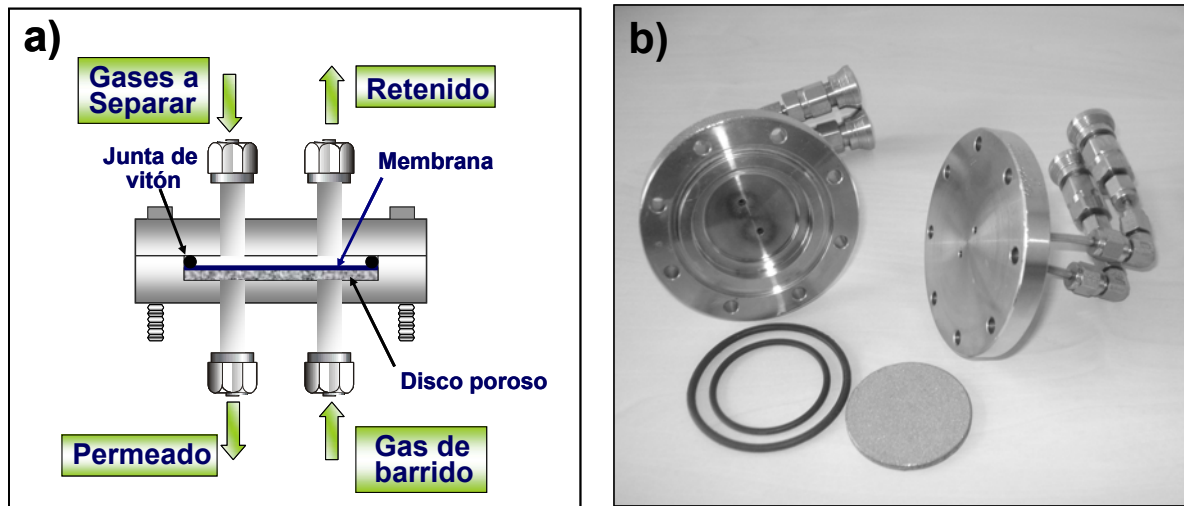


Figura 66. Esquema (a) y foto (b) del módulo de permeación.

Tabla 21. Relación de gases portadores, columnas y gases de barrido empleados en la separación de las diferentes mezclas de gases

Mezcla de Gases	Gas Portador/de barrido	Columna
H ₂ /CH ₄	Ar	Tamiz molecular
CO ₂ /N ₂	He	Plot U
O ₂ /N ₂	He	Tamiz molecular

El procedimiento seguido en todos los análisis de separación de mezclas de gases es prácticamente el mismo. Una mezcla de 50 cm³(STP)/min, obtenida mediante los medidores-controladores de flujo másico (25 cm³(STP)/min de cada uno de los gases), se introduce en la parte del retenido del módulo de permeación donde se encuentra la membrana a analizar. La presión a este lado de la membrana debe ser mayor que la presión en el lado del permeado, para crear la fuerza impulsora necesaria para la separación, y se regula mediante una válvula micrométrica situada en la línea de gas del retenido. Los valores de trabajo habituales son de aproximadamente 3 bar y nunca superiores a 5 bar (presión máxima de la línea). La corriente de gas del permeado se arrastra con una corriente muy pequeña de gas inerte de 0,6-5 cm³ (STP)/min obtenida mediante otro controlador de flujo másico. La línea de gas de salida del permeado también cuenta con una válvula micrométrica para conseguir una presión ligeramente superior a la atmosférica y evitar de esta forma que en el cromatógrafo se inyecten gases provenientes de flujo inverso (la línea de salida a la calle de los gases de del retenido es la misma que la de los gases de permeado). El análisis de la corriente de permeado

se realiza en un cromatógrafo en línea cada 30 minutos hasta que se estabilizan los valores de caudal obtenidos para ambos gases.

Las membranas de polisulfona Udel[®] y poliimida Matrimid[®] se recortan de forma circular con un área de 15 cm² para que cubran la totalidad del disco poroso del módulo de permeación (cuyo área es también de 15 cm²). Sin embargo las membranas de copoliimida 6FDA, más frágiles debido al menor espesor con el que se prepararon y mucho más permeables, se analizaron con áreas menores. Se cortaron con forma circular de aproximadamente 2,5 cm² y se colocaron entre dos partes circulares de cinta de aluminio adhesiva de 4,4 cm de diámetro con un hueco concéntrico de aproximadamente 1,8 cm de diámetro. El sellado de la membrana con el aluminio se realizó cubriendo la zona alrededor de la membrana con resina tal y como viene indicado en el esquema de la Figura 67.

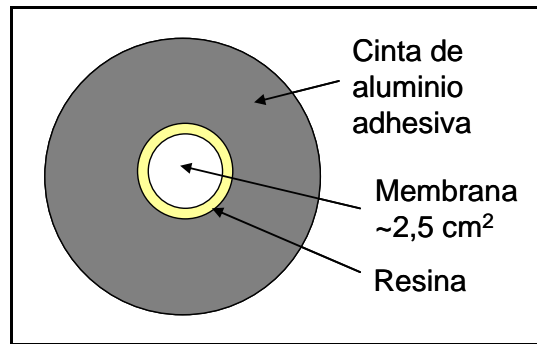


Figura 67. Esquema del soporte de aluminio empleado para las membranas de 6FDA

La permeabilidad de un determinado gas “A”, P_A , se ha calculado según la ecuación que aparece a continuación (Ecuación 10):

$$P_A = \frac{Q_A d}{a \Delta p_A} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde Q_A es el caudal de este mismo gas en el lado del permeado (valor obtenido experimentalmente mediante análisis cromatográfico), d es el espesor de la membrana, a es el área efectiva de permeación y Δp_A la diferencia de las presiones parciales del gas en el lado del retenido y el del permeado.

Para la separación de una mezcla de gases “A” y “B” la selectividad de “A” con respecto a “B”, S_{AB} , se ha calculado como el cociente de las permeabilidades de cada uno de los gases (Ecuación 8)

3.3 RESULTADOS

3.3.1 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLIIMIDAS 6FDA-4MPD:6FDA-DABA

Cromatografía de permeación en gel

La cromatografía de permeación en gel ha permitido la determinación de la distribución de tamaño de los polímeros y mediante una calibración apropiada ha sido posible obtener el peso molecular promedio en número (Mn) y el peso molecular promedio en peso (Mw). En la Tabla 22 se muestran estos valores para doce lotes diferentes de copoliimidas sintetizadas (cuatro lotes de cada proporción 4MPD:DABA; 4:1, 19:1 y 49:1) empleando detección por UV y por IR. La diferencia que existe entre estos dos tipos de valores de peso molecular promedio reside en que en el cálculo del Mw se tiene en cuenta que una molécula grande contiene más de la masa total de la muestra polimérica que una molécula pequeña. Se observa que el intervalo de pesos moleculares promedio en peso obtenidos está comprendido entre los 77.000 y los 122.000 g/mol, valores que por la experiencia del grupo de la profesora Staudt han demostrado ser apropiados a la hora de obtener membranas poliméricas de buena calidad en separación de gases.

Tabla 22. Resultados de caracterización de las copoliimidas 6FDA-n4MPD:6FDA-mDABA sintetizadas. Tg es la temperatura de transición vítrea

Lote de polímero	4MPD:DABA [unidades de repetición del monómero]	Mw (UV) [g/mol]	Mw (IR) [g/mol]	Mn (IR) [g/mol]	Tg [°C]*	H _{arom} /H _{alif}	
						Exp.	Teór.
6FDA-4-I	4:1	84361	84113	18699	422	0,671	
6FDA-4-II	4:1	121869	122621	23142	429	0,667	0,687
6FDA-4-III	4:1	-	89905	21831	-	0,719	
6FDA-4-IV	4:1	73925	73149	12657	-	-	
6FDA-19-I	19:1	81871	80190	15153	-	0,529	
6FDA-19-II	19:1	76785	77577	22791	-	0,540	0,539
6FDA-19-III	19:1	-	73283	19598	430	0,540	
6FDA-19-IV	19:1	87061	89250	20870	422	-	
6FDA-49-I	49:1	109637	114972	27880	419	0,508	
6FDA-49-II	49:1	94001	99673	26545	427	0,500	0,515
6FDA-49-III	49:1	-	93555	25079	428	0,518	
6FDA-49-IV	49:1	119102	122861	29454	-	-	

Caloría diferencial de barrido

Mediante DSC se han obtenido las temperaturas de transición vítrea de algunas de las diferentes copoliimidadas sintetizadas. Todas se encuentran en torno a las 420-430 °C (ver la Tabla 22), valores muy altos si se comparan con la mayoría de los polímeros y que son habituales en copolímeros preparados a partir de 6FDA [107, 137, 138].

Resonancia magnética nuclear

La resonancia magnética nuclear de protón (¹HNMR) ha permitido determinar experimentalmente la relación de protones alifáticos – aromáticos y compararla con la teórica para cada uno de los diferentes tipos de copolímeros. Los valores de relación teórica se han calculado de forma muy sencilla: se han contabilizado los protones alifáticos y aromáticos totales de una unidad de repetición del polímero y se ha realizado su división. Así para el caso del copolímero de 6FDA que contiene un grupo DABA por cada cuatro grupos 4MPD el resultado fue:

$$\frac{H_{\text{aromáticos}}}{H_{\text{alifáticos}}} = \frac{33}{48} = 0,687$$

De acuerdo a su posición en los espectros obtenidos, las señales observadas pueden atribuirse a protones en estructuras aromáticas y protones en estructuras alifáticas. El primer tipo de protones incluye los protones enlazados a estructuras aromáticas (Aro-H: 6,37 ppm), protones enlazados a ésteres aromáticos (H-Ar-CHO: 7,15 ppm) y protones enlazados a ácidos carboxílicos en estructuras aromáticas (H-Ar-COOH: 8,26 ppm). Dentro de los protones pertenecientes a estructuras alifáticas se encuentran: los protones en estructuras alifáticas de grupos metílicos (CH₃C) y metilénicos (-CH₂-C) (0,7 a 1,2 ppm), protones en grupos metílicos en estructuras alifáticas heteroatómicas con oxígeno (CH₃-C-O: 1,77 ppm y H-C-CHO: 2,44 ppm) y protones en grupos metilénicos y metínicos de alcoholes (-CH₂-OH, -CH-OH: 3,6 ppm) [139].

Tal y como se observa en los espectro NMR ¹H de la Figura 68 pertenecientes a las copoliimidadas 6FDA-4-II, 6FDA-19-I y 6FDA-49-II, los protones alifáticos aparecen en torno a 2 ppm. El pico que aparece a 3,58 ppm es el pico de referencia atribuido al THF deuterado empleado en la disolución de las copoliimidadas. La región de los espectros de NMR ¹H correspondiente a 8,26 ppm evidencia la presencia de protones en estructuras aromáticas

asociadas con grupos funcionales de ácidos carboxílicos. Las relaciones teóricas de protones aromáticos-alifáticos de las copoliimidas sintetizadas son de 0,687 para la copoliimida de relación 4:1, de 0,539 para la relación 19:1 y de 0,515 para la copoliimida con relación 49:1. Los valores obtenidos experimentalmente, calculados mediante la integración de los picos correspondiente en cada uno de los espectros, se muestran en la Tabla 22 y prácticamente coinciden con los teóricos. Esto indica que efectivamente se ha controlado la estructura final de la copoliimida a través de la estequiometría de la reacción de polimerización.

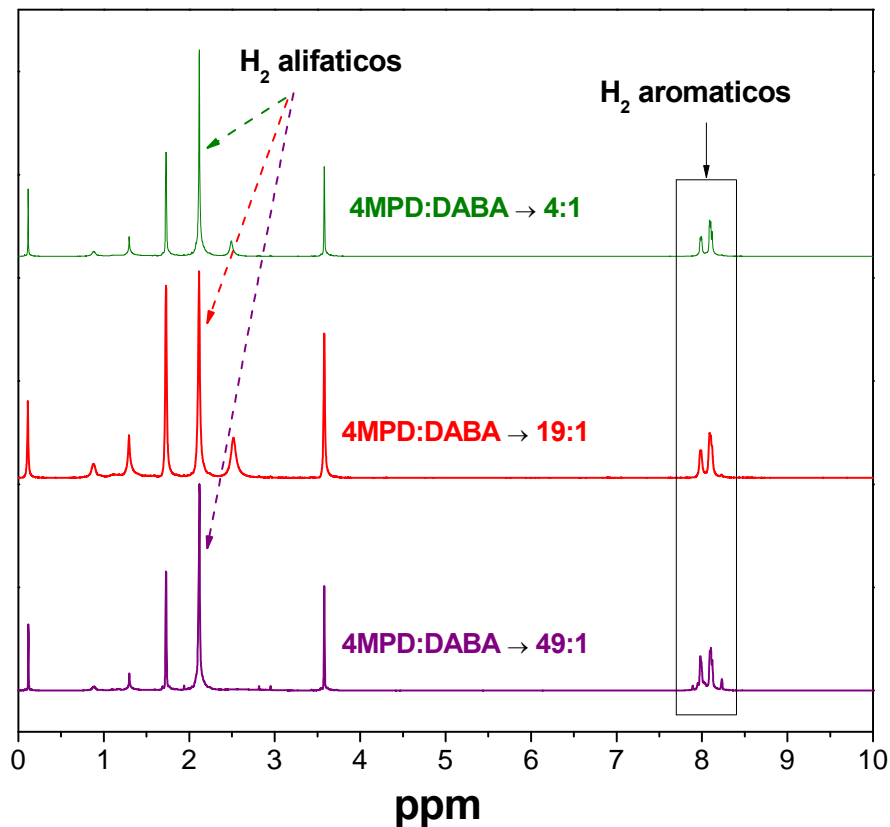


Figura 68. Espectro NMR ^1H de tres copoliimidas de 6FDA con tres relaciones 4MPD:DABA diferentes: 4:1, 19:1 y 49:1.

ATR-FTIR

Se realizó análisis ATR-FTIR de los copolímeros con diferente relación 4MPD:DABA. En la Figura 69 se muestran los espectros obtenidos para las siguientes muestras: 6FDA-4-I, 6FDA-19-III y 6FDA-49-III. En ellos se aprecian todos los picos correspondientes a este tipo de copoliimidas [108, 122]. Las vibraciones más características se recogen en la Tabla 23 y se indican también junto a los espectros. La presencia del grupo carboxílico en la estructura polimérica se identifica gracias a la aparición de los picos

correspondientes al doble enlace C=O en torno a 1720 y 1780 cm^{-1} y a la aparición de una banda de absorción ancha entre 2500-3500 cm^{-1} atribuida a la presencia de grupos -OH. Tal y como Mrsevic mostró en su tesis doctoral [140], se aprecia una ligera disminución de la vibración de tensión asimétrica del enlace -OH al disminuir la cantidad de monómero DABA en las copoliimidadas entre 3200-3400 cm^{-1} .

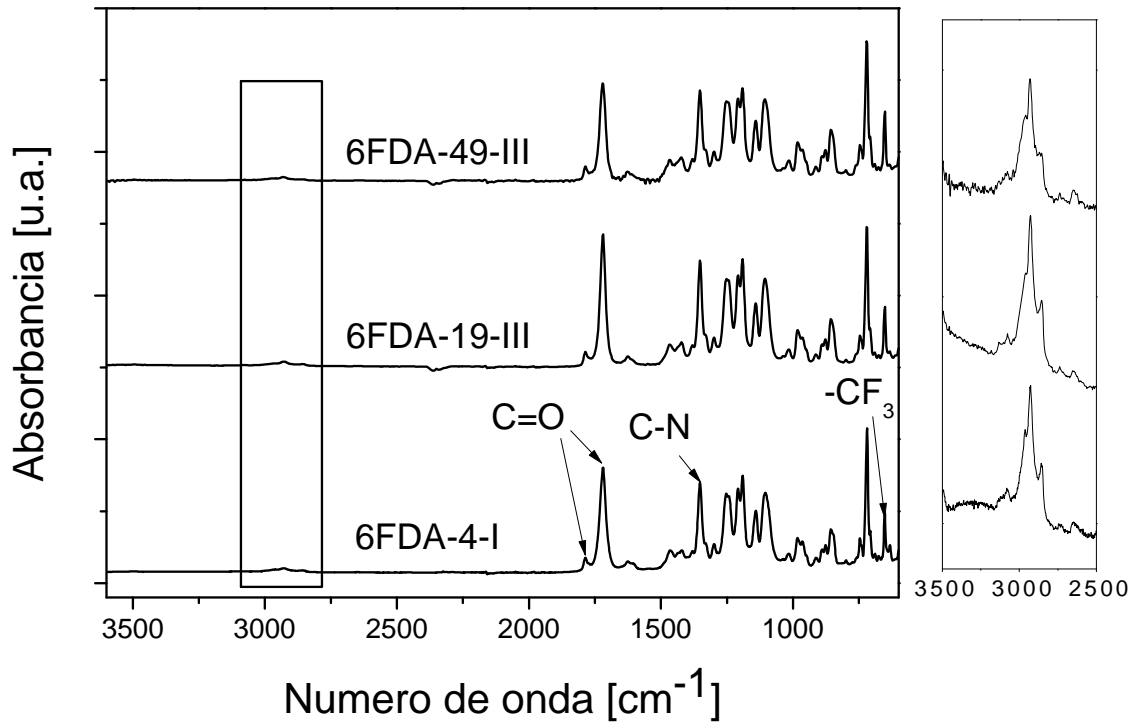


Figura 69. Espectro ATR-FTIR de los copolímeros de 6FDA con tres relaciones 4MPD: DABA diferentes: 4:1, 19:1 y 49:1.

Tabla 23. Vibraciones de enlaces en el infrarrojo características de las copoliimidadas 6FDA

Enlace	6FDA-4MPD:6FDA-DABA [cm^{-1}]
C=O (alargamiento asimétrico)	1780
C=O (alargamiento simétrico)	1720
C-N (alargamiento)	1380
Deformación anillo imida	720
Grupos -CF ₃	652
Grupos -OH	3000-3500

3.3.2 CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS

A continuación se muestran los resultados de caracterización obtenidos para las membranas híbridas que aparecen en las Tablas 24 y 25. A cada una de ellas se le ha asignado un código del tipo:

$$XXX_Yy\%a$$

- **XXX** representa el polímero utilizado (PSF: polisulfona, PI: poliimida, FDA(4), FDA(19), FDA(49): los tres tipos de copoliimidias sintetizadas).
- **Yy** representa el tipo de carga inorgánica (Nu: Nu-6(2), Uz: UZAR-S1).
- **%** es el porcentaje en peso de carga inorgánica.
- **a** es la letra que sirve para distinguir membranas diferentes preparadas con prácticamente el mismo porcentaje de carga inorgánica

En la tabla también se indican las diferentes técnicas de caracterización empleadas para cada una de ellas: TGA, MO (microscopía óptica), SEM, TEM, FTIR y GS (separación de gases). Cabe decir que, aunque no aparezcan en la tabla, también se han preparado membranas puramente poliméricas para ver la influencia de la adición de materiales nanoestructurados.

Tabla 24. Membranas híbridas preparadas a partir de copoliimida 6FDA-4MPD/6FDA-DABA

Polímero	Material inorgánico	Código	% [p] carga	Técnica de caracterización					
				TGA	MO	SEM	TEM	FTIR	GS
Copolyimida 6FDA 4:1	Nu-6(2) exfoliada	FDA(4)_Nu1a	0,4	✓	✓				
		FDA(4)_Nu2a	1,5	✓	✓				
		FDA(4)_Nu2b	2,2	✓		✓			
		FDA(4)_Nu4a	4,2	✓	✓				
		FDA(4)_Nu5a	4,7	✓	✓				✓
		FDA(4)_Nu5b	5,3	✓		✓			✓
		FDA(4)_Nu8a	7,8	✓	✓	✓			✓
		FDA(4)_Nu8b	8,1	✓					✓
		FDA(4)_Nu10a	9,7	✓	✓	✓		✓	✓
		FDA(4)_Nu10b	10,0	✓					✓
Copolyimida 6FDA 19:1	Nu-6(2) exfoliada	FDA(19)_Nu2a	1,6	✓					✓
		FDA(19)_Nu2b	1,8	✓					✓
		FDA(19)_Nu4a	3,8	✓					✓
		FDA(19)_Nu4b	3,8	✓					✓
Copolyimida 6FDA 49:1	Nu-6(2) exfoliada	FDA(49)_Nu5a	4,7	✓					✓
		FDA(49)_Nu5b	4,7	✓					✓
		FDA(49)_Nu-6a	5,9	✓					✓
		FDA(49)_Nu-6b	5,9	✓					✓

Tabla 25. Membranas híbridas preparadas a partir de polímeros comerciales

Polímero	Material inorgánico	Código	% [p] carga	Técnica de caracterización					
				TGA	MO	SEM	TEM	FTIR	GS
Udel®	Nu-6(2)	PSF_Nu4	4,0	✓					
	Nu-6(2) exfoliada	PSF_Nu4a	4,0						✓
		PSF_Nu4b	3,8	✓	✓	✓	✓	✓	✓
		PSF_Nu8a	8,2	✓	✓	✓			✓
		PSF_Nu8b	8,0						✓
		PSF_Nu15a	15,1	✓	✓	✓		✓	✓
		PSF_Nu15a	15,0						✓
		PSF_Nu25a	25,0	✓					
	UZAR-S1	PSF_Uz3a	3,5	✓					
		PSF_Uz4a	4,4	✓					✓
		PSF_Uz5a	4,8	✓		✓	✓	✓	✓
		PSF_Uz5b	4,8	✓					✓
		PSF_Uz5c	4,8	✓					✓
		PSF_Uz8a	8,1		✓			✓	
		PSF_Uz13a	13,0		✓	✓		✓	✓
PSF_Uz30a		30,0					✓		
Matrimid®	Nu-6(2)	PI_Nu4a	4,3	✓	✓	✓			✓
		PI_Nu4b	4,0						✓
		PI_Nu8a	8,2	✓	✓				✓
		PI_Nu8b	8,0						✓
		PI_Nu15a	13,5	✓					✓
		PI_Nu15b	15,1	✓	✓				✓
	Nu-6(2) exfoliada	PI_Nu4c	3,8	✓	✓	✓		✓	✓
		PI_Nu4d	4						✓
		PI_Nu8c	8,2	✓	✓	✓		✓	✓
		PI_Nu8d	8						✓
		PI_Nu15c	15,1	✓	✓	✓		✓	✓
PI_Nu15d	15,0						✓		

3.3.2.1 Membranas híbridas de polisulfona Udel®

Se prepararon membranas híbridas de polisulfona Udel® tanto con cristales de zeolita Nu-6(2) exfoliada partiendo del precursor de relación Si/Al de 45, relación que originó un material de mayor área externa tal y como se expuso en el capítulo 2, como con cristales de titanosilicato UZAR-S1.

❖ Membranas de Udel[®] - zeolita Nu-6(2) exfoliada

Análisis termogravimétrico

En la Figura 70 se muestran las curvas de TG de una membrana de polisulfona Udel[®] y varias membranas híbridas con porcentajes en peso de Nu-6(2) exfoliada nominales de 3,8, 8,2 y 15,1%, todas ellas tras someterse al tratamiento térmico a vacío. De la curva correspondiente a la membrana de polisulfona se deduce que la descomposición de sus cadenas poliméricas se produce en dos pasos diferenciados cuyos valores máximos de temperatura DTG son 533 °C y 659 °C, respectivamente, finalizando la eliminación completamente a 760 °C. La primera pérdida de peso, aproximadamente un 57% del total, se atribuye a procesos de descomposición en la atmósfera cercana a la muestra que producen SO₂, benceno, fenol, tolueno, estireno y xileno ya que se sabe que los enlaces más débiles de la polisulfona son los de C-S entre el anillo aromático y el grupo sulfonado (-SO₂-) y los enlaces C-C entre el grupo metilo y el carbono central del grupo isopropilideno (-C(CH₃)₂-) y [141]. La segunda pérdida de peso es consecuencia de la degradación total de las cadenas poliméricas. Por otro lado la adición de Nu-6(2) exfoliada en la matriz polimérica de polisulfona hace que aparezca un pequeño escalón en el intervalo de temperaturas 350-460 °C, más notable conforme la carga de material inorgánico es mayor. Esta pérdida de peso llega a alcanzar un 7,5% del total de la muestra en la membrana híbrida preparada con un 15,1% en peso nominal de Nu-6(2) exfoliada. La procedencia de este pico no se puede atribuir a restos de materia orgánica en la zeolita ya que ésta fue calcinada hasta 580 °C antes de ser utilizada en la preparación de las membranas. Como se verá más adelante en el apartado de caracterización mediante espectroscopía infrarroja, tampoco se puede aclarar si se debe a la aparición de nuevos enlaces entre el polímero y la zeolita. Este comportamiento quizá se deba a la acción catalizadora de la sílice en la degradación del polímero. Los otros dos escalones presentan temperaturas DTG máximas en torno a 530 y 670 °C, respectivamente. El aumento de la temperatura DTG máxima en el segundo escalón se puede atribuir a la restricción del movimiento de las cadenas poliméricas como consecuencia de la interacción entre éstas y las partículas inorgánicas [122]. La descomposición total se produce en este caso a 733 °C.

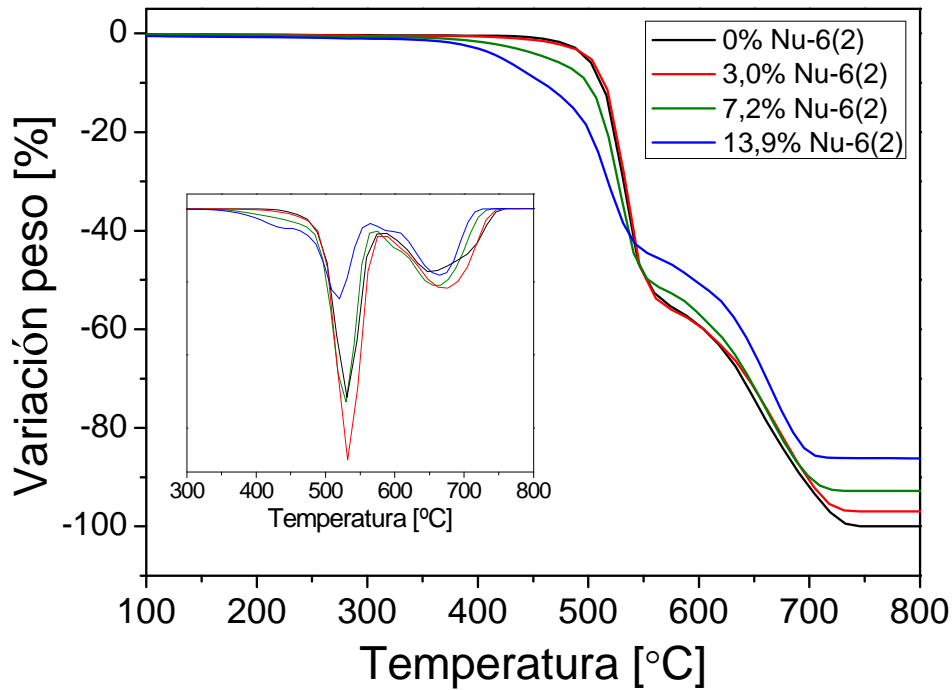


Figura 70. Análisis termogravimétrico de membranas híbridas de polisulfona Udel® y porcentajes en peso nominales de Nu-6(2) exfoliada de 0, 3,8, 8,2 y 15,1.

El análisis termogravimétrico permite refutar la cantidad de material inorgánico en la membrana mixta. Se puede entonces comparar el valor medido en el análisis termogravimétrico con la cantidad nominal de Nu-6(2) (añadida por pesada en la preparación) y la cantidad real de Nu-6(2) en la membrana (medida por TG). Las muestras representadas en la Figura 70 se corresponden con membranas preparadas con porcentajes en peso de Nu-6(2) exfoliada de 3,8, 8,2 y 15,1%. Tras finalizar los análisis termogravimétricos las cantidades de materia no descompuesta representan las proporciones reales de zeolita en dichas muestras y que, respectivamente, son 3,0, 7,2, y 13,9% en peso. En la Tabla 26 se muestran algunos valores más obtenidos para membranas híbridas preparadas a partir de polisulfona y Nu-6(2) exfoliada. Se ha calculado el porcentaje de error relativo a partir de la Ecuación 11:

$$\%error_{relativo} = \frac{|\%Nu6(2)_{TG} - \%nom.Nu6(2)|}{\%Nu6(2)_{TG}} \times 100 \quad \text{Ecuación 11}$$

Se observa que, de forma general, el porcentaje de error relativo entre la cantidad de Nu-6(2) exfoliada determinado por pesada y por TG es pequeño. En resumen, el análisis termogravimétrico se puede considerar una medida fiable de la cantidad de material inorgánico y puede ser de utilidad en aquellos casos en los que se desconozca.

Tabla 26. Porcentajes en peso nominales y obtenidos por TG de algunas membranas híbridas polisulfona- Nu-6(2) exfoliada y % de error relativo

% nominal Nu-6(2)	% Nu-6(2) (TG)	% error relativo
3,95	4,02	1,7
7,98	8,11	1,6
14,0	13,6	2,9
24,5	25,4	3,7

Mediante TG también se estudió el contenido de disolvente residual en las membranas proveniente de su preparación. En la Figura 71 se muestra el porcentaje de variación de peso frente a la temperatura para una misma membrana preparada con el 25% de Nu-6(2) antes y después de ser tratada a 120 °C y vacío. Se observa para la membrana antes del tratamiento térmico aproximadamente un 5% de pérdida de peso entre 100-200 °C asociada al disolvente remanente (en este caso diclorometano), mientras que el termograma de la misma membrana tras este tratamiento, descrito previamente en la sección experimental relativa a la preparación de membranas, no muestra dicha pérdida.

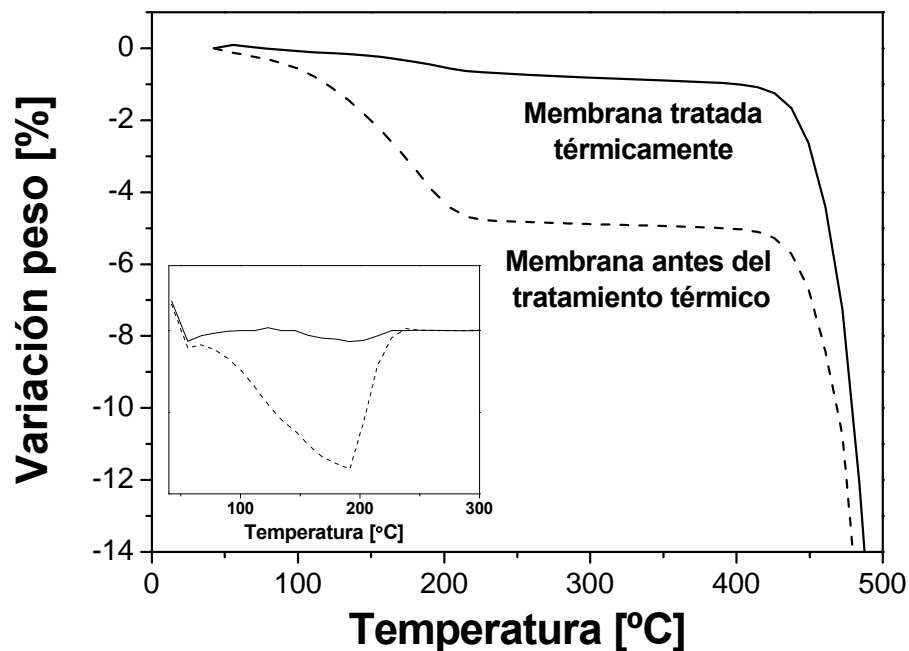


Figura 71. Análisis termogravimétrico de una membrana híbrida de polisulfona con aproximadamente un 25% de Nu-6(2) antes y después del tratamiento térmico con vacío.

Microscopía óptica

Se muestran en la Figura 72a-d varias imágenes de microscopía óptica de tres membranas híbridas de polisulfona Udel[®] preparadas con cristales de zeolita Nu-6(2) exfoliada. En todos los casos los cristales se distribuyen homogéneamente a lo largo de la

sección horizontal, observándose como es lógico menor cantidad de áreas sin cubrir por partículas (de color claro) conforme aumenta la cantidad de carga de éstas. Se preparó también una membrana híbrida con el 4% de cristales de Nu-6(2) sin exfoliar. Las imágenes de microscopía óptica de esta membrana se muestran en las imágenes 72e,f y claramente se observa que el tamaño de estas partículas es mucho mayor que el tamaño de las de Nu-6(2) exfoliada que se veían en la 72b.

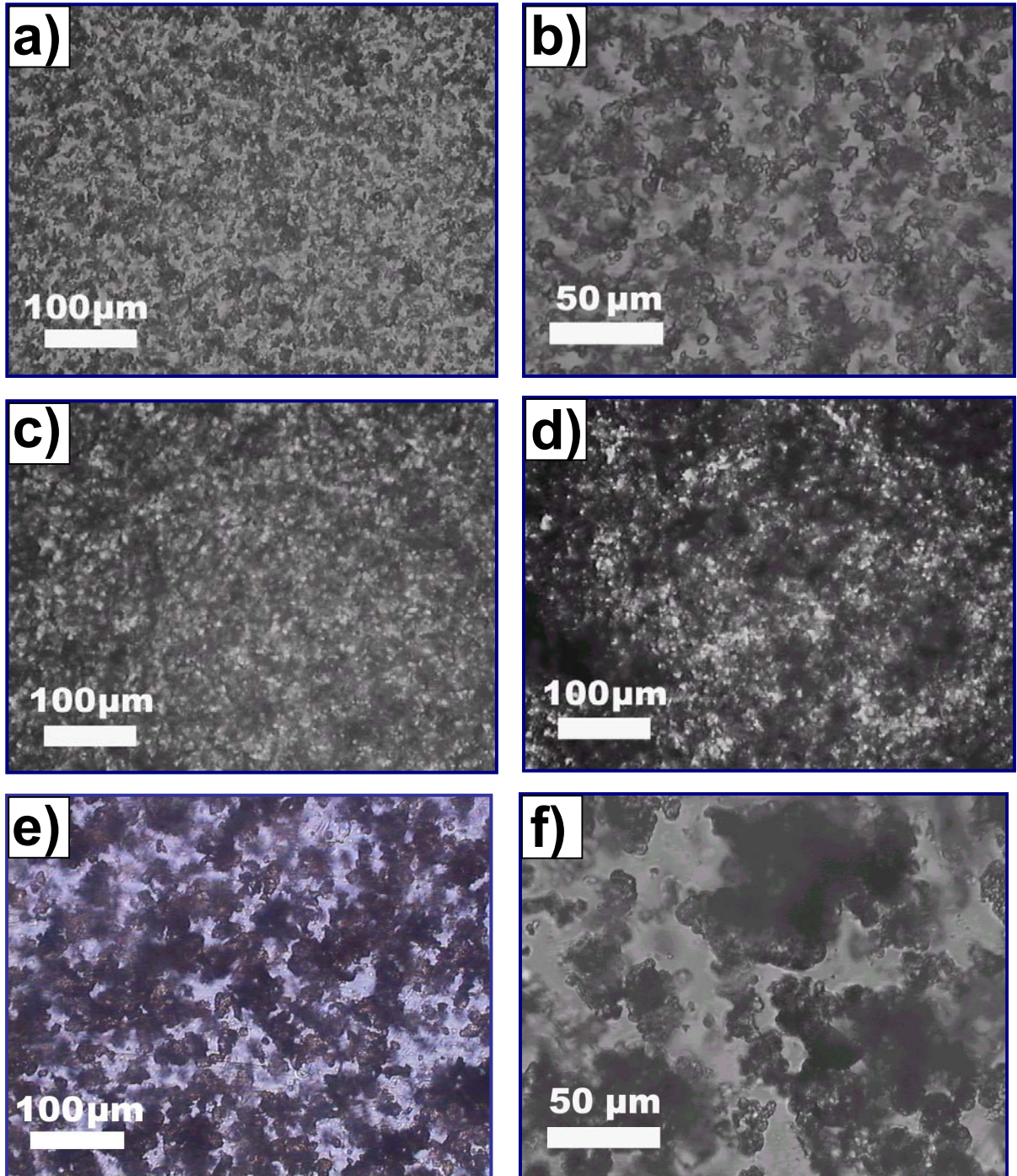


Figura 72. Imágenes de microscopía óptica de secciones horizontales de membranas híbridas Udel[®] con cargas de Nu-6(2) exfoliada del: 4% (a) y (b), 8% (c) y 15% (d) y una membrana híbrida Udel[®] - Nu-6(2) no exfoliada, 4 % en peso, (e) y (f).

Microscopía electrónica de barrido

Para mayor detalle de la dispersión de los cristales de Nu-6(2) a lo largo de la sección transversal de las membranas éstas se observaron mediante microscopía electrónica de barrido (Figura 73). La Figura 73a corresponde con una membrana del 4% en peso de material inorgánico y se aprecia una distribución homogénea de las partículas. La Figura 73b es una imagen ampliada de una de las zonas de esta membrana y de ella se infiere la buena adherencia de las láminas de la Nu-6(2) con el polímero. Al aumentar el contenido de carga inorgánica se aprecia un mayor contenido de cristales en la parte inferior de las membranas tal y como se observa en las imágenes de SEM correspondientes a membranas preparadas con un 8 y un 15% de Nu-6(2) exfoliada (Figura 73c y d). Otros autores [142, 143] han observado este comportamiento en membranas mixtas preparadas con tamices moleculares y zeolitas debido a que a elevados porcentajes de carga se produce mayor aglomeración entre partículas vecinas que hace que sedimenten más fácilmente.

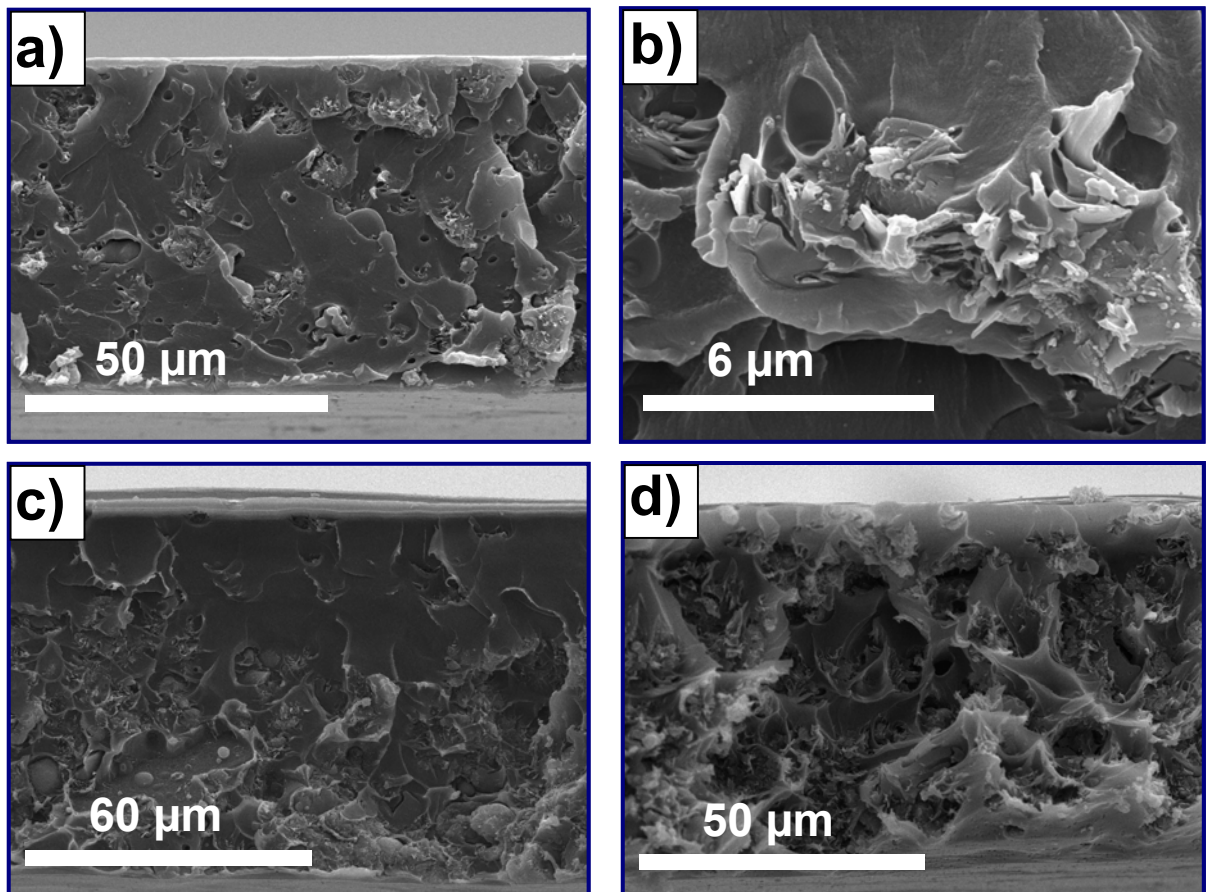


Figura 73. Imágenes de SEM de secciones transversales de membranas híbrida de polisulfona Udel® con diferentes cargas de Nu-6(2) exfoliada en peso: 4% (a) y (b), 8% (c) y 15% (d).

Microscopía electrónica de transmisión

En la Figura 74 se muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión de cuatro membranas híbridas de Nu-6(2) exfoliada. Se observa buena dispersión del material (74a). Las fotografías 74b, c y d muestran las láminas de Nu-6(2) con mayor magnificación. Se observan cristales parcialmente exfoliados en los que el polímero ha penetrado completamente en el hueco existente entre ellos. A la vista de las imágenes, se puede afirmar que hay una buena interacción entre el polímero y la zeolita Nu-6(2) sin que se observen huecos nanométricos.

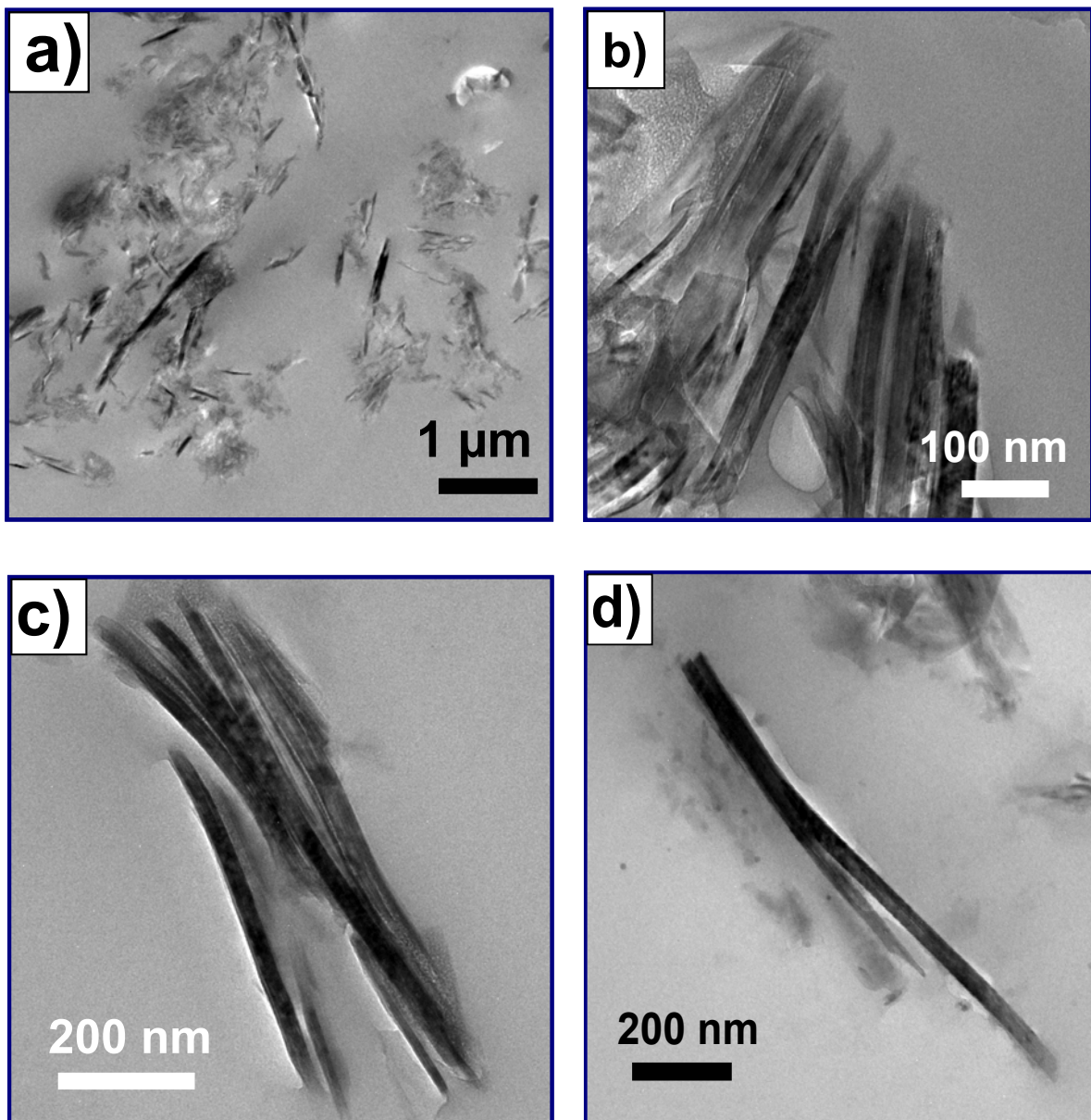


Figura 74. Imágenes de TEM de partículas laminares de Nu-6(2) exfoliada en membranas híbridas de polisulfona Udel[®] del 4% en peso de material inorgánico.

ATR-FTIR

Se llevó a cabo ATR-FTIR de membranas de polisulfona Udel[®] con diferente carga de zeolita Nu-6(2) exfoliada (Figura 75). Se analizaron las principales absorbancias correspondientes al polímero. En la Tabla 27 se recogen todas ellas con sus correspondientes vibraciones. También se indican las vibraciones atribuidas a la zeolita Nu-6(2) en las membranas híbridas del 4 y 15% en peso de esta zeolita que aparecen como bandas muy anchas en las correspondientes regiones de los espectros. Estas vibraciones son las correspondientes a grupos Si-OH de la superficie de las láminas de Nu-6(2) y a estiramientos asimétricos Si-O-Si de la propia estructura. No se observan picos que puedan relacionarse con interacciones entre el polímero y la zeolita Nu-6(2). Reid y cols. [144] y Zornoza y cols. [117] observaron un desplazamiento a mayores frecuencias del pico a 1235 cm⁻¹ que se atribuye a la interacción por puentes de hidrógeno de los OH superficiales presentes en la sílice que utilizaron como fase inorgánica en sus membranas híbridas de polisulfona con los grupos arilo-éter de las cadenas de este polímero. En este caso no se produce desplazamiento de este pico, lo que puede deberse a la relativa baja carga utilizada, de modo que no puede desconsiderarse este tipo de interacción entre ambas fases. Tampoco se aprecian cambios en las frecuencias correspondientes a las vibraciones del SO₂ (1147 y 1324 cm⁻¹), aunque de nuevo no se descartan las interacciones por puentes de hidrógeno a través de los oxígenos del grupo sulfonilo con los OH de la zeolita.

Tabla 27. Principales picos de absorbancia presentes en los espectros de ATR-FTIR de la Figura 75

Vibraciones	Udel[®] [cm⁻¹] [145]	Udel[®]- Nu-6(2) [cm⁻¹]
C-H (flexiones asimétricas)	832, 851, 872	832, 851, 872
C-C (estiramiento)	1013, 1080, 1103	1013, 1080, 1103
Ar-SO ₂ -Ar (alargamiento simétrico)	1147, 1168	1147, 1168
Ar-O-Ar (estiramiento)	1235	1235
S=O (estiramiento simétrico)	1294	1294
SO ₂ (estiramiento)	1324	1324
C en grupos aromáticos	1488, 1504	1488, 1504
Anillo de benceno (estiramiento)	1585	1585
Si-O-Si (estiramientos simétricos)	-	800
Si-O-Si (estiramientos asimétricos)	-	1060, 1230
Si-OH	-	952

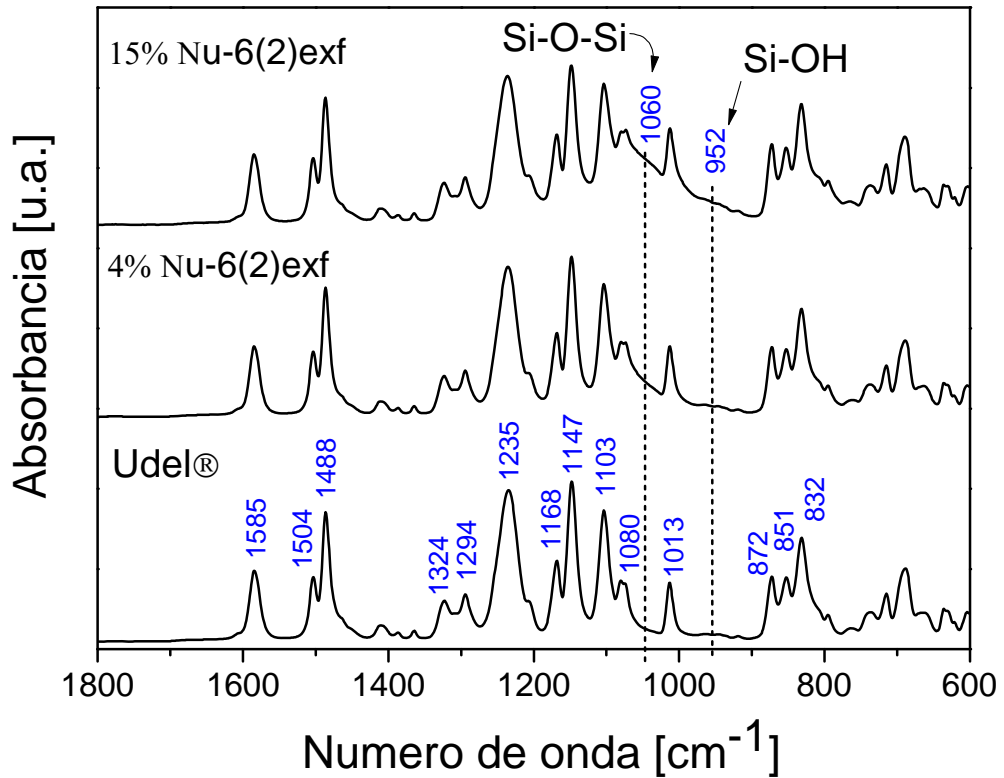


Figura 75. Espectro ATR-FTIR de membranas de polisulfona Udel® con Nu-6(2) exfoliada.

❖ Membranas de Udel® - titanosilicato UZAR-S1

Al igual que en el caso de la zeolita Nu-6(2), el titanosilicato UZAR-S1 posee un tamaño de poro pequeño ($\sim 3 \text{ \AA}$) y puede actuar como tamiz molecular favoreciendo el paso de moléculas de menores dimensiones como las de H_2 . La permeabilidad intrínseca de este material inorgánico también se desconoce y por lo tanto tampoco se puede predecir el comportamiento del conjunto (matriz polimérica – UZAR-S1) en la separación de mezclas de gases a partir de la ecuación de Maxwell (Ecuación 9).

Análisis termogravimétrico

En la Tabla 28 se muestran algunos de los valores de porcentajes nominales de UZAR-S1 y los obtenidos por TGA. Al igual que ocurre en las membranas híbridas de Nu-6(2), el error relativo es muy pequeño.

Tabla 28. Porcentajes nominales y obtenidos por TGA de UZAR-S1 en algunas membranas híbridas preparadas a partir de polisulfona Udel® y su error relativo

% nominal UZAR-S1	% UZAR-S1 (TG)	% error relativo
3,49	3,31	5,2
4,42	4,28	3,1
4,76	4,54	4,5
4,76	4,96	4,1
4,76	4,72	0,94

Al tratarse de membranas preparadas con polisulfona Udel® como matriz polimérica y diclorometano como disolvente, se observó por termogravimetría la eliminación total de este último con el tratamiento a 120 °C y vacío durante 24 horas, tal y como ya se había observado para las membranas híbridas polisulfona Udel® - Nu-6(2) exfoliada.

Microscopía óptica

Las imágenes de microscopía óptica (Figura 76) de las membranas híbridas de UZAR-S1 también muestran una distribución uniforme de la carga inorgánica a lo largo de toda la sección horizontal, tanto la correspondiente a una membrana con un 8% de titanosilicato (76a) como con un 13% (76b).

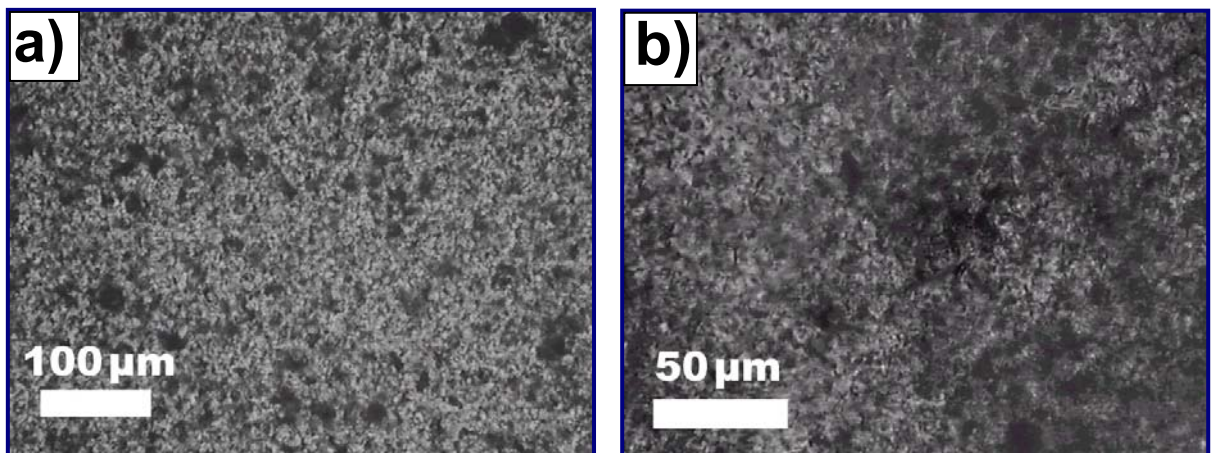


Figura 76. Imágenes de microscopía óptica de membranas híbridas de UZAR-S1 con cargas en peso del 8% (a) y 13% (b).

Microscopía electrónica de barrido

Mediante SEM se examinaron diferentes cortes transversales de membranas híbridas. Las imágenes de SEM de la Figura 77 corresponden a membranas con porcentajes de UZAR-S1 de un 4,8% (a) y un 13 % (b). En ambas fotografías se observa una distribución uniforme de los cristales de titanosilicato, apreciándose, como cabe esperar, mayor concentración de éstos en la membrana con una carga inorgánica del 13% (Figura 77b). También se aprecia cómo el tamaño de los cristales, en comparación con los de Nu-6(2) exfoliada, es menor.

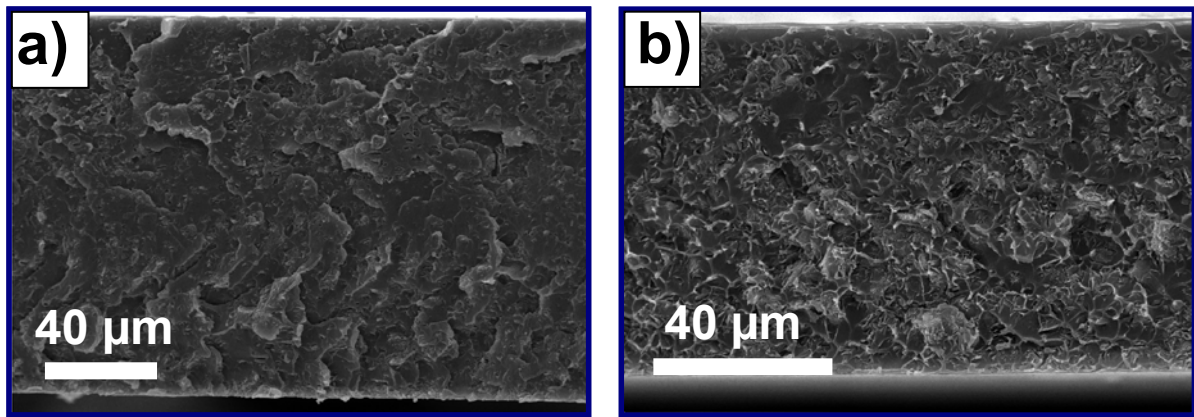


Figura 77. Imágenes de SEM de cortes transversales de membranas híbridas Udel® con porcentajes en peso de UZAR-S1 de (a) 4,8% (b) 13%.

Estas membranas se analizaron por SEM/EDX (energía dispersa de rayos X) para determinar cualitativamente su composición atómica. La Figura 78 incluye estas imágenes y espectros junto con los de la sección transversal de una membrana que no contiene titanosilicato (Figura 78a). Se observa que para esta última el corte realizado con N₂ líquido no es tan uniforme como en las membranas que contienen UZAR-S1 ya que la fragilidad aumenta con el porcentaje de carga inorgánica. Las imágenes b y c de la Figura 78 corresponden a zonas con mayor detalle de los cortes mostrados en la Figura 77. En ellas también puede apreciarse la diferencia de concentraciones de carga inorgánica entre las dos membranas mixtas y, en ambos casos, la presencia de láminas correspondientes a los cristales de titanosilicato. Junto a la imagen de SEM de la Figura 78a (membrana sin titanosilicato) aparece el espectro de energía dispersiva correspondiente al punto indicado como “1”. En este espectro se observan picos correspondientes a carbono, oxígeno y azufre (elementos que componen las cadenas poliméricas de la polisulfona Udel®) y a oro por el recubrimiento de la muestra, necesario para hacerla conductora. Junto a las otras dos imágenes de SEM (Figura 78b y c) se muestran también los espectros de energía dispersiva de los puntos indicados en las mismas. Además de los picos derivados de los elementos del polímero aparecen los del

silicio y el titanio y, a pesar de que las muestras sólo se analizaron cualitativamente, puede observarse una mayor intensidad de los picos de silicio y titanio en el EDX correspondiente a la membrana con mayor concentración de UZAR-S1 (13%).

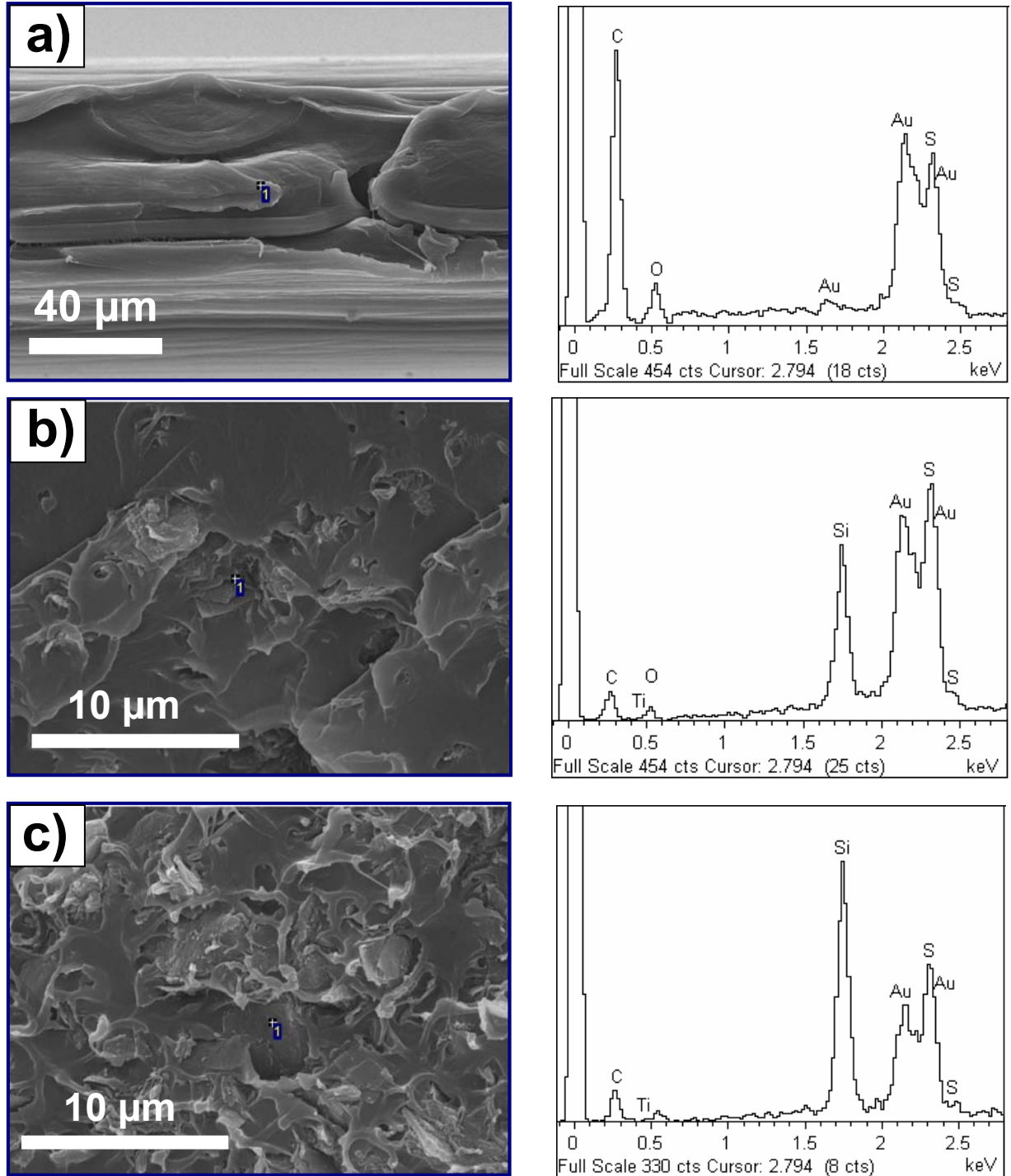


Figura 78. Imágenes de SEM y EDX de membranas híbridas de Udel® con los siguientes porcentajes en peso de UZAR-S1: (a) 0 % (b) 4,8 % y (c) 13 % de UZAR-S1.

Microscopía electrónica de transmisión

La Figura 79 muestra dos imágenes de TEM de una membrana híbrida de UZAR-S1 preparada con un 4,8% en peso de titanosilicato. En la primera de ellas Figura 79a se observa una partícula de grandes dimensiones (~250 nm de longitud y ~40 nm de espesor) que se corresponde con JDF-L1 débilmente exfoliado. Junto a tal partícula aparecen láminas sueltas de unos pocos nanómetros de tamaño que corresponden al JDF-L1 deslaminado y que se puede observar con más detalle en la Figura 79b. Esta variedad de tamaños es consecuencia de la exfoliación incompleta del JDF-L1 observada en el capítulo anterior y que se relacionaba con el bajo valor de área externa obtenido tras el tratamiento de deslaminación (tan sólo 160 m²/g). La mayoría de las láminas más pequeñas de UZAR-S1 (Figura 79b) tienen espesores de aproximadamente 3-5 nm que corresponden a un máximo de cinco láminas. Cada una de ellas está formada por dos bandas oscuras separadas por una banda más clara que corresponde al espacio de la galería.

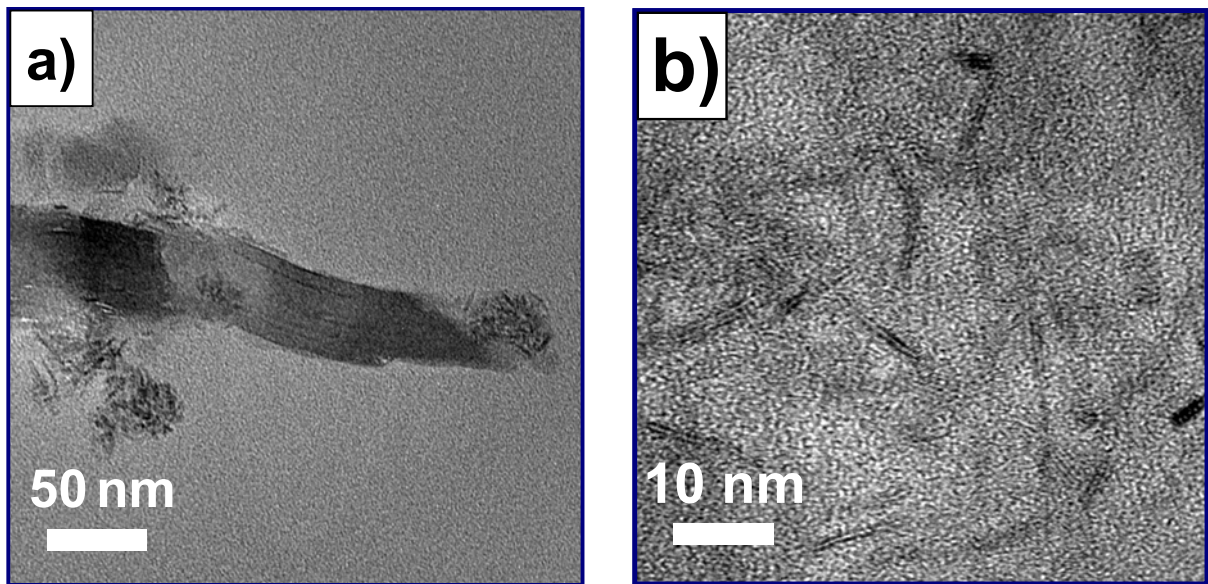


Figura 79. Imágenes de TEM de una membrana mixta de polisulfona Udel® con un 4,8% en peso de UZAR-S1.

Para demostrar la forma laminar de las partículas de UZAR-S1 se realizaron varias series de imágenes de TEM girando el ángulo del portamuestras donde se alojaban las secciones finas de las membranas híbridas. En la Figura 80 y Figura 81 se observa cómo la imagen va desenfoándose en unas u otras zonas según sea la inclinación de las láminas corroborando el aspecto laminar de las nanopartículas.

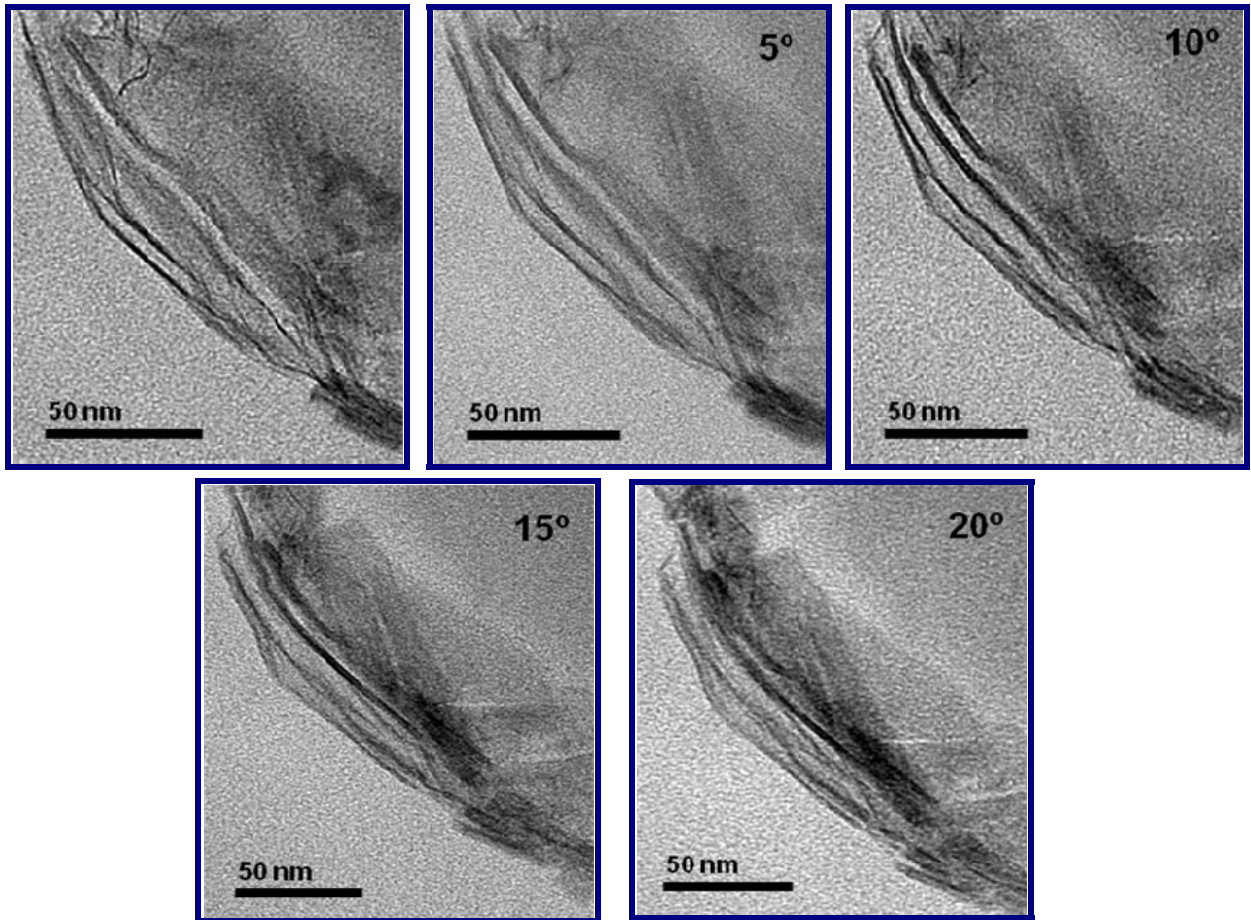


Figura 80. Imágenes TEM de cristales de UZAR-S1 en una membrana mixta con distintos ángulos de giro del portamuestras (0, 5, 10, 15 y 20°).

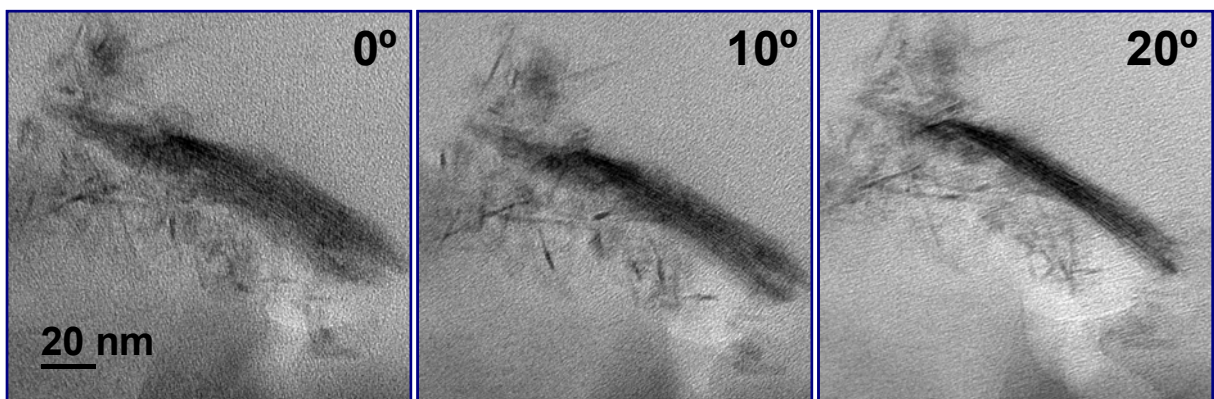


Figura 81. Imágenes de TEM de cristales de UZAR-S1 en una membrana mixta de Udel® con distintos ángulos de giro del portamuestras (0, 10 y 20°).

ATR-FTIR

Se realizaron análisis ATR-FTIR de membranas híbridas de polisulfona Udel® y UZAR-S1 preparadas con diferentes porcentajes en peso de titanosilicato. En el apartado anterior de

caracterización de membranas híbridas de polisulfona y Nu-6(2) exfoliada se han señalado los picos característicos de este polímero y en la Figura 82 se vuelve a representa su espectro, esta vez junto con los espectros de varias membranas híbridas preparadas con porcentajes de UZAR-S1 de 4,8%, 8,1%, 13% y 30%. Se observa como al aumentar la concentración de titanosilicato se levanta la línea base en las regiones de las vibraciones de los enlaces Si-OH y Si-O-Si provenientes del material inorgánico. Las vibraciones correspondientes a los enlaces Si-O-Ti se encuentran en 952 cm^{-1} [146] y aparecen en la misma frecuencia que la banda correspondiente a las vibraciones Si-OH.

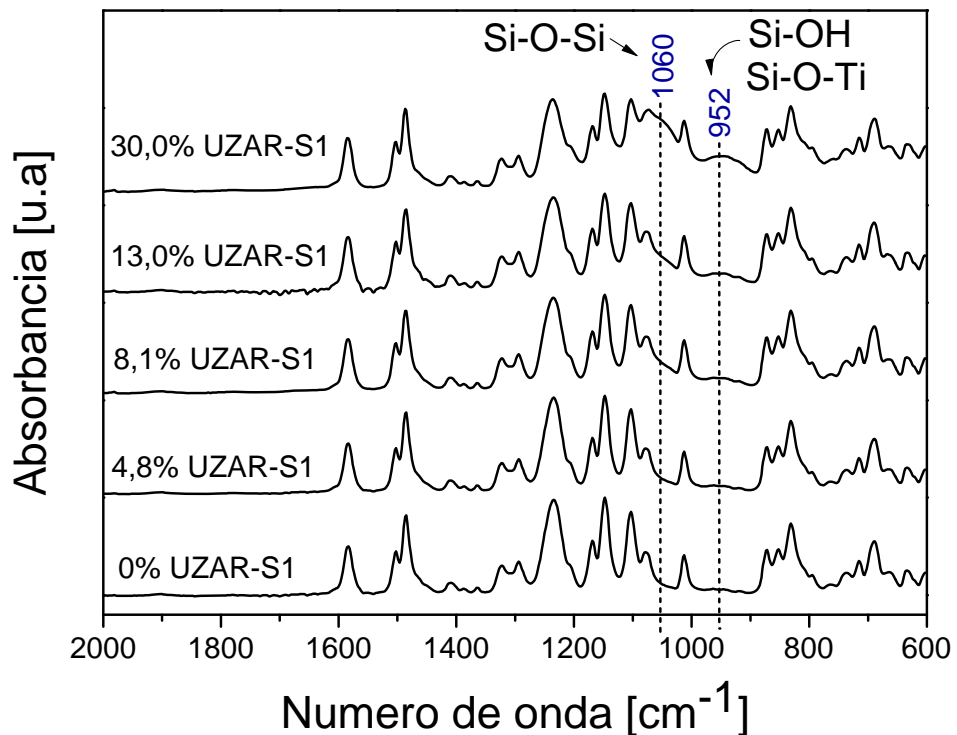


Figura 82. Espectro ATR-FTIR de varias membranas híbridas de polisulfona Udel[®] y UZAR-S1.

3.3.2.2 Membranas híbridas de Matrimid[®]

Se prepararon membranas híbridas de Matrimid[®] tanto con cristales de Nu-6(2) obtenidos por calcinación del precursor laminar Nu-6(1) con relación Si/Al de 45 como con Nu-6(2) exfoliada partiendo también del precursor de relación Si/Al de 45.

Análisis termogravimétrico

Al igual que con las membranas mixtas de polisulfona, también se determinó la cantidad de carga inorgánica por TG en las membranas mixtas de poliimida Matrimid®. En la Tabla 29 se muestran algunos de los valores obtenidos con los porcentajes nominales de Nu-6(2).

Tabla 29. Porcentajes nominales y medidos por TGA de Nu-6(2) en membranas híbridas preparadas a partir de poliimida Matrimid®

% nominal Nu-6(2)	% Nu-6(2) (TG)	% error
4,26	4,62	7,79
8,16	7,77	4,87
15,09	15,08	0,07

El tratamiento térmico a vacío produjo la eliminación total del disolvente residual de las membranas tal y como se muestra en los termogramas de la Figura 83 correspondientes a tres membranas de poliimida Matrimid®, una de ellas sin carga inorgánica y las otras dos con 13,5% de Nu-6(2) no exfoliada y un 15,1% de Nu-6(2) exfoliada, respectivamente. Todas ellas se trataron a 150 °C y vacío previamente al análisis. La descomposición de la poliimida, al igual que ocurre con la polisulfona, comienza a 400 °C en atmósfera de aire y se completa a 810 °C para la membrana sin carga inorgánica (pérdida de peso del 100%) y a 750 °C para las membranas híbridas. La degradación se produce en los tres casos en tres etapas, una primera cuya temperatura DTG máxima es de 521 °C, una segunda etapa cuya temperatura DTG máxima está en torno a 600 °C y una tercera etapa en la que las temperaturas son de 704 °C para la membrana que no contiene carga inorgánica y de 675 °C para las membranas híbridas. Se sabe que el tratamiento térmico de degradación de las poliimidias implica reacciones de entrecruzamiento por la recombinación y adición a los anillos de benceno de radicales formados por reacciones en cadena. El entrecruzamiento termooxidativo se produce sin apenas movilidad de las cadenas y continua incluso tras rebasar la temperatura de transición vítrea del polímero [147] que para la poliimida Matrimid® tiene un valor de 313 °C [148]. Este entrecruzamiento quizá se vea dificultado por la presencia de los cristales de Nu-6(2) y haga disminuir tanto la temperatura DTG del tercer escalón (de 704 a 675 °C) como la temperatura final de descomposición (de 810 a 750 °C).

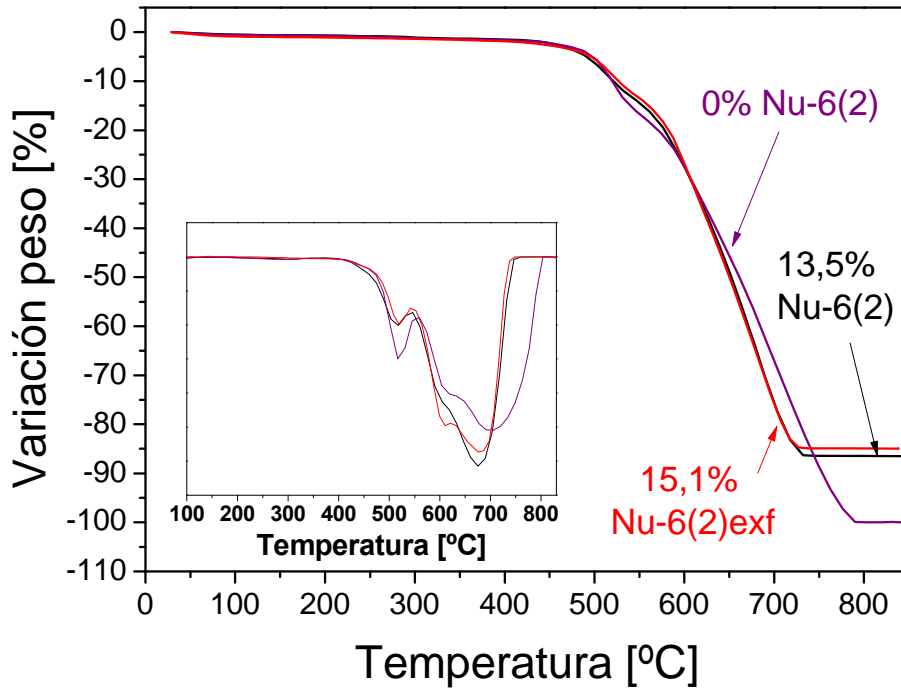


Figura 83. Curvas de termogravimetría de una membrana de Matrimid[®], una membrana híbrida del 13,5 % en peso de Nu-6(2) y otra con un 15,1% en peso de Nu-6(2) exfoliada.

Microscopía óptica

La Figura 84 muestra imágenes de microscopía óptica de membranas híbridas de poliimida Matrimid[®] y cristales de Nu-6(2) con diferentes porcentajes en peso: 4, 8 y 15%. En las fotografías del 4% de carga inorgánica (Figura 84a y b) se observa una distribución muy homogénea de agregados de tamaños comprendidos entre las 10-20 μm . A medida que el contenido de estas partículas es mayor se observan menos zonas cubiertas sólo por polímero (Figura 84 c y d).

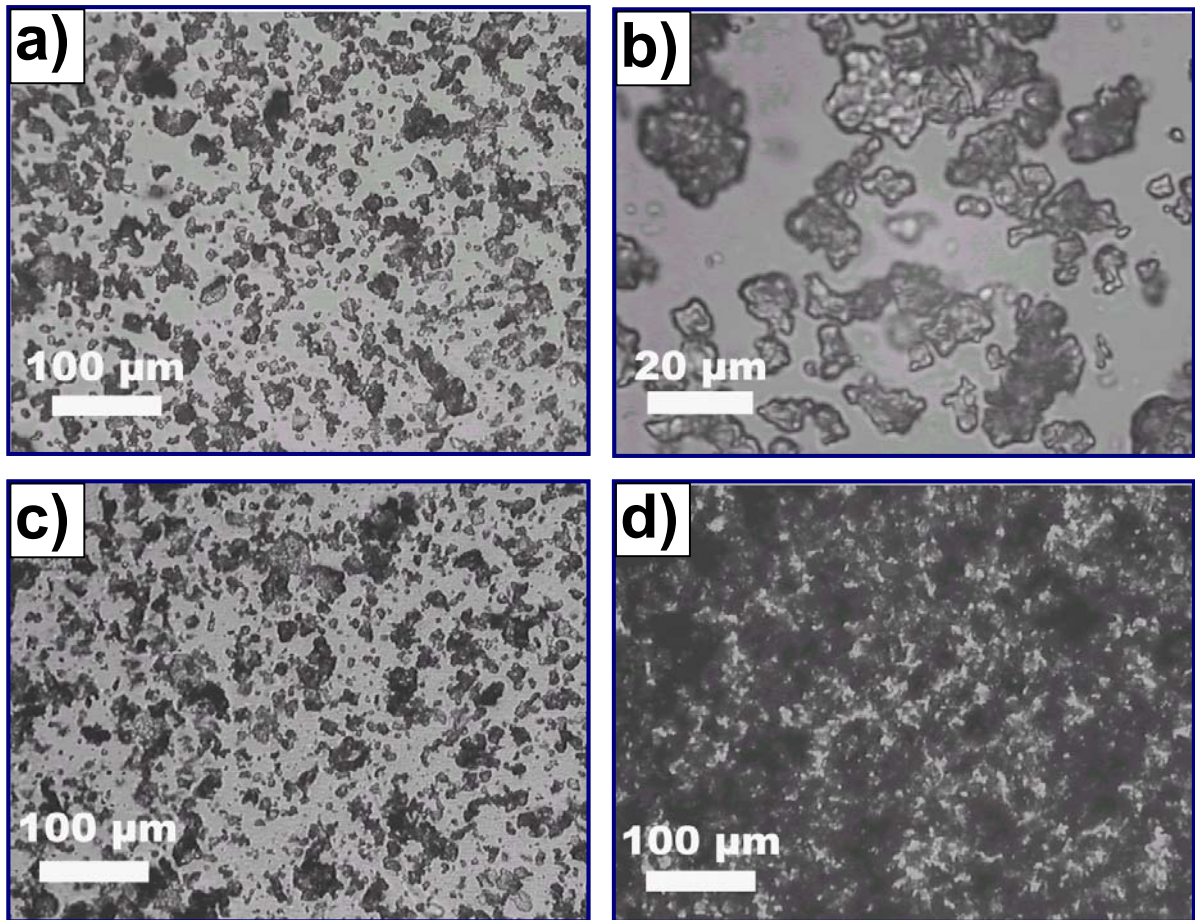


Figura 84. Imágenes de microscopía óptica de membranas híbridas de Matrimid[®]-Nu-6(2) con los siguientes porcentajes en peso de carga inorgánica: a) 4%, b) detalle de a), c) 8% y d) 15%.

La Figura 85 muestra también imágenes de microscopía óptica de membranas híbridas de Matrimid[®] pero en este caso con Nu-6(2) exfoliada como fase discontinua. Las dos primeras imágenes (Figura 85a y b) corresponden a una membrana con un contenido de material zeolítico del 4% en peso. Al igual que en la figura anterior, la distribución de la Nu-6(2) es homogénea a lo largo de toda la sección. En la figura b se observan cristales de menor tamaño y conforme aumenta la proporción de zeolita hasta un 15% las zonas libres de carga inorgánica van desapareciendo.

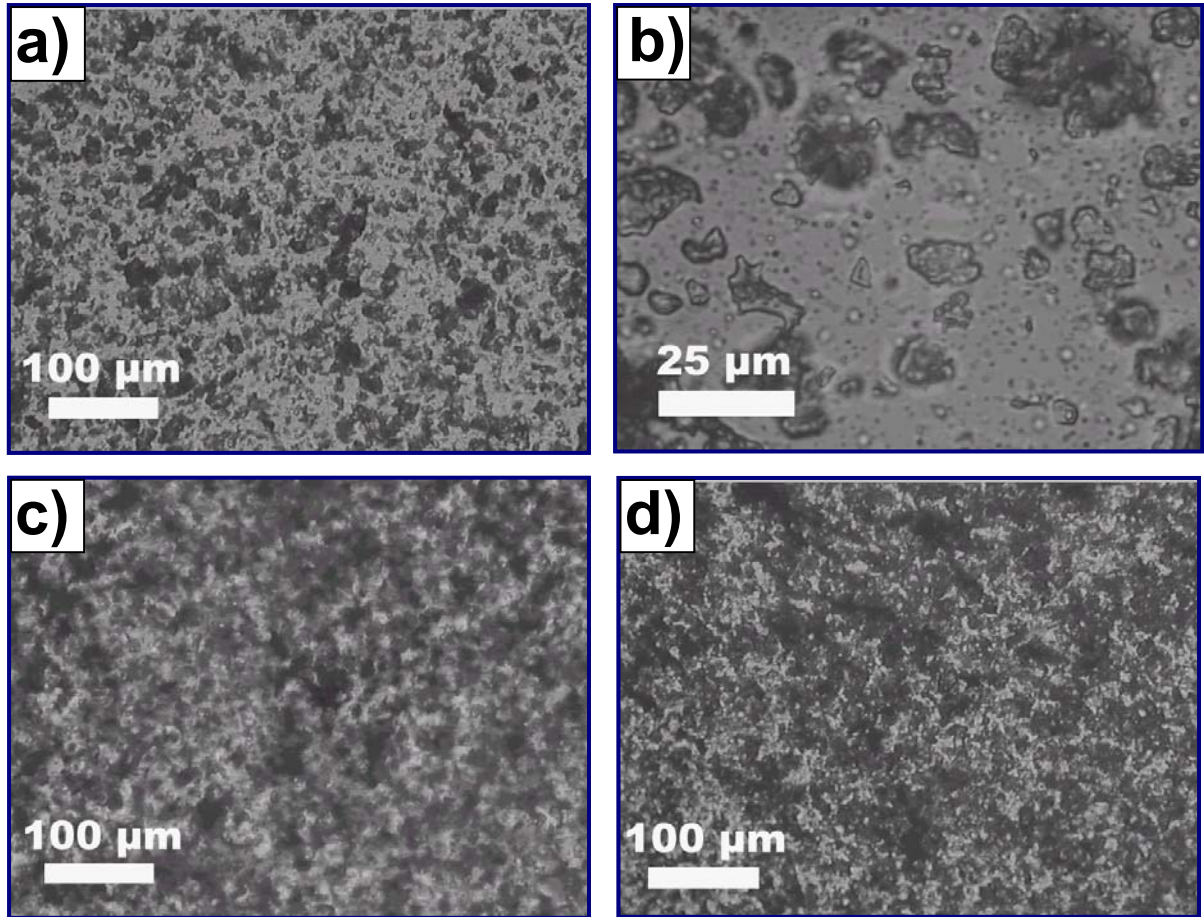


Figura 85. Imágenes de microscopía óptica de membranas híbridas de Matrimid[®]-Nu-6(2) exfoliada con los siguientes porcentajes en peso de carga inorgánica: a) 4%, b) detalle de a), c) 8% y d) 15%.

Microscopía electrónica de barrido

La Figura 86 muestra imágenes de SEM de secciones transversales de varias membrana híbrida de Matrimid[®] con diferentes porcentajes de Nu-6(2) exfoliada (a,b,c y d). En todas ellas existe una buena distribución de las partículas zeolíticas a lo largo de toda la sección (Figura 86a, c y d) aunque se puede apreciar que para la membrana preparada con el mayor de los porcentajes en peso de Nu-6(2) exfoliada (Figura 86d) existe una ligera deposición de mayor cantidad de cristales en su parte inferior, al igual que ocurría en las membranas híbridas de polisulfona Udel[®] - Nu-6(2) exfoliada. Las imágenes de SEM Figura 86e y f muestran la sección transversal de una membrana híbrida de Matrimid[®]-Nu-6(2) no exfoliada del 4% en peso de zeolita. En la imagen Figura 86e se observa una gran cantidad de cristales sedimentados en la parte inferior de la membrana como consecuencia del mayor tamaño de éstos en comparación con los de Nu-6(2) exfoliada. En la imagen Figura 86f se muestra uno de los cristales de menor tamaño localizado en la zona media de la membrana en el que al igual que en la imagen de la Figura 86b de cristales de Nu-6(2) exfoliada se pone de

manifiesto la buena adherencia que existe entre las fases polimérica e inorgánica. Esta interacción óptima es consecuencia de la hidrofobicidad de ambos materiales.

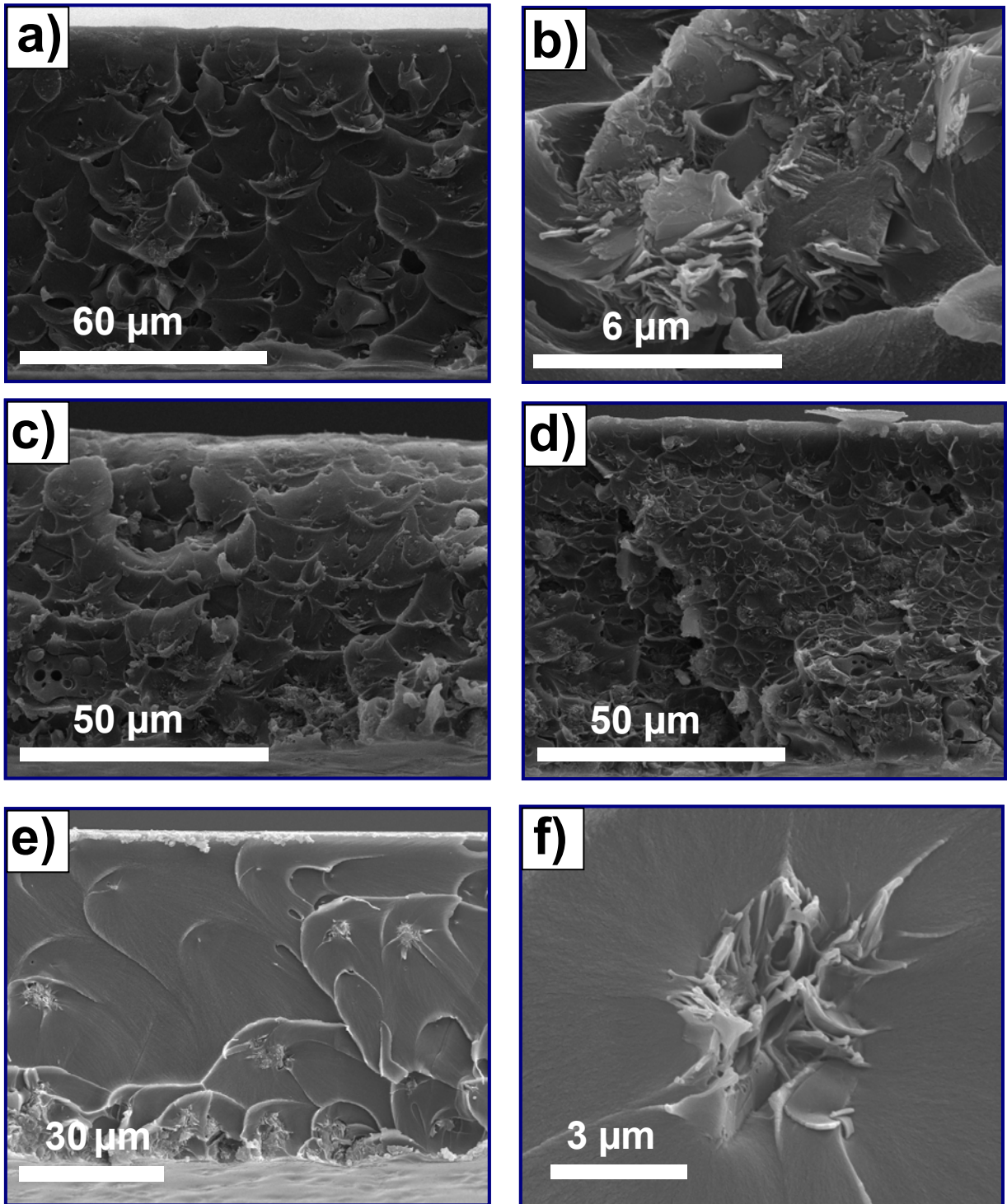


Figura 86. a) Imágenes de SEM de membranas híbridas de Matrimid®-Nu-6(2) exfoliada con cargas inorgánicas en peso del 4% (a y b), 8% (b) y 15% (d) y Matrimid®- 4% en peso de Nu-6(2) sin exfoliar (e y f).

ATR-FTIR

En la Figura 87 se muestran los espectros ATR-FTIR de membranas híbridas de Matrimid® y Nu-6(2). Los picos correspondientes al polímero son los que aparecen en la Tabla 30 [149]. Se observa que al aumentar la carga de zeolita aparecen los picos correspondientes a las vibraciones Si-O-Si (1060 cm^{-1}), aunque no existe evidencia de que se produzcan interacciones por puentes de hidrógeno entre los grupos OH de la superficie de la zeolita y el grupo aril éter del polímero.

Tabla 30. Principales picos de absorbancia del espectro ATR-FTIR de las poliimidas

Vibraciones	Matrimid® [cm^{-1}]
C-H (flexiones asimétricas)	832, 851, 872
C-C (estiramiento)	1013, 1080, 1103
C-N (alargamiento)	1352
C=O (alargamiento simétrico)	1720
C=O (alargamiento asimétrico)	1780

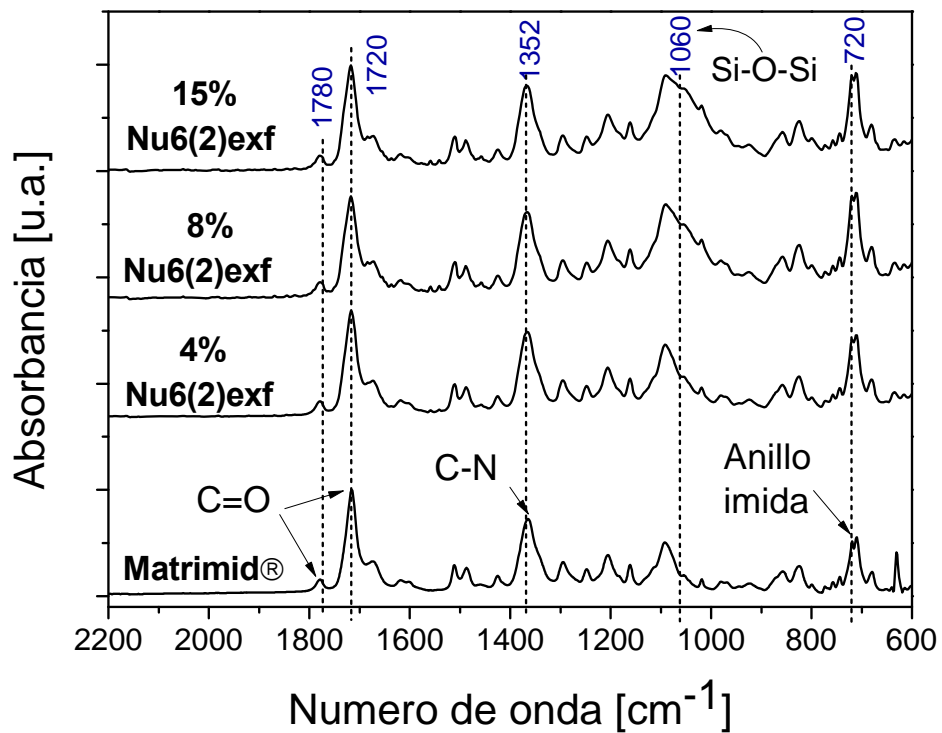


Figura 87. Espectro ATR-FTIR de membranas híbridas Matrimid®-Nu-6(2) exfoliada.

3.3.2.3 Membranas híbridas de 6FDA-4MPD:6FDA-DABA

Se prepararon también membranas híbridas de copoliimida 6FDA-4MPD:6FDA-DABA y Nu-6(2) exfoliada obtenida a partir del precursor de relación Si/Al de 45. Este copolímero, como ya se ha comentado anteriormente, es más atractivo desde el punto de vista operacional ya que exhibe mayores valores de permeabilidad y mayor resistencia térmica que la polisulfona y la poliimida.

Análisis termogravimétrico

En el caso de las membranas híbridas preparadas a partir de copoliimida 6FDA-4MPD:6FDA-DABA el análisis termogravimétrico permitió determinar el porcentaje de Nu-6(2) exfoliada presente en dichas membranas que como se ha visto es un método fiable. Debido al protocolo de preparación utilizado, que consistía en un paso previo de ultrasonidos y decantación de los cristales más grandes, se desconocía la cantidad de carga inorgánica introducida en la solución polimérica, y por lo tanto, en este caso no es posible hacer la comparación entre porcentaje nominal utilizado en la preparación y el obtenido por TG como las realizadas anteriormente para las membranas de polisulfona y poliimida.

El tratamiento térmico realizado a estas membranas para eliminar completamente el disolvente empleado en su preparación (THF) consistía en mantenerlas a 150 °C y vacío durante 48 horas. Para este tipo de membranas la temperatura del mencionado tratamiento térmico fue ligeramente mayor ya que el THF tiene mayor temperatura de evaporación (66 °C) y las copoliimidias empleadas presentan, tal y como se ha comentado anteriormente, una temperatura de transición vítrea superior (en torno a 430 °C). En la Figura 88 se observan las curvas de porcentaje de pérdida de peso de varias membrana híbridas de copoliimida 6FDA-4MPD:6FDA-DABA (4MPD:DABA → 4:1) con la temperatura y sus correspondientes DTGs. De estas curvas se deducen fundamentalmente dos cosas; la primera es que el tratamiento térmico con vacío ha sido satisfactorio, es decir, no existe disolvente residual, y la segunda es que este tipo de polímeros presenta una temperatura inicial de degradación similar a la de la poliimida Matrimid[®], 400-450 °C. A 750 °C prácticamente ya no existe pérdida de peso atribuible a la degradación del polímero, y el peso residual a 800 °C (temperatura a la que finaliza el análisis) es el correspondiente a la carga inorgánica presente en la sección de la membrana analizada. Tal y como demostraron Li y cols. [122] la temperatura DTG puede aumentar con el contenido de carga inorgánica en las membranas como consecuencia de la

interacción entre grupos funcionales del polímero y las partículas que hace que se restrinja el movimiento. En las membranas híbridas de copoliimida 6FDA los grupos carboxilo interaccionarían con los hidroxilos superficiales de los cristales de Nu-6(2) provocando el efecto anterior. Sin embargo, no se observa aumento de la temperatura correspondiente al mínimo de la curva DTG posiblemente por tratarse de cargas de tan sólo el 10% en peso y mucho menos hidrofílicas que las empleadas por Li y cols. [122]. Ellos vieron este efecto con membranas de poliimida con cargas entre el 15 y el 35% de sodalita.

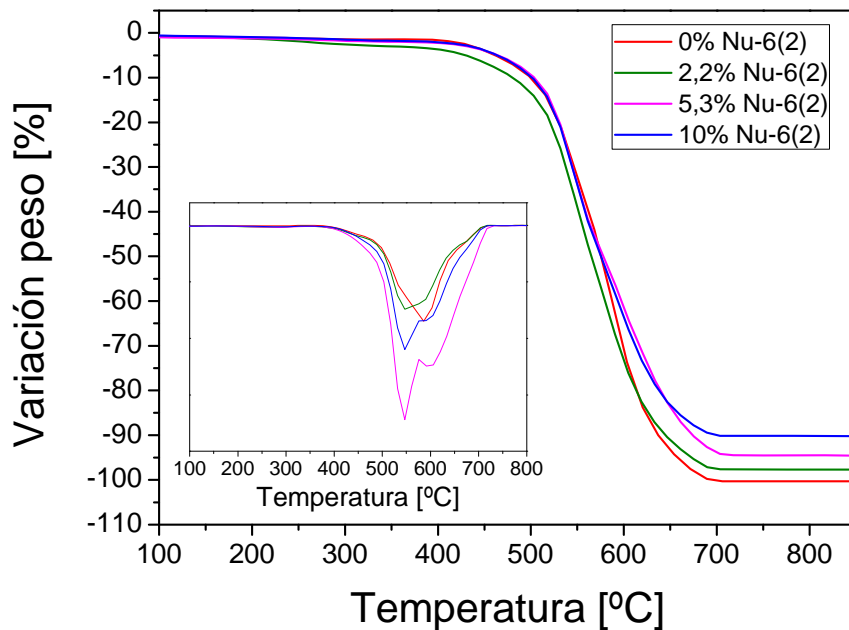


Figura 88. Curvas de pérdida de peso de varias membrana híbrida de 6FDA-4MPD:6FDA-DABA (4:1) con distintos porcentajes de Nu-6(2) exfoliada.

Microscopía óptica

Las membranas híbridas de copoliimida 6FDA también se observaron mediante microscopía óptica para estudiar la distribución de los cristales en su sección horizontal. La Figura 89 muestra algunas de las imágenes obtenidas para diferentes porcentajes de carga inorgánica en la matriz polimérica. Claramente se diferencia una disminución de las zonas libres de cristales de zeolita conforme aumenta el porcentaje de Nu-6(2) exfoliada en la membrana.

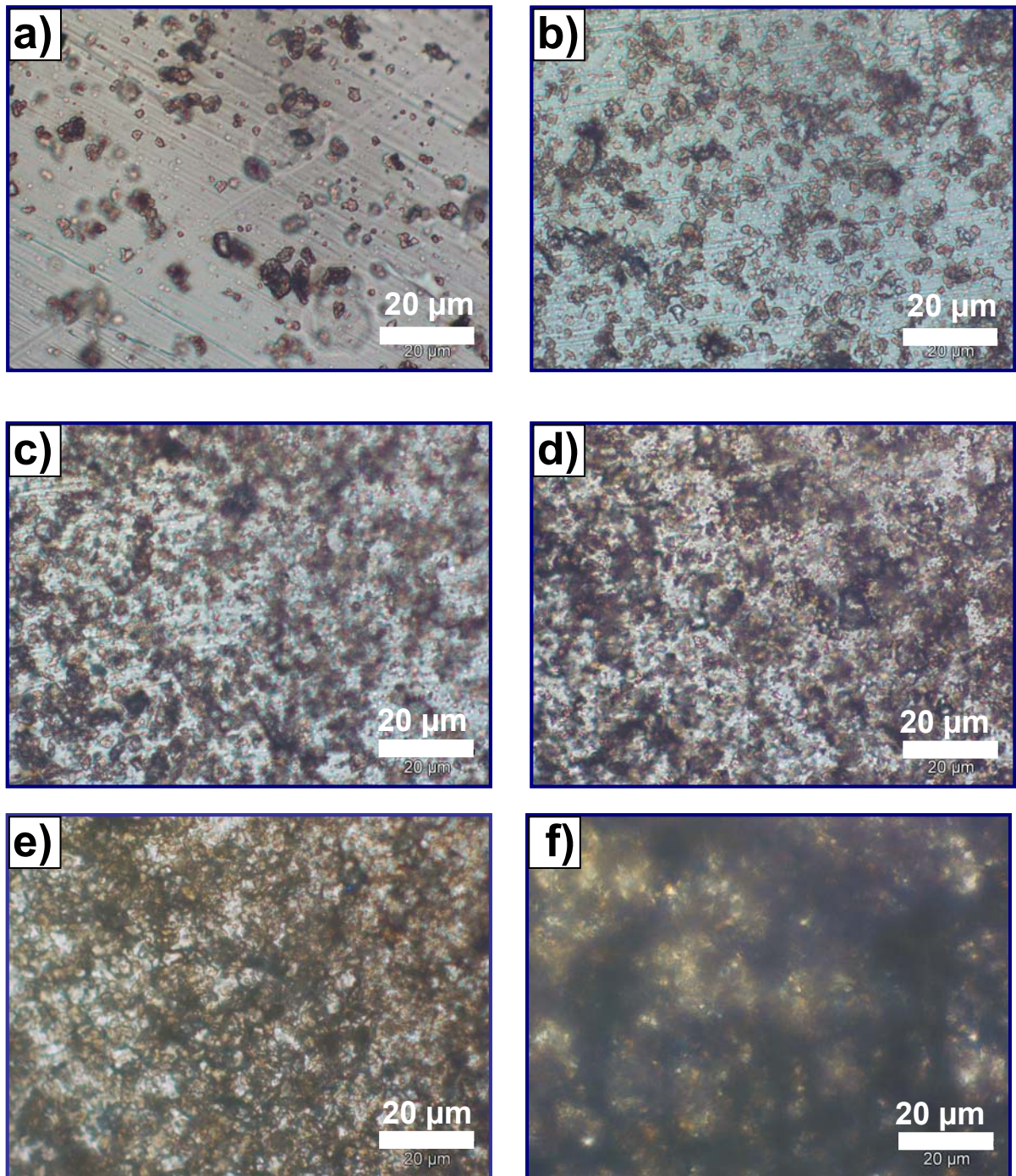


Figura 89. Imágenes de microscopía óptica de membranas de copoliimida 6FDA-4MPD:6FDA-DABA (4:1) con diferente porcentaje en peso de zeolita Nu-6(2) exfoliada: a) 0,4%, b) 1,5%, c) 4,2%, d) 4,7%, e) 7,8% y f) 9,7%.

Microscopía electrónica de barrido

La técnica de microscopía electrónica de barrido se empleó para la observación y el estudio de la distribución de los cristales de Nu-6(2) exfoliada en las secciones transversales de las membranas híbridas. En la Figura 90 se muestran 4 imágenes de SEM correspondientes

a diferentes porcentajes en peso de carga inorgánica (2,2, 5,3, 7,8 y 9,7%, respectivamente). Se observa que el corte no es tan limpio como en el caso de las membranas híbridas de polisulfona Udel[®] y poliimida Matrimid[®]. Gracias al proceso de preparación, que incluía un paso previo de sedimentación de las fracciones más gruesas de Nu-6(2), se pudieron preparar membranas de espesores menores (en torno a 30-40 μm). Esto, junto con las propiedades intrínsecas de permeabilidad de las copoliimidas, permitió obtener mayores flujos de permeación de gas en los procesos de separación, tal y como se verá más adelante. La distribución de las partículas de Nu-6(2) es bastante homogénea, con una ligera mayor presencia de éstas en la parte inferior de las membranas debida al propio proceso de formación de las membranas y que puede atribuirse a una menor viscosidad de la solución polimérica.

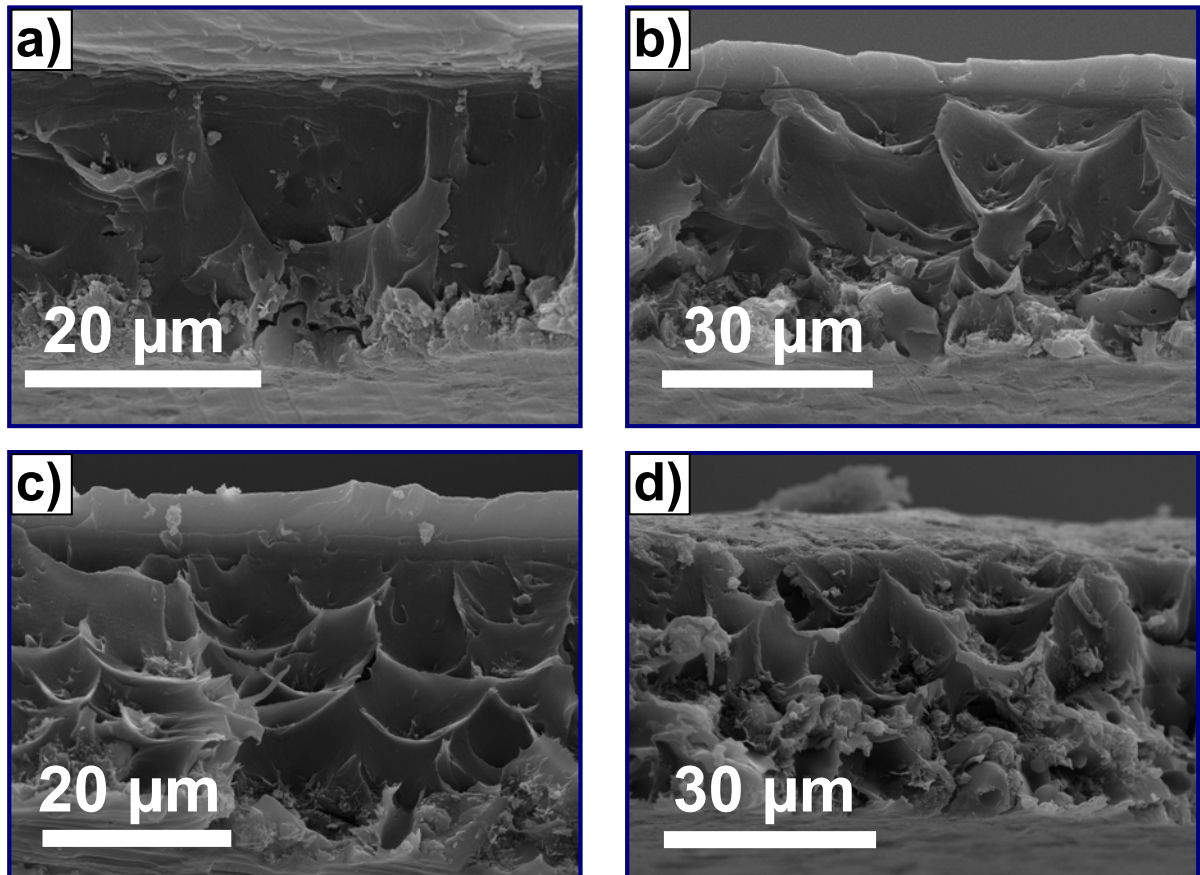


Figura 90. Imágenes de SEM de membranas híbridas 6FDA-4MPD:6FDA-DABA (4:1) -Nu-6(2) exfoliada con diferentes porcentajes en peso: a) 2,2%, b) 5,3%, c) 7,8% y d) 9,7%.

ATR-FTIR

Se realizó análisis ATR-FTIR de membranas de copoliimida 6FDA con relación 4MPD:DABA de 4:1 sin carga inorgánica y con la máxima carga obtenida de Nu-6(2) , 9,7 % (p); de esta forma, se aprecian mejor las diferencias en las bandas de absorbancia de las dos muestras. Los principales picos correspondientes a la copoliimida [108] no experimentaron ningún gran cambio, tal y como se observa en la Figura 91 y se recoge en la Tabla 31 (1786, 1719, 1352, 720 y 652 cm^{-1}). En el espectro infrarrojo de la membrana con zeolita Nu-6(2) aparecieron nuevos picos a 800 y 1066 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de alargamiento simétrico y asimétrico del enlace Si-O-Si. La región atribuible a las vibraciones de los OH de los grupos ácidos que se encuentra entre 2600-3600 cm^{-1} se muestra en el gráfico de la derecha de la Figura 91. En ambos espectros aparece un pico en 3494 cm^{-1} correspondiente al grupo -OH libre del ácido carboxílico y en el correspondiente a la membrana híbrida (espectro rojo) también se aprecia el levantamiento de una banda en la región entre 3200-3475 cm^{-1} relacionada posiblemente con enlaces por puente de hidrógeno entre los oxígenos del DABA y los grupos -OH superficiales de la zeolita [116].

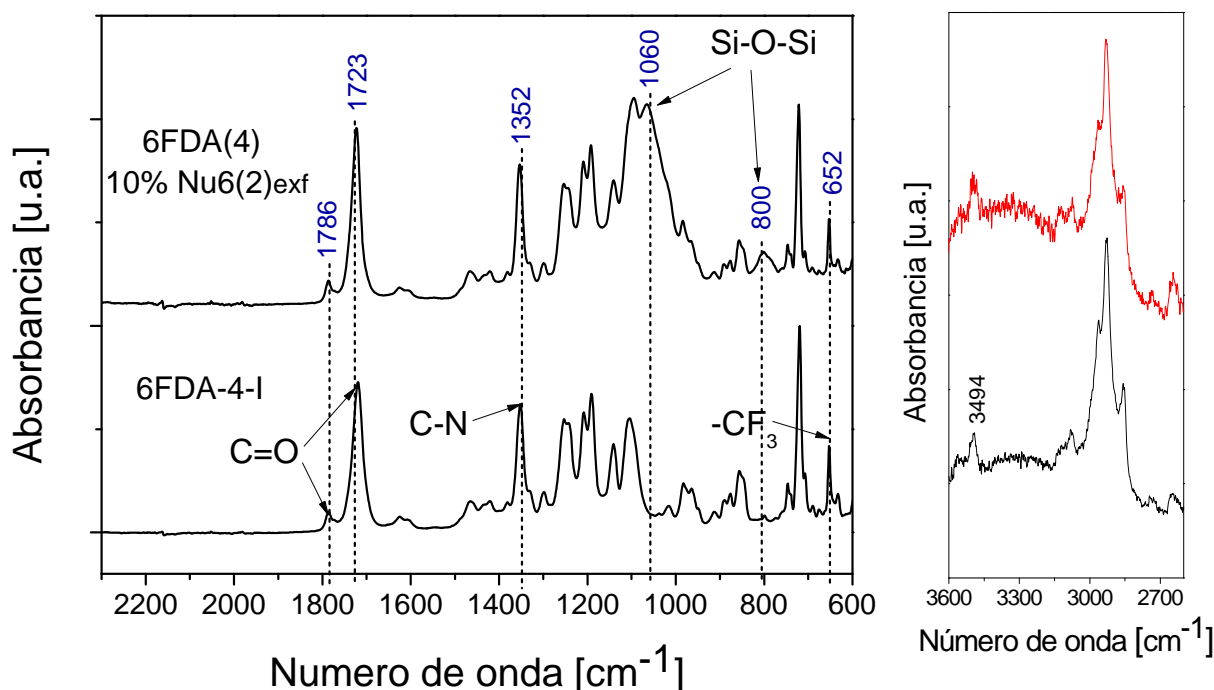


Figura 91. Espectro ATR-FTIR de dos membranas de copoliimida 6FDA con relación 4MPD:DABA de 4:1 con y sin zeolita Nu-6(2).

Tabla 31. Principales picos de absorbancia presentes en los espectros de ATR-FTIR de la Figura 91

Enlace	6FDA-4-I [cm^{-1}]	6FDA-4-II-9,7% Nu-6(2) [cm^{-1}]
C=O (alargamiento asimétrico)	1786	1786
C=O (alargamiento simétrico)	1719	1723
C-N (alargamiento)	1352	1354
Deformación anillo imida	720	721
Grupos $-\text{CF}_3$	652	652
Si-O-Si (simétrico y asimétrico)	-	800 y 1060

3.3.3 RESULTADOS DE SEPARACIÓN DE GASES

A continuación se muestran los resultados obtenidos en separación de gases de las membranas híbridas que aparecen en la Tabla 32 y que han sido recogidas previamente en la tabla del apartado de caracterización (Tabla 25).

En esta tabla también se indican los espesores, las áreas efectivas de permeación y las mezclas de gases analizadas (H_2/CH_4 , CO_2/N_2 ó O_2/N_2) según el tipo de materiales empleados. Cabe mencionar que, aunque no aparezcan en la tabla, tal y como se han visto en diferentes apartados de caracterización, se han preparado membranas puramente poliméricas para ver la influencia de la adición de materiales nanoestructurados en los resultados de separación de gases.

Tabla 32. Membranas híbridas cuyos resultados de separación se discutirán en los siguientes apartados

Polímero	Material inorgánico	Código	%(p) carga inorgánica	Espesor [μm]	Área [cm ²]	Mezclas de gases
Polisulfona Udel [®]	Nu-6(2) exfoliada	PSF_Nu4a	4	104	15,0	H ₂ /CH ₄ CO ₂ /N ₂
		PSF_Nu4b	4	94	15,0	
		PSF_Nu8a	8	76	15,0	
		PSF_Nu8b	8	71	15,0	
		PSF_Nu15a	15	102	15,0	
		PSF_Nu15b	15	103	15,0	
	UZAR-S1	PSF_Uz4a	4	103	15,0	H ₂ /CH ₄ O ₂ /N ₂
		PSF_Uz5a	5	164	15,0	
		PSF_Uz5b	5	137	15,0	
		PSF_Uz5c	5	134	15,0	
PSF_Uz13a		13	64	15,0		
Poliimida Matrimid [®]	Nu-6(2)	PI_Nu4a	4	47	15,0	H ₂ /CH ₄
		PI_Nu4b	4	61	15,0	
		PI_Nu8a	8	53	15,0	
		PI_Nu8b	8	51	15,0	
		PI_Nu15a	15	70	15,0	
		PI_Nu15b	15	75	15,0	
	Nu-6(2) exfoliada	PI_Nu4c	4	91	15,0	
		PI_Nu4d	4	109	15,0	
		PI_Nu8c	8	93	15,0	
		PI_Nu8d	8	100	15,0	
		PI_Nu15c	15	115	15,0	
		PI_Nu15d	15	126	15,0	
Copolyimida 6FDA 4:1	Nu-6(2) exfoliada	FDA(4)_Nu5a	5	37	2,4	H ₂ /CH ₄ O ₂ /N ₂
		FDA(4)_Nu5b	5	45	1,9	
		FDA(4)_Nu8a	8	47	2,4	
		FDA(4)_Nu8b	8	45	2,4	
		FDA(4)_Nu10a	10	35	2,4	
		FDA(4)_Nu10b	10	50	2,3	
Copolyimida 6FDA 19:1	Nu-6(2) exfoliada	FDA(19)_Nu2a	1,6	31	2,3	H ₂ /CH ₄
		FDA(19)_Nu2b	1,8	50	1,9	
		FDA(19)_Nu4a	3,8	43	2,4	
		FDA(19)_Nu4b	3,8	35	2,4	
Copolyimida 6FDA 49:1	Nu-6(2) exfoliada	FDA(49)_Nu5a	4,7	31	2,4	H ₂ /CH ₄ O ₂ /N ₂
		FDA(49)_Nu5b	4,7	33	2,1	
		FDA(49)_Nu-6a	5,9	24	2,4	
		FDA(49)_Nu-6b	5,9	28	2,4	

3.3.3.1 Membranas híbridas de polisulfona Udel[®]

❖ Membranas de Udel[®] - zeolita Nu-6(2)

Como se ha explicado previamente, la zeolita Nu-6(2) es adecuada para la separación de moléculas de tamaño menor a 3,2 Å. Por ello las membranas híbridas de polisulfona Udel[®] y Nu-6(2) exfoliada se aplicaron principalmente en la separación de la mezcla H₂/CH₄ (diámetro cinético de H₂ de 2,9 Å y de CH₄ de 3,8 Å), aunque eventualmente también se estudió su comportamiento para la mezcla CO₂/N₂.

Tal y como se ha comentado en el apartado experimental de este capítulo, los análisis de separación de gases con las membranas se realizaron manteniendo la presión en el lado del retenido entre 3 y 5 bar y en del permeado ligeramente superior a la atmosférica. La duración de los análisis dependía del tipo de membrana y finalizaba cuando se alcanzaban valores constantes de caudal de los gases del permeado. En la Figura 92 se representan los valores de permeabilidad de cada uno de los gases de las mezclas H₂/CH₄ y CO₂/N₂ y sus respectivas selectividades frente al tiempo para una membrana de polisulfona. Se observa que tanto para la separación H₂/CH₄ como para la CO₂/N₂ el estado estacionario se alcanza en aproximadamente 3 horas. Por otro lado, en la Figura 93 se representan los valores obtenidos para una membrana híbrida de polisulfona con un 4% en peso de Nu-6(2) exfoliada. Se observa que la separación H₂/CH₄ alcanza el estado estacionario en aproximadamente 3 horas, mientras que son necesarias más de 10 horas para alcanzarlo en la separación CO₂/N₂ debido probablemente a procesos de adsorción relacionados con el CO₂ que impiden la difusión libre del N₂.

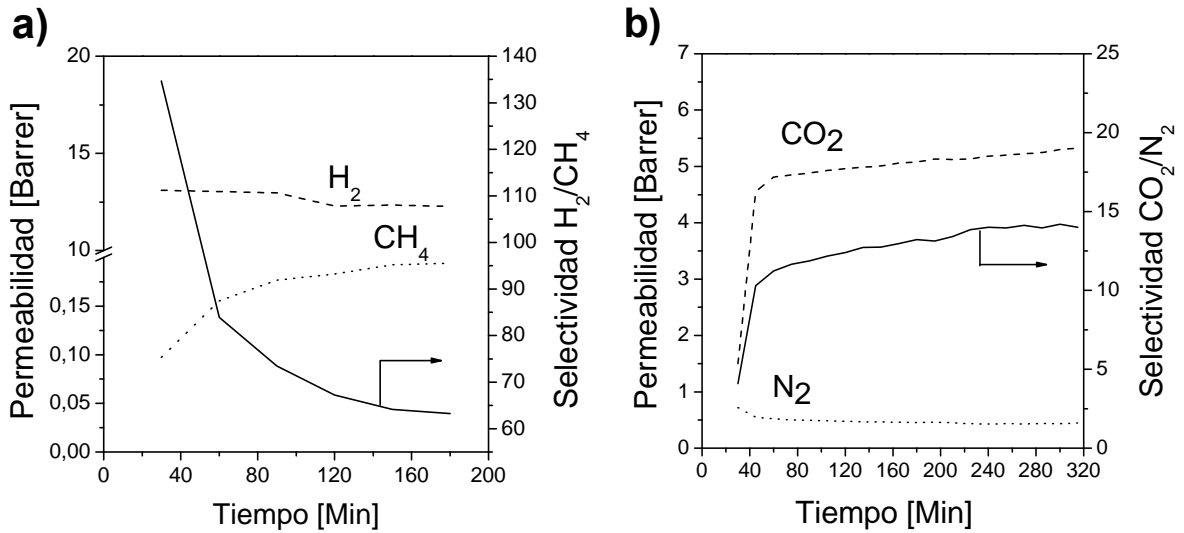


Figura 92. Comportamiento una membranas de polisulfona Udel® con el tiempo en las separaciones H₂/CH₄ (a) y CO₂/N₂ (b).

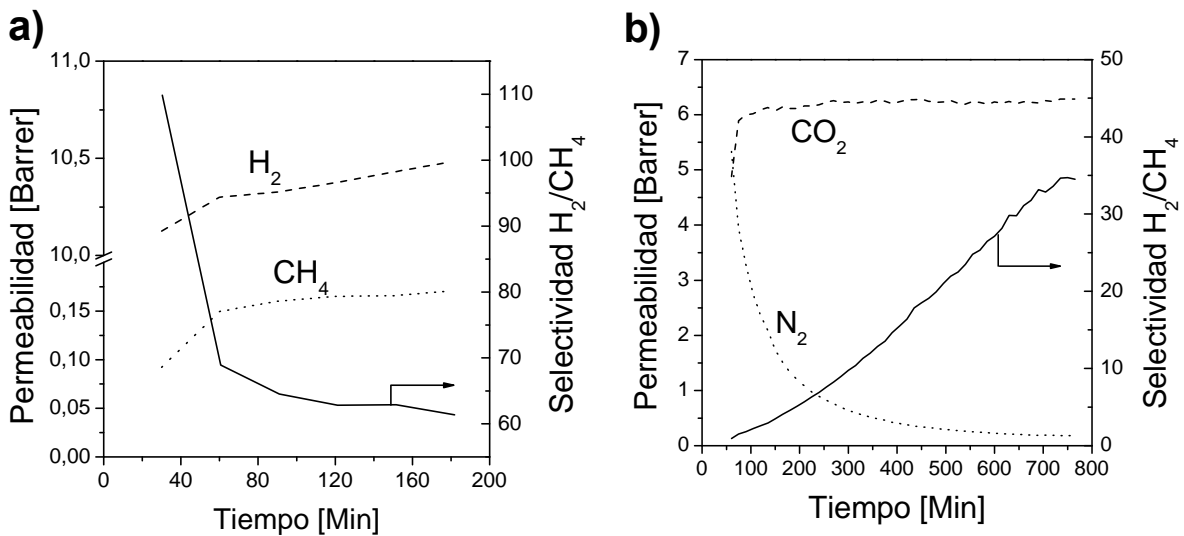


Figura 93. Comportamiento con el tiempo de una membranas híbridas de polisulfona Udel® con un 4% en peso de Nu-6(2) exfoliada en las separaciones H₂/CH₄ (a) y CO₂/N₂ (b).

En la Figura 94 se representan los valores de selectividad H₂/CH₄ frente a permeabilidad de H₂ obtenidos para todas las membranas de polisulfona preparadas con porcentajes de Nu-6(2) exfoliada del 4, 8 y 15% (dos membranas de cada porcentaje, ver Tabla 32). Junto a estos valores experimentales se representan también los valores de membranas preparadas sin carga inorgánica. Los valores obtenidos experimentalmente para membranas puramente poliméricas son similares a los encontrados por Ahn y cols. [130], Mohr y cols. [150] y McHattie y cols. [151] (ver Tabla 33).

Tabla 33. Valores de permeabilidad de H₂ y selectividad H₂/CH₄ de membranas de polisulfona

	Permeabilidad H ₂ [Barrer]	Selectividad H ₂ /CH ₄
Udel [®]	11,8	59,0
Ahn y cols. [130]	11,8	53,6
Mohr y cols. [150]	13,6	48,6
McHattie y cols. [151]	14,0	53,8

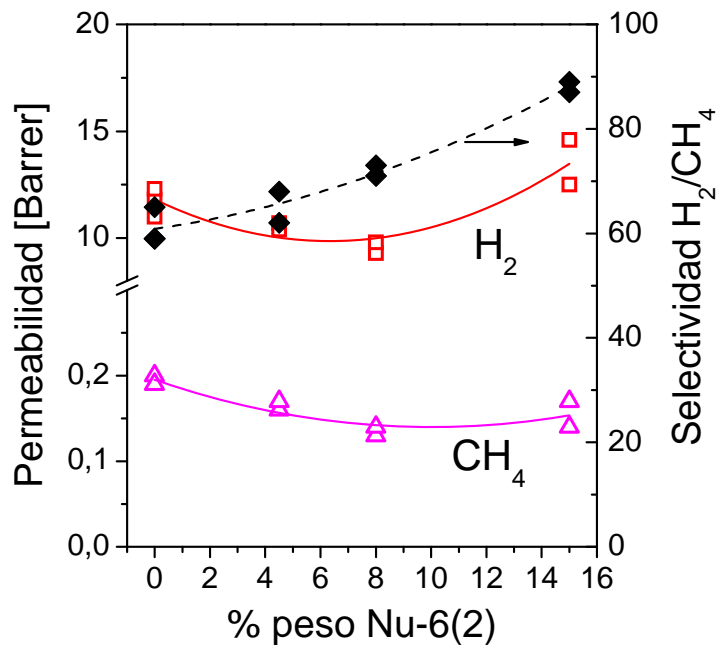


Figura 94. Permeabilidades de H₂ y CH₄ y Selectividades H₂/CH₄ de membranas híbridas de Udel[®] y diferentes porcentajes de Nu-6(2) exfoliada.

Se observa una clara disminución de las permeabilidades tanto de H₂ como de CH₄ con cargas de Nu-6(2) en la matriz polimérica de hasta un 8% en peso, acompañada de un aumento en los valores de selectividad H₂/CH₄. Con un porcentaje en peso del 15% la permeabilidad de H₂ aumentan y la de CH₄ prácticamente permanece constante obteniéndose un valor de selectividad superior. El comportamiento de las membranas híbridas hasta una carga del 8% se puede explicar fácilmente atendiendo a la interpretación que Robeson hizo de la ecuación de Maxwell [110]. De acuerdo con esta ecuación (Ecuación 9), un incremento en la cantidad de fase dispersa cuyos valores de permeabilidad sean menores a los de la matriz polimérica en la que se encuentra dispersa hace que la permeabilidad del conjunto disminuya con respecto a la del polímero por sí solo. Para el caso de la zeolita Nu-6(2) se desconocen sus valores de permeabilidad, aunque cabe esperar que al tratarse de un material de poro muy

pequeño éste sea inferior al valor de permeabilidad de la polisulfona tal y como ocurre en el caso de las predicciones realizadas para la zeolita A dispersada en poliimida Matrimid® [14]. En general, esta disminución también puede explicarse mediante dos mecanismos propuestos por Moore y Koros [99]: i) la formación de una capa polimérica rígida alrededor de cada cristal en la membrana cuando la cantidad de zeolita representa un 40-50%, que coincide con el caso 3 (Figura 59) explicado en la introducción del presente capítulo, ii) la adsorción antes, durante o después de la formación de la membrana, de una molécula en la superficie de los cristales. En este caso podría tratarse de moléculas de diclorometano, usado como disolvente en la preparación de las membranas, o la adsorción de grupos orgánicos del polímero en la superficie de la Nu-6(2). Sin embargo, debido al tamaño de poro de la zeolita este fenómeno es poco probable. El primer mecanismo descrito no se tendría en cuenta, ya que la carga máxima con la que se prepararon membranas fue de un 15% (p) de material zeolítico. Por lo tanto, la disminución en la permeabilidad en membranas de hasta un 8 % de Nu-6(2) se puede atribuir al tamaño de poro pequeño de la Nu-6(2) cuya permeabilidad intrínseca probablemente sea ligeramente menor que la de la polisulfona Udel®. Este resultado sugiere una buena adherencia entre ambas fases.

Al aumentar la cantidad de Nu-6(2) exfoliada en la polisulfona hasta un 15% en peso se obtienen valores tanto de permeabilidad de H₂ y como de selectividad H₂/CH₄ mayores. Este comportamiento se puede deber a la formación de huecos entre algunos de los cristales de Nu-6(2) que se encuentran muy próximos en la parte inferior de la membrana. En las imágenes de SEM del apartado de caracterización (Figura 73) se observaba aglomeración y sedimentación de las partículas en una de las membranas híbridas del 15% en peso de Nu-6(2) exfoliada. En el esquema de la Figura 95 se representan las membranas correspondientes a los dos comportamientos observados. En las membranas que contienen hasta un 8% en peso de zeolita, los cristales se distribuyen homogéneamente a lo largo de toda su sección transversal y están completamente rodeados de polímero (morfología de compuesto híbrido correspondiente al caso 1, Figura 59). En la membrana preparada con un 15% de Nu-6(2) se distinguen dos zonas como resultado del proceso natural de evaporación del disolvente durante la formación de la misma [112]: la zona inferior en donde se encuentran las partículas de mayor tamaño, y la zona superior formada por las fracciones más finas de Nu-6(2). En la zona inferior de la membrana es posible la creación de espacios libres de polímero entre los cristales de Nu-6(2) por los que las moléculas de H₂ y CH₄ difunden más rápidamente y de forma no selectiva. Existiría también una zona superior mucho más pequeña en la que los

cristales de Nu-6(2) estarían totalmente rodeados por polímero y que proporcionaría la mayor selectividad a moléculas de H₂.

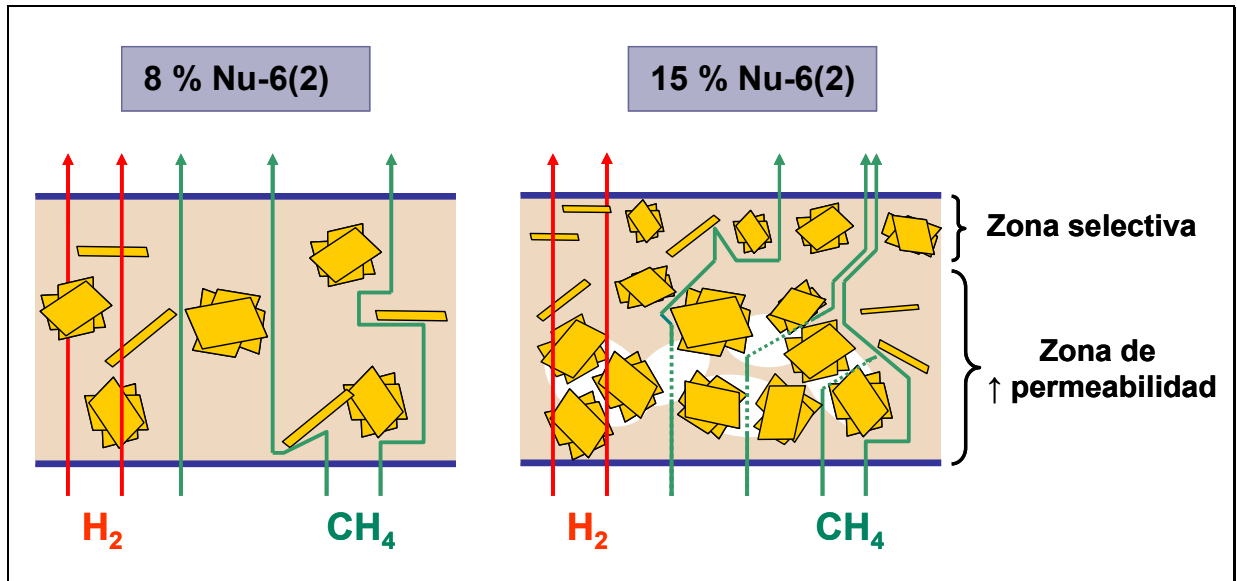


Figura 95. Esquema del efecto de la adición de cristales de Nu-6(2) exfoliada en la matriz de polisulfona.

Se realizó también la separación de la mezcla CO₂/N₂. En este caso la zeolita Nu-6(2) no puede actuar como tamiz molecular ya que CO₂ (3,3 Å) y N₂ (3,64 Å) poseen diámetros cinéticos mayores que el tamaño de poro de ésta. Del mismo modo, se comparan los valores obtenidos para las membranas de polisulfona con los de otros autores [130, 144, 150-152] y vuelven a ser muy similares (ver Tabla 34).

Tabla 34. Valores de Permeabilidad de CO₂ y selectividad CO₂/N₂ de membranas de polisulfona

	Permeabilidad CO ₂ [Barrer]	Selectividad CO ₂ /N ₂
Udel [®]	5,9	25,4
Ahn y cols.	6,3	26,3
Mohr y cols	6,7	25,8
McHattie y cols.	5,6	22,4
Kim y cols.	4,5	25,0
Reid y cols.	7,5	29,3

En la Figura 96 se representan los valores obtenidos para la separación de la mezcla CO₂/N₂. La tendencia observada conforme aumenta la cantidad de carga inorgánica hasta un 8%, es el aumento de la permeabilidad de CO₂ y una ligera disminución de la permeabilidad de N₂,

produciéndose un aumento considerable de la selectividad a CO_2/N_2 . Como se ha mencionado previamente, este comportamiento no se puede explicar mediante el efecto de tamizado molecular, ya que los poros de la zeolita son menores al diámetro cinético de las moléculas de CO_2 [59]. Quizá la explicación reside en la existencia de una mayor interacción entre la superficie de las partículas inorgánicas y las moléculas de dióxido de carbono [59]. Para un porcentaje del 15 %, en concordancia con los resultados obtenidos para la mezcla H_2/CH_4 , se observa una disminución drástica de la selectividad hasta un valor de 7 y un aumento de la permeabilidad tanto de CO_2 como de N_2 (8,6 y 1,2 Barrer, respectivamente). El inconveniente que muestra el empleo de este tipo de membranas híbridas para esta separación gaseosa es el mayor tiempo que le cuesta alcanzar el estado estacionario, posiblemente como consecuencia de procesos de adsorción del CO_2 .

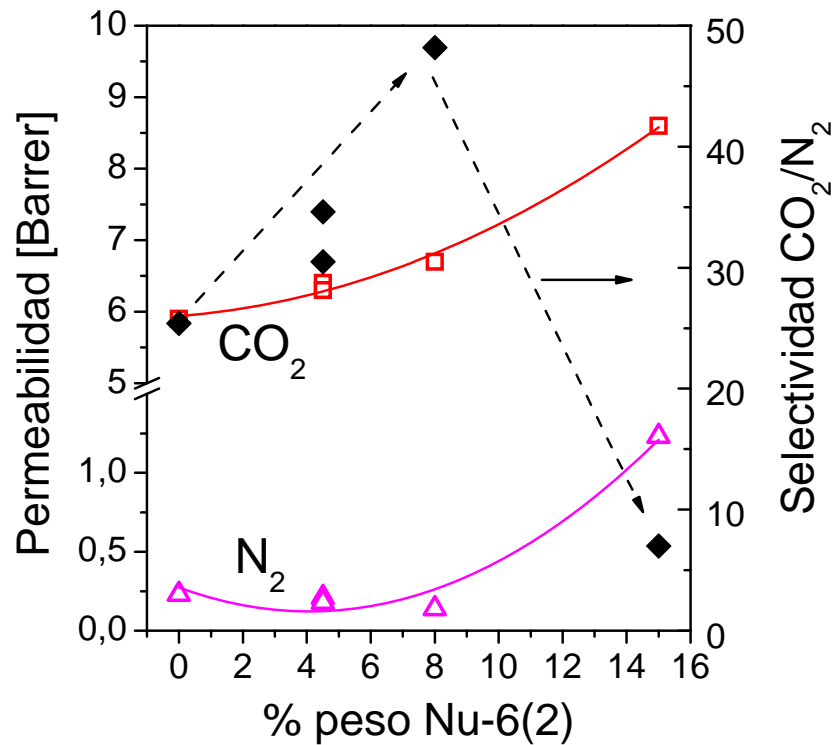


Figura 96. Permeabilidades de CO_2 y N_2 y selectividades CO_2/N_2 de membranas híbridas de Udel® y diferentes porcentajes de Nu-6(2) exfoliada.

❖ Membranas de Udel® - titanosilicato UZAR-S1

Al igual que la zeolita Nu-6(2), el titanosilicato UZAR-S1 también es adecuado para la separación de moléculas de tamaño menor a 3,2 Å. Por ello las membranas híbridas de

polisulfona Udel[®] y JDF-L1 deslaminado se aplicaron principalmente en la separación de la mezcla H₂/CH₄, aunque eventualmente también se estudió su comportamiento para la mezcla O₂/N₂.

En la Figura 97 se representan los valores de permeabilidad de H₂ y CH₄ de membranas de polisulfona preparadas con porcentajes de UZAR-S1 del 4, 5 y 13% (Tabla 32) y sus valores de selectividad correspondientes. Para cargas del 4 y 5% en peso de UZAR-S1 se observa una disminución de la permeabilidad de CH₄ de 0,20 a 0,15 Barrer aproximadamente. La permeabilidad de H₂ (gas que difunde más rápidamente) prácticamente permanece en torno a 11 Barrer. Esto sugiere que las permeabilidades de la polisulfona y el UZAR-S1 son casi iguales (Figura 59), situación que Chung y cols. [112] describieron como la más apropiada a la hora de conseguir membranas para separación de gases de buena calidad. La selectividad a H₂ para las membranas preparadas con un 5% en peso de titanosilicato deslaminado alcanza un valor máximo de 76. De nuevo se vuelve a observar buena interacción entre ambos materiales (caso 1). Aumentando la carga de UZAR-S1 hasta el 13% no se consigue mejorar la separación obtenida. Es un porcentaje relativamente alto que puede producir más defectos como consecuencia de la menor distancia entre las partículas y por ese motivo aumenta de nuevo la permeabilidad de CH₄ hasta los 0,2 Barrer. Esta es una situación en la que las propiedades permeoselectivas de las membranas híbridas son prácticamente iguales a las de las membranas de polisulfona sin carga inorgánica, en contraposición a lo que ocurre con las membranas preparadas con Nu-6(2) exfoliada. Cabe mencionar que en la imagen de SEM de una membrana con un 13% en peso de UZAR-S1 mostrada en el apartado de caracterización (Figura 77b) no se observan cristales sedimentados.

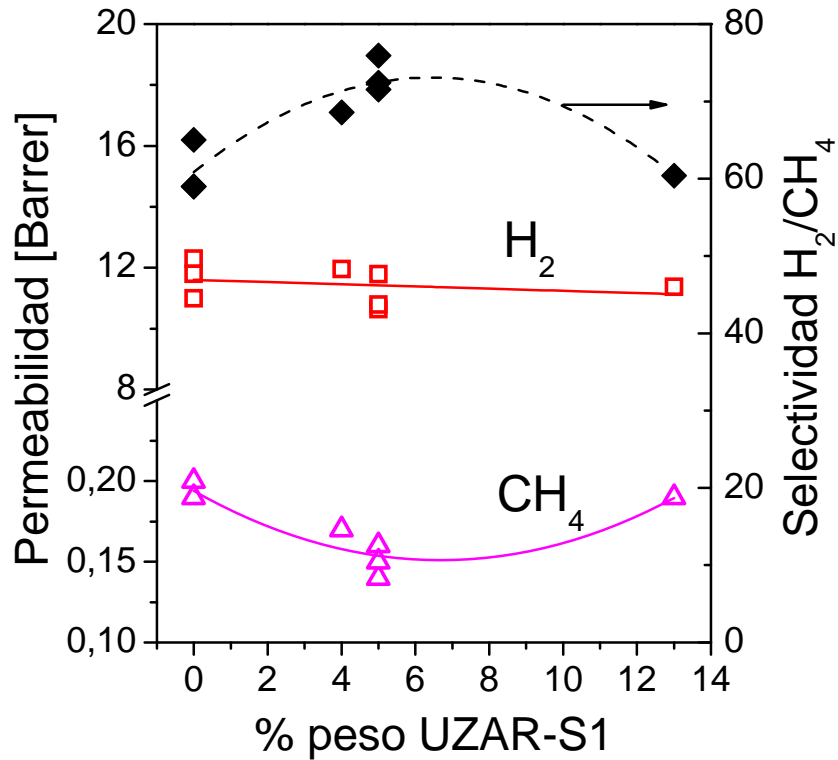


Figura 97. Permeabilidades de H₂ y CH₄ y Selectividades H₂/CH₄ de membranas híbridas de Udel® y diferentes porcentajes de UZAR-S1.

En cuanto a la separación de O₂ y N₂, cabe destacar que es una de las mezclas más complicadas por la similitud, en cuanto a tamaño, de las dos moléculas (3,46 y 3,64 Å, respectivamente). El titanosilicato UZAR-S1 no puede actuar para esta mezcla como tamiz molecular, ya que sus poros son menores que las moléculas de O₂ y N₂. Por este motivo la separación de esta mezcla se llevó a cabo sólo con algunas de las membranas con las que se obtuvieron buenos resultados en la separación de H₂/CH₄.

En la Tabla 35 se muestran los resultados obtenidos. Los valores de selectividad de las membranas con UZAR-S1 apenas superaron a los de membranas realizadas únicamente con Udel® posiblemente tan sólo como consecuencia de la ligera modificación que supone la adición de materiales inorgánicos en el empaquetamiento de las cadenas poliméricas. En la bibliografía se pueden encontrar datos de membranas de polisulfona con selectividades muy pequeñas: 5,83 [130] y 1,86 [115] y permeabilidades de O₂ para ambos casos de 1,4 Barrer (Tabla 35).

Tabla 35. Valores de permeabilidad de CO₂ y selectividades CO₂/N₂ para distintas membranas híbridas de polisulfona-UZAR-S1. (*) Promedio de 2 membranas

	% UZAR-S1	Permeabilidad O ₂ [Barrer]	Selectividad O ₂ /N ₂
Polisulfona [130]	0	1,4	5,83
Polisulfona [115]	0	1,4	1,86
Udel [®]	0	2,00	3,22*
UZAR-S1	5	1,40	3,70*

3.3.3.2 Membranas híbridas de Matrimid[®]

❖ Membranas híbridas de zeolita Nu-6(2)

Para la poliimida Matrimid[®] se midieron en separación de gases membranas tanto con Nu-6(2) sin exfoliar como con Nu-6(2) exfoliada. Los valores obtenidos experimentalmente para membranas puramente poliméricas son similares a los encontrados por Zhang y cols. [132], Hosseini y cols. [153] y Shao y cols. [154].

Tabla 36. Valores de Permeabilidad de H₂ y selectividad H₂/CH₄ de membranas de Matrimid[®]

	Permeabilidad H ₂ [Barrer]	Selectividad H ₂ /CH ₄
Matrimid [®]	31,9	118,0
Zhang y cols. [132]	17,5	83,3
Hosseini y cols [153]	27,2	129,3
Shao y cols. [154]	23,7	124,7

En la Figura 98 se representan los valores obtenidos para la separación de la mezcla de gases H₂/CH₄ para membranas híbridas de Nu-6(2) sin exfoliar. La tendencia observada al aumentar la carga de Nu-6(2) hasta un 8% en peso en la matriz polimérica es de una moderada disminución de la permeabilidad de H₂ y gran disminución de la permeabilidad de CH₄. La selectividad, por tanto, aumenta. Este comportamiento se explicaría atendiendo a los siguientes supuestos: i) que la permeabilidad de H₂ de la Nu-6(2) sea ligeramente menor a la de la poliimida Matrimid[®], y ii) que se produzca un contacto íntimo, sin huecos, entre ambas fases debido a su naturaleza hidrofóbica [155] (caso 1, Figura 59). Otras posibles explicaciones para este comportamiento serían la formación de una capa polimérica rígida alrededor de los cristales de Nu-6(2) (caso 3) o la adsorción en los poros de la zeolita de moléculas orgánicas. Al igual que ocurría para las membranas de polisulfona estas teorías se

descartan. Para el porcentaje de Nu-6(2) del 15 % la tendencia es diferente en cuanto a las permeabilidades. Al igual que ocurría en las membranas híbridas de polisulfona-Nu-6(2) exfoliada ésta aumenta considerablemente de 31,9 a 44,0 Barrer. La selectividad H_2/CH_4 se duplica pasando de 118 a 231. En las imágenes de SEM de ésta membrana (Figura 86) también se distinguen dos zonas incluso para un porcentaje del 4%: en la parte inferior se encuentran las partículas de mayor tamaño y en la zona superior los cristales más pequeños. La explicación también residiría en la creación de espacios libres de polímero entre los cristales de Nu-6(2) por los que las moléculas de H_2 y CH_4 difundirían más rápidamente y de forma no selectiva y la existencia de una zona superior con fracciones mas finas de Nu-6(2) rodeadas totalmente por polímero y que proporcionaría la mayor selectividad a moléculas de H_2 .

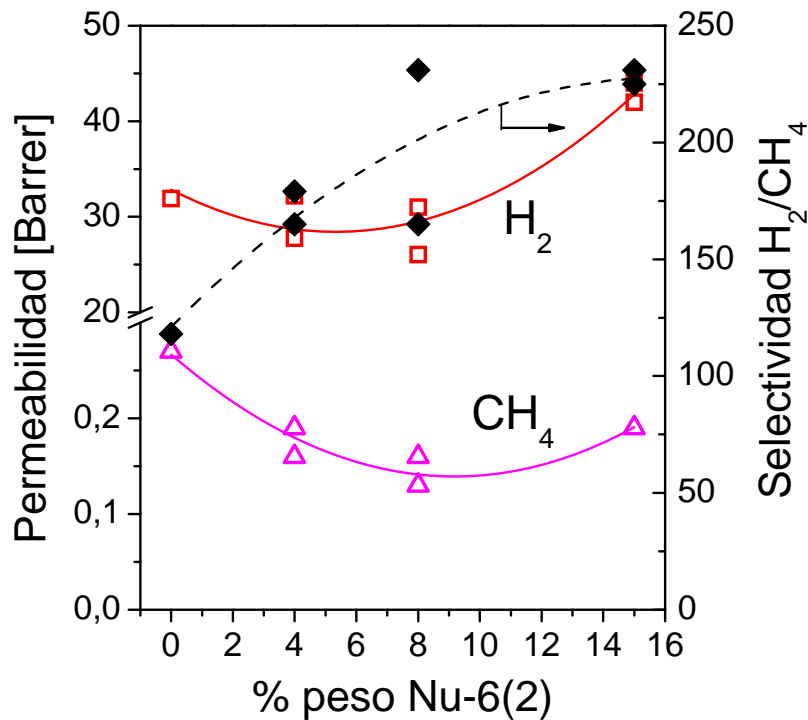


Figura 98. Permeabilidades de H_2 y CH_4 y selectividades H_2/CH_4 de membranas híbridas de Matrimid® y diferentes porcentajes de Nu-6(2).

❖ Membranas híbridas de zeolita Nu-6(2) exfoliada

Los valores obtenidos para las membranas preparadas con Nu-6(2) exfoliada están representados en la Figura 99. Se observan dos comportamientos diferentes según los porcentajes adicionados sean de hasta un 8% y de un 15%. Para un porcentaje de entre el 4 y

8 % se aprecia una ligera disminución de la permeabilidad de H₂ y aumento de la selectividad con valores entre 140 y 150. Con el porcentaje del 15% el comportamiento es igual al de las membranas anteriores. Aumenta la permeabilidad de 31,9 a 42,5±3,5 Barrer en promedio para las dos membranas analizadas, mientras que la selectividad se mantiene prácticamente constante.

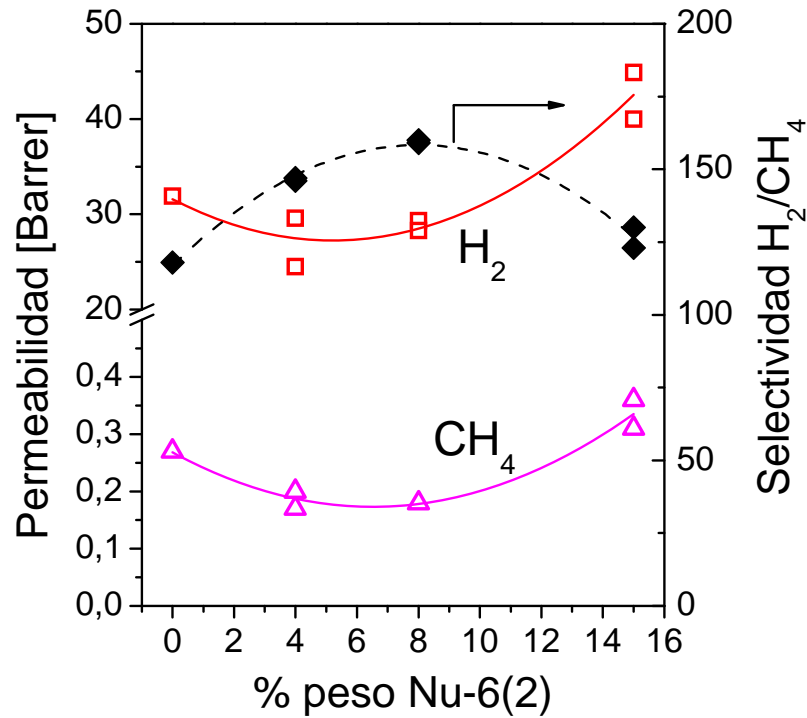


Figura 99. Permeabilidades de H₂ y selectividades H₂/CH₄ de membranas híbridas c Matrimid® con diferentes porcentajes de Nu-6(2) exfoliada.

3.3.3.3 Membranas híbridas de 6FDA-4MPD:6FDA-DABA

Para las membranas obtenidas a partir del copolímero 6FDA-4MPD:6FDA-DABA se realizó un estudio previo de la influencia de la relación 4MPD:DABA en los resultados de permeabilidad y selectividad. A continuación se muestran los resultados obtenidos para las mezclas H₂/CH₄ y O₂/N₂ correspondientes a relaciones 4MPD:DABA de 49:1, 19:1 y 4:1. Estas relaciones equivalen a un 2, 5 y 20% de DABA respectivamente por unidad de repetición del copolímero. En la gráfica de la Figura 100 se observa que un aumento del porcentaje de este monómero en las cadenas poliméricas provoca un aumento tanto en la permeabilidad del hidrógeno como en la del metano, siendo más notable el aumento de la correspondiente al metano y por lo tanto haciendo que la selectividad H₂/CH₄ disminuya. Los

valores de permeabilidad de H₂ y selectividad H₂/CH₄ de las membranas preparadas a partir de copolímeros con un 2% de DABA son de 410 (±9) y 33,5 (±1,5) respectivamente (estos valores representan la media de las dos membranas que se muestra en el gráfico de la Figura 100). Al aumentar la cantidad de DABA hasta un 20% se obtienen valores de permeabilidad de H₂ y selectividad H₂/CH₄ de 845 (±54) y 17,8 (±0,4) respectivamente, también calculados como la media de los valores de cada una de las membranas que aparecen en la Figura 100). En ambos casos se trata de valores de permeabilidad altos si se comparan con los valores anteriores de polisulfona Udel[®] y poliimida Matrimid[®]. Tanaka y cols. [156] trabajaron con el mismo tipo de poliimididas aunque sin la incorporación de grupos DABA y obtuvieron valores de permeabilidad de H₂ y CH₄ de 549 y 28,3 Barrer, respectivamente (selectividad H₂/CH₄ = 19,4). Si estos valores se comparan con los de las copoliimididas con un 2% de DABA (410 ±9 para H₂ y 12,2 ±0,8 para CH₄) los primeros muestran permeabilidades superiores debido a la ausencia de grupos DABA, que como se verá más adelante producen entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas. La selectividad H₂/CH₄ por lo tanto es mayor para las copoliimididas con DABA (~ 34).

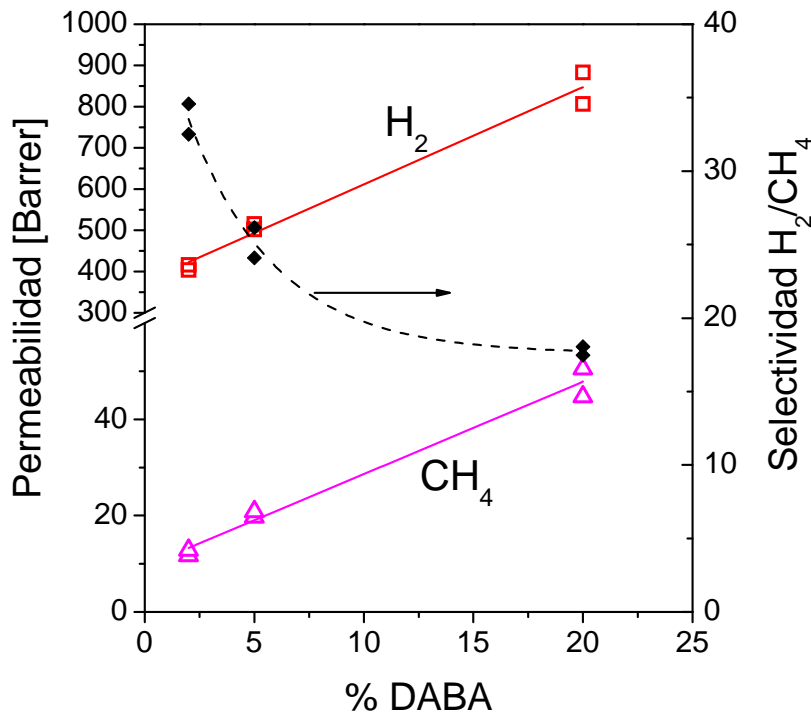


Figura 100. Propiedades de permeabilidad de H₂ y CH₄ y selectividad H₂/CH₄ de membranas de 6FDA-4MPD:6FDA-DABA con relaciones de 4MPD:DABA de 49:1, 19:1, 4:1 (2, 5 y 20% de DABA).

El mismo efecto tiene lugar para la mezcla O_2/N_2 , cuyos valores de permeabilidad y selectividad en función del porcentaje de DABA están representados en la Figura 101. Al tratarse de moléculas de gas de mayor tamaño que la molécula de H_2 se obtienen valores de permeabilidad menores. Para copolímeros con un 2% de DABA la permeabilidad del O_2 se encuentra en torno a 70-80 Barrer y la del N_2 en torno a 13-15 Barrer. Los copolímeros con un 20% de DABA muestran permeabilidades mayores, 185-195 Barrer para el O_2 y en torno a 70 Barrer para el N_2 . Los valores de selectividad para esta mezcla disminuyen de 5,3 a 2,7 al introducir más DABA en la estructura polimérica. Si se compara estos resultados con los de la literatura, presentados como permeaciones individuales de gas, se observan valores de permeabilidad ligeramente superiores y valores de selectividad menores: Tanaka y cols. [156] encontraron permeabilidades de oxígeno para poliimidias basadas en 6FDA de 122 Barrer y una selectividad ideal O_2/N_2 de 3,4, mientras que Wieneke y cols. [108] encontraron, para el mismo copolímero con una relación de 4MPD:DABA de 4:1, valores de permeabilidad de O_2 de 119 Barrer y una selectividad ideal O_2/N_2 de 3,57.

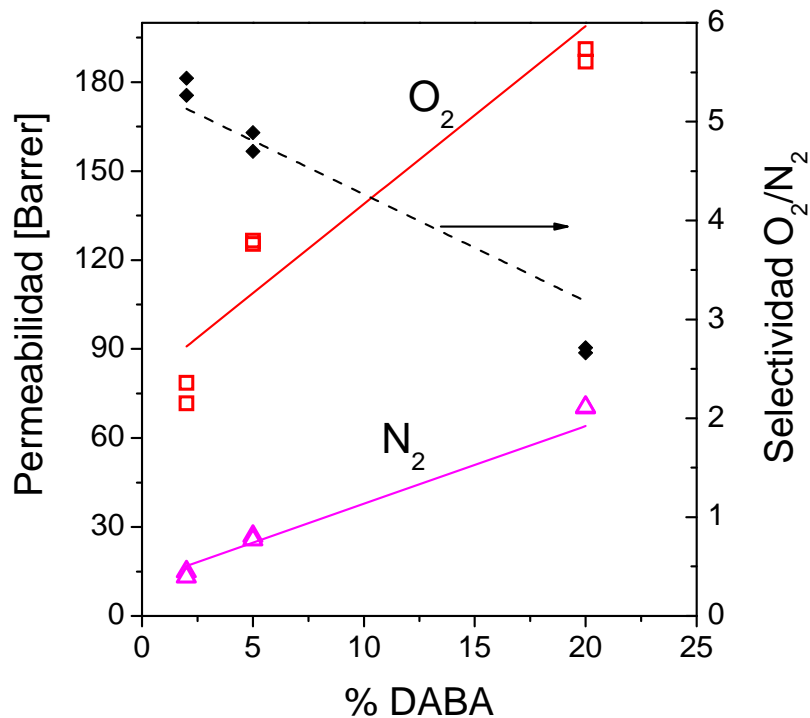


Figura 101. Propiedades de permeabilidad de O_2 y N_2 junto con los valores de selectividad O_2/N_2 de membranas de 6FDA-4MPD:6FDA-DABA con relaciones de 4MPD:DABA de 4:1, 19:1, 49:1 (2, 5 y 20% de DABA).

Los menores valores de permeabilidad de estos cuatro gases en los polímeros con relación 4MPD:DABA de 49:1 se debe fundamentalmente al aumento de rigidez de las

cadenas poliméricas que se produce al aumentar la cantidad de 4MPD [156], que implica la disminución

del número de moléculas de DABA presentes en las unidades de repetición del polímero. Tal y como se representa en la Figura 102 cada grupo carboxilo del DABA forma dos enlaces por puente de hidrógeno con otros grupos carboxilo de cadenas poliméricas diferentes (este efecto se conoce como entrecruzamiento físico). Estas cadenas están muy próximas entre sí y dan lugar a la formación de una estructura muy rígida. Si en la estructura no existieran moléculas de 4MPD, tan sólo de DABA, a mayor número de grupos carboxilo, es decir, mayor número de moléculas de DABA, el grado de entrecruzamiento sería mayor y la permeabilidad disminuiría. Como se ha observado en los valores experimentales previos, la permeabilidad de todos los gases no disminuye, sino que aumenta debido fundamentalmente a que la contribución de las moléculas de 4MPD es mucho mayor que la contribución de las de DABA (4, 19 y 49 moléculas de 4MPD por cada molécula de DABA para las diferentes copoliimididas sintetizadas).

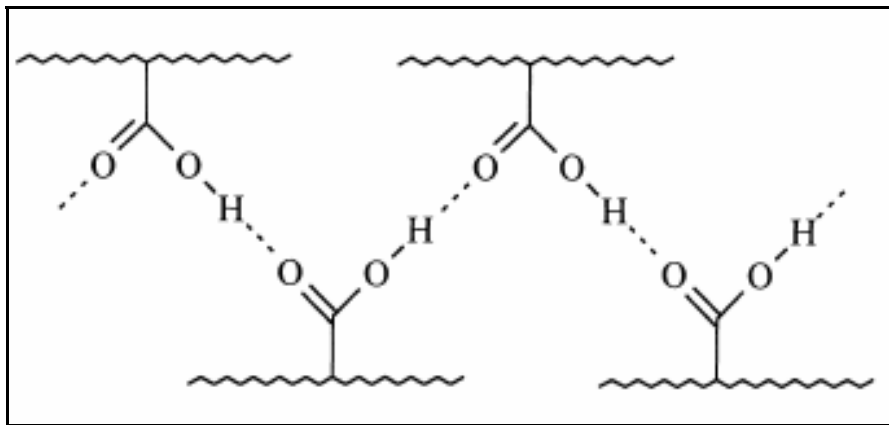


Figura 102. Entrecruzamiento físico producido por la formación de enlaces por puente de hidrógeno entre los grupos carboxílicos presentes en las cadenas poliméricas

La Figura 103 recoge esquemáticamente la relación que existe entre la cantidad de moléculas de 4 MPD y DABA en el copolímero y su comportamiento en permeabilidad de gases. En cualquier caso, la tendencia muestra que los mayores valores de permeabilidad y menores valores de selectividad se consiguen con la relación 4 MPD-DABA de 49:1. Esta deducción teórica se corresponde con la tendencia observada en los datos experimentales mostrados en las Figuras 100 y 102.

	4 MPD	DABA	% DABA/ unidad de repetición		
↑ rigidez ↓ Permeabilidad	4	1	20	↑ Permeabilidad ↓ Entrecruzamiento	
	19	1	5		
	49	1	2		

Figura 103. Relación entre la cantidad de 4 MPD y DABA en el copolímero y su comportamiento en permeabilidad de gases.

Uno de los motivos por los que se decidió trabajar con copolímeros en los que estuviese presente el DABA fue mejorar el contacto con la fase inorgánica debido a las interacciones que se establecen entre los grupos carboxilo libres (no entrecruzados) y los grupos -OH superficiales presentes en el material inorgánico.

A continuación se muestran los resultados de permeabilidad y selectividad para las mezclas de gases H_2/CH_4 y O_2/N_2 obtenidos con las membranas híbridas preparadas a partir de copolímeros 6FDA-4MPD: 6FDA-DABA y zeolita exfoliada Nu-6(2). Se analizan los valores obtenidos para las membranas preparadas a partir de los copolímeros con la menor y la mayor relación 4MPD:DABA, 4:1 y 49:1 y diferentes porcentajes de zeolita.

En la Figura 104 están representados los datos de permeabilidad y selectividad para la mezcla H_2/CH_4 y son la media de los valores obtenidos para dos membranas diferentes preparadas con el mismo porcentaje de zeolita (ver Tabla 32). La Figura 104a muestra la tendencia de la adición de hasta un 10% de carga inorgánica en la copoliimida que posee mayor cantidad de DABA. La permeabilidad de los dos gases aumenta al incorporar Nu-6(2), produciéndose un máximo en la selectividad a H_2 de 38 con una cantidad de zeolita del 5 %, membranas FDA(4)_Nu5a y FDA(4)_Nu5b, cuyos valores promedio de permeabilidad para H_2 y CH_4 son de 500 y 13,3 Barrer respectivamente. En este caso se observa la sedimentación de los cristales de Nu-6(2) en membranas preparadas a partir de un 5% en peso de carga inorgánica, tal y como se ha visto mediante la caracterización por SEM en el apartado 3.3.2.3. Ésta podría ser la razón por la que aumenta la permeabilidad de ambos gases con la carga.

Las membranas de copoliimida con menor cantidad de DABA (Figura 104b) también alcanzan un valor de selectividad mayor (26,2) con un porcentaje similar, 6%. En este caso la

permeabilidad del H₂ aumenta ligeramente de 809 a 839 Barrer y la del metano disminuye de 45,4 a 32,0 Barrer.

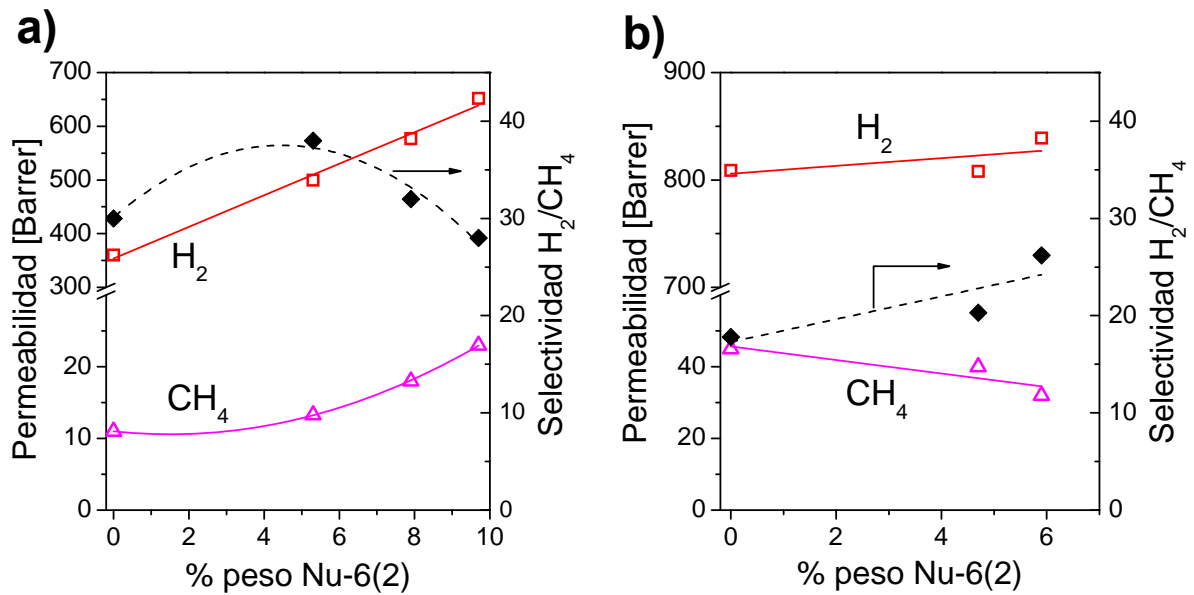


Figura 104. Permeabilidades de H₂ y CH₄ y valores de selectividad H₂/CH₄ de membranas híbridas de Nu-6(2) exfoliada de 6FDA-4MPD:6FDA-DABA con relaciones de 4MPD:DABA de a) 4:1 y b) 49:1.

La polisulfona es el polímero más apolar de todos los empleados y en consecuencia el más hidrofóbico (ver Tabla 37). La Nu-6(2) también es más bien hidrofóbica debido a su relativo bajo contenido en Al. Estos dos aspectos favorecerían el contacto entre ambas fases. Las poliiimidias empleadas, Matrimid[®] y 6FDA-m4MPD/nDABA, también son polímeros hidrofóbicos que además presentan grupos carbonilo que pueden unirse a los hidroxilos de la superficie de los materiales inorgánicos mediante puentes de hidrógeno. Lee y cols. [157] demostraron que la adhesión entre la superficie de la zeolita tipo MFI, silicalita-1, (hidrofóbica) y la superficie de una serie de polímeros entre los que se incluía la polisulfona, la Matrimid y copoliimidias 6FDA dependía principalmente de la basicidad del polímero y del componente ácido de la zeolita. Estos encontraron las mayores fuerzas de adhesión en la Matrimid[®] seguida de las copoliimidias 6FDA y por último la polisulfona ya que, a pesar de ser el polímero más hidrofóbico, tiene una basicidad muy débil. Para el caso de los copolímeros de 6FDA con DABA, presentados en esta tesis, esta interacción se puede además ver favorecida por la presencia de grupos carboxilo que en teoría se enlazarían a los -OH superficiales del material zeolítico por puentes de hidrógeno.

Tabla 37. Valores de ángulo de contacto [°] de la superficie de varios polímeros con diferentes líquidos [157]

	Agua desionizada	glicerol	diyodometano
Matrimid [®]	72,5	67,3	24,0
6FDA-DAM:DABA(3:2)	73,8	73,1	41,1
6FDA-DAM	76,5	69,2	37,0
6FDA-6FPpDA	86,9	76,5	46,8
Polisulfona	98,5	83,4	33,1

Si se produjese el efecto de tamizado molecular como consecuencia del buen contacto entre las dos fases de la membrana, la permeabilidad del CH₄ debería disminuir. Esta situación se produce para las membranas de copoliimida con menor cantidad de DABA. Sin embargo, la copoliimida con relación 4:1 ve incrementado este valor, en consonancia también con el importante incremento de permeabilidad para el H₂. Téngase en cuenta que la permeabilidad de H₂ del polímero es más del doble para la relación 49:1 que para la 4:1. De los resultados obtenidos para las membranas híbridas de Nu-6(2) en polisulfona y poliimida se ha deducido que la permeabilidad de H₂ de esta zeolita (< 13,0 Barrer) es mucho menor a la de estos copoliimidados 6FDA (300-800 Barrer). Por un lado, al tratarse de fases con tanta diferencia en sus valores de permeabilidad es muy probable que las moléculas de gas difundan tan sólo a través del polímero y los huecos que se forman por la sedimentación y aglomeración de las partículas en el fondo de las membranas, que explicaría el aumento de la permeabilidad de H₂ (de forma más acentuada en las membranas con un 20% en DABA ya que éstas presentan una permeabilidad de H₂ con respecto a las del 2% de DABA de la mitad). Por otro lado, la adición de la zeolita también puede provocar cierta rigidificación de las cadenas poliméricas en las zonas cercanas a las partículas o incluso en toda la matriz polimérica por la presencia de enlaces por puentes de hidrógeno. Estas zonas rígidas pueden ser las responsables del aumento de selectividad en membranas de hasta un 6% en peso de zeolita Nu-6(2). Para porcentajes de carga inorgánica mayores (sólo en membranas de 6FDA con un 20% de DABA) las permeabilidades tanto de H₂ como de CH₄ aumentan drásticamente haciendo caer la selectividad como consecuencia de mayores defectos atribuidos a efectos de aglomeración y sedimentación de las partículas.

En la Figura 105 se muestra el gráfico de selectividad H₂/CH₄ frente a la permeabilidad de H₂ de las membranas de copolímeros de 6FDA y los valores promedio

obtenidos de las membranas con los porcentajes que produjeron los mayores valores de selectividad:

- FDA(4)_Nu5a y FDA(4)_Nu5b
- FDA(19)_Nu2a y FDA(19)_Nu2b
- FDA(49)_Nu-6a y FDA(49)_Nu-6b

Se observa que las membranas de relación 4MPD:DABA de 4:1 y 49:1 con un 5 y 6 % de Nu-6(2) respectivamente traspasaron el límite superior establecido por Robeson para esta mezcla en 2008 [25]. En membranas con proporción 4MPD:DABA de 19:1 se obtuvo mejora de la permeoselectividad tan sólo hasta un valor del 2% en peso de zeolita Nu-6(2).

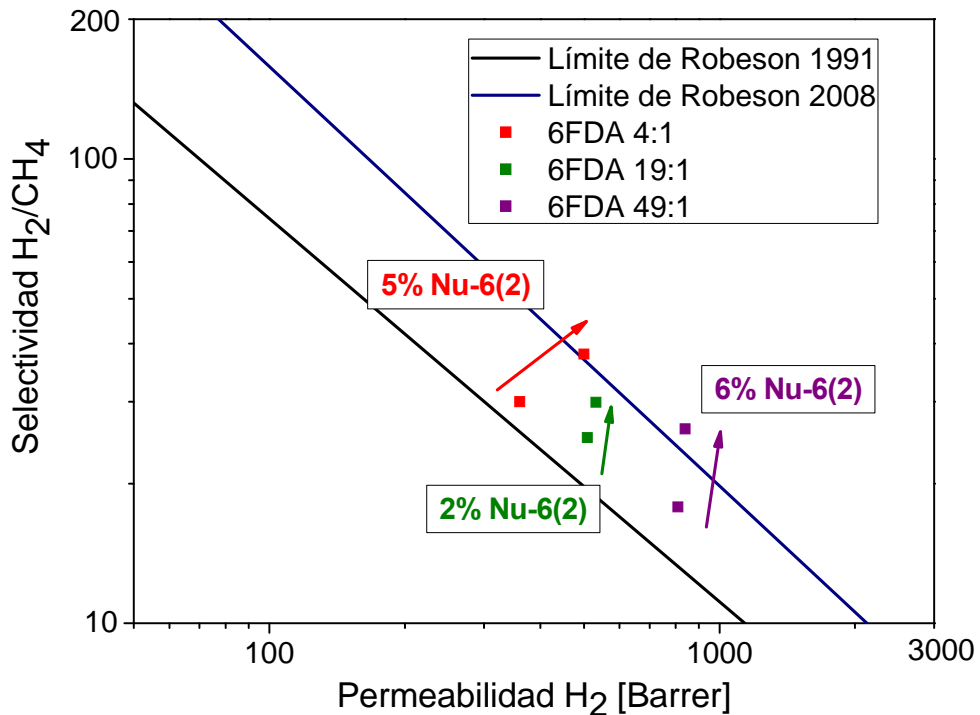


Figura 105. Gráfico de Selectividad H₂/CH₄ frente a la permeabilidad de H₂ para las membranas preparadas con 6FDA-4MPD:6FDA-DABA y Nu-6(2).

También se estudió la influencia de la adición de Nu-6(2) en las copoliimidas de 6FDA-4MPD:6FDA-DABA para la separación O₂/N₂. Ya se ha comentado que esta mezcla es una de las más complicadas ya que son muy pocos los materiales inorgánicos que discriminan estas dos moléculas atendiendo a sus dimensiones. La Figura 106 incluye las gráficas de permeabilidad y selectividad para esta mezcla de las copoliimidas con relaciones de

4MPD:DABA de 4:1 (a) y 49:1 (b). La tendencia en cuanto a las permeabilidades de ambos gases es similar a la que siguieron estas mismas membranas en la separación anterior. Las permeabilidades de O_2 y N_2 aumentan conforme lo hace la cantidad de zeolita para la copoliimida con mayor cantidad de grupos ácidos. En este caso la selectividad, de 5, se mantiene constante hasta un porcentaje del 5% de Nu-6(2) y cantidades mayores hacen que disminuya. Para las membranas preparadas a partir del copolímero con relación 4MPD:DABA de 49:1 la permeabilidad de O_2 aumenta, pasando de 168,3 a 196,4 Barrer, y la de N_2 disminuye, de 49,0 a 42,7 Barrer para una carga de zeolita del 6%. La selectividad alcanzada es de 4,6. Este comportamiento tampoco se puede atribuir para esta mezcla al efecto de tamizado molecular pero puede estar relacionado con un cambio en el volumen libre de las cadenas poliméricas.

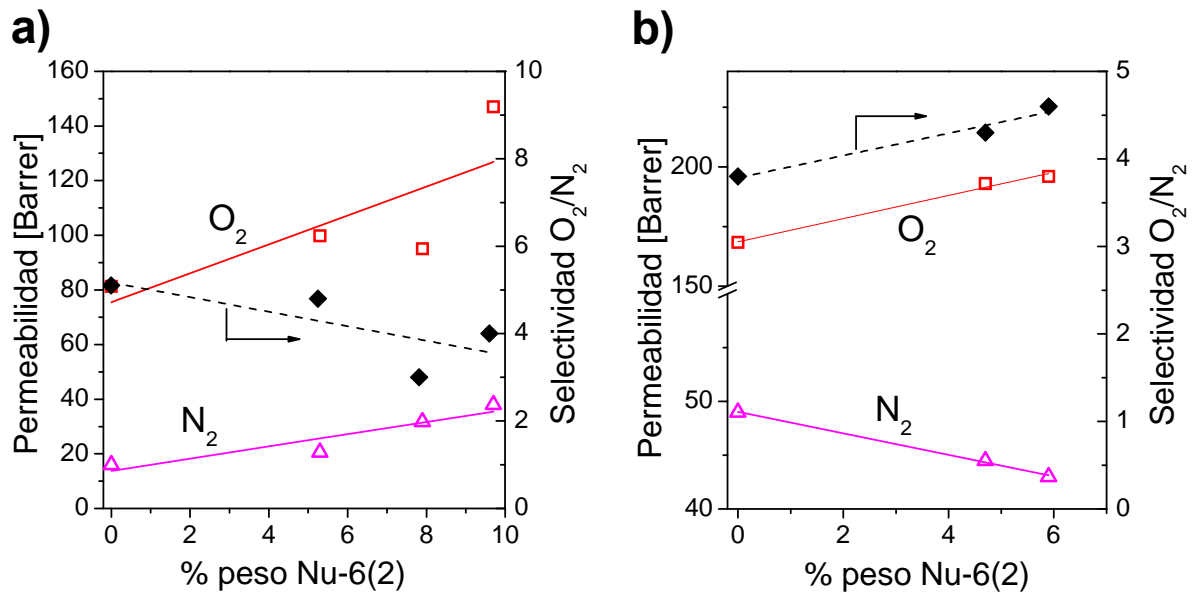


Figura 106. Propiedades de permeabilidad de O_2 y N_2 junto con los valores de selectividad O_2/N_2 de membranas híbridas de 6FDA-4MPD:6FDA-DABA con diferentes porcentajes de Nu6(2) exfoliada. Relaciones de 4MPD:DABA de: a) 4:1 y b) 49:1.

3.3.3.4 Comparación de las membranas en la separación H_2/CH_4

En la gráfica de la Figura 107 se representan los valores de selectividad H_2/CH_4 frente a la permeabilidad de H_2 de las membranas poliméricas e híbridas obtenidas a partir de materiales nanoporosos laminares que han supuesto una mejora en la separación de esta mezcla gaseosa. En esta gráfica también aparecen los dos límites de selectividad y permeabilidad propuestos por Robeson para la separación de la mezcla H_2/CH_4 : el publicado en el año 1991 [110] y el actualizado en 2008 [25] y valores obtenidos por otros autores en la

separación H₂/CH₄ con membranas híbridas de polisulfona y poliimida [115, 130, 132]. Se observa como las membranas de 6FDA con proporciones 4MPD:DABA de 4:1 y 49:1 y porcentajes en peso de Nu-6(2) exfoliada del 5 y 6%, respectivamente, llegan a superar el límite de Robeson. Las mejoras conseguidas para las membranas híbridas obtenidas a partir del polímero comercial Matrimid[®] y la zeolita Nu-6(2), tanto exfoliada como no exfoliada, también son importantes, aunque en este caso son necesarias cargas elevadas (~15% en peso). La adición de un 5% de UZAR-S1 a una matriz polimérica de polisulfona Udel[®] produce un incremento en la selectividad debido a la disminución de la permeabilidad de CH₄, la del H₂ permanece prácticamente constante. La adición de hasta un 8% en peso de Nu-6(2) exfoliada a las membranas de Udel[®] también produce un aumento de la selectividad H₂/CH₄ acompañada de la disminución tanto de la permeabilidad de H₂ como la de CH₄, aunque esta última en mayor medida. La adición de cargas del 15% en peso también produce valores de selectividad mayores, aunque en este caso la permeabilidad de H₂ aumenta y la de CH₄ es igual a la del polímero.

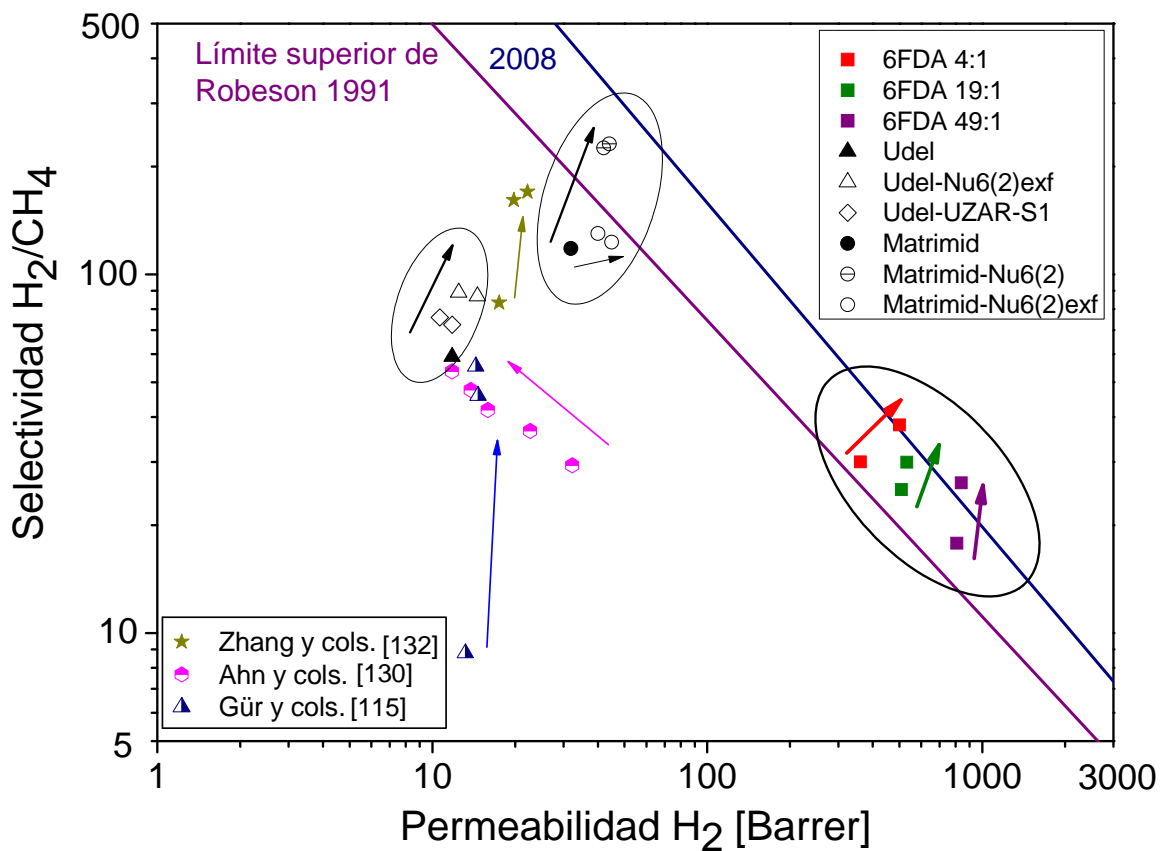


Figura 107. Selectividad H₂/CH₄ frente a la Permeabilidad de H₂ de membranas híbridas de Udel[®], Matrimid[®] y 6FDA-4MPD:6FDA-DABA.

3.4 CONCLUSIONES

De todos los resultados obtenidos en la preparación de los diferentes tipos de membranas híbridas y en separación de gases de éstas se extraen las siguientes conclusiones:

- Se pueden preparar con éxito membranas híbridas con zeolita Nu-6(2) exfoliada y titanosilicato deslaminado UZAR-S1 y diferentes polímeros, tanto comerciales, es decir, polisulfona Udel[®] y poliimida Matrimid[®], como copoliimidas 6FDA-4MPD:6FDA-DABA sintetizadas con diferentes proporciones de los monómeros 4MPD y DABA.
- Los materiales nanoestructurados empleados muestran buen contacto con los polímeros debido a: i) la naturaleza hidrofóbica de la zeolita Nu-6(2) y sus derivados, y ii) al tamaño nanométrico de las partículas en el caso del UZAR-S1.
- Se consigue una buena distribución de los materiales nanoestructurados en las matrices poliméricas a lo largo de las secciones transversal y horizontal para bajos porcentajes en peso de carga. Para porcentajes altos se puede producir en algunos casos una ligera deposición de las partículas en la parte inferior de las membranas que es mayor en el caso de partículas más grandes (Nu-6(2) no exfoliada).
- Las membranas híbridas de Udel[®] y Matrimid[®] preparadas con porcentajes de carga inorgánica de hasta un 8% en peso de Nu-6(2) muestran un aumento de la selectividad para la mezcla H₂/CH₄ sin una gran reducción en la permeabilidad de H₂. Para las membranas preparadas con un 15% en peso la permeabilidad de H₂ aumenta en todos los casos y la selectividad tiende a aumentar o mantenerse constante.
- En general se produce aumento de la selectividad con cargas muy pequeñas de materiales nanoestructurados para la mezcla H₂/CH₄ debido al efecto de tamizado molecular que poseen tanto la zeolita Nu-6(2) como el titanosilicato UZAR-S1 y su morfología en forma de láminas.
- La adición de grupos DABA en las copoliimidas 6FDA-4MPD:6FDA-DABA hace que estas sean menos permeables.
- Cargas de Nu-6(2) del 5-6% incrementan la permeabilidad de H₂ mientras que la de CH₄ permanece prácticamente igual a la del polímero. Estos porcentajes son los que muestran mejores valores de separación en las copoliimidas con relación 4MPD:DABA de 4:1 y 19:1.

- Para la separación O₂/N₂, al aumentar la cantidad de Nu-6(2) en la copoliimida con relación 4MPD:DABA de 4:1 se obtuvieron mayores permeabilidades de ambos gases y la selectividad se mantuvo constante. Las membranas obtenidas a partir del copolímero de relación 49:1 incrementaron la permeabilidad de O₂ y disminuyeron la de CH₄, dando lugar a mejoras en la selectividad.

SUMMARY AND CONCLUSIONS

4 SUMMARY AND CONCLUSIONS

4.1 SUMMARY

This PhD thesis was done in the Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group (CREG) at the Chemical and Environmental Engineering Department of the University of Zaragoza. Nowadays CREG is divided into three subgroups. One of them deals with the development and modification of nanostructured materials and their application in the preparation of hybrid membranes and the encapsulation of additives. The other two groups work on the carbon nanotube and nanofiber synthesis, hydrogen storage and catalytic oxidation and dehydrogenation in fluidized bed reactors.

CREG has been working on inorganic membranes for separation and reaction processes, gas separation and pervaporation since 1991. It was back in 2006 when hybrid organic-inorganic membranes started to be developed at the University of Zaragoza. In fact, this is the first PhD thesis dealing with this kind of membranes in the group.

Hybrid organic-inorganic materials are classified into those in which the interaction between the two phases is due to weak bonds (ionic, hydrogen bonding, van der Waals forces) and those where both phases strongly interact by means of covalent or coordination bonding. [1]. Materials employed for this work belong to the first group and are also known as mixed matrix materials, specially when polymers and nanostructured particles are combined [2]. Some applications for these mixed materials are related to membranes, membrane reactors, immobilization of certain species, drug delivery, sensors, etc.

Gas separation using membranes is a recent technology that has found a wide range of applications. Membrane materials are mainly polymers due to their flexible design which makes them suitable for the fabrication of compact and very efficient industrial equipment compared to other conventional methods such as cryogenic distillation or adsorption [3-5]. Other advantages are the low energy consumption, the absence of additives, the fact that the separation process is continuous and also the tuneable properties of the polymers depending on the gas separation. These membranes can be produced inexpensively as. However, they show a selectivity limitation in most industrial gas mixtures (O_2/N_2 , hydrogen mixtures, etc.).

The price of polymer membranes is around 20 €/m² [6]. Nanostructured microporous inorganic membranes, much more selective [7], could cost around 2000 €/m² [8]. An intermediate situation would be required and this may be obtained by mixed matrix membranes (MMMs) with an estimated cost of 40-80 €/m² [6, 9]. Zeolites and carbon molecular sieves are usually employed [10, 11] as the inorganic phase because of their pore size and/or adsorption properties. MMMs started to be developed in the 90's from previous work by Paul and Kemp in the 70's [12]. It is worth mentioning the work in MMMs field of Professor William J. Koros in the Technology Institute of Georgia (Atlanta) [13, 14].

Nowadays, there is a special interest for porous inorganic materials with outstanding properties. In this thesis, exfoliated and delaminated porous materials were added in polymer matrix because of their high surface area. Professor Avelino Corma (Instituto de Tecnología Química, Valencia) has been working on the delamination of zeolites such as MCM-22P [15], PREFER [16] and Nu-6(1) [17] since 1998. Professor Michael Tsapatsis (University of Minnesota, Minneapolis) published the preparation of the first MMM with delaminated porous inorganic material (aluminophosphate) in 2004 [18]. A three-month research stay was done in his group (June-August 2008) to work on the delamination of zeolite MCM-22P [19].

In order to obtain the European Doctorate Degree it was necessary to do a research stay of at least three months in a different European country. A four-month stay was done at the Organic and Macromolecular Chemistry Department of Professor Claudia Staudt (Heinrich Heine University, Düsseldorf). 6FDA (*4,4N-hexafluoroisopropylidene diphthalic anhydride*) co-polyimides were synthesized and mixed matrix membranes were consequently prepared. This stay and the one with Professor Tsapatsis in Minnesota were both funded by the FPU predoctorate programme from the Spanish Ministry of Education.

In this work the development of layered porous materials with high surface area for preparing hybrid membranes was carried out. A new exfoliation procedure was developed for zeolite precursor Nu-6(1) and 300 m²/g materials called exfoliated Nu-6(2) were obtained. Layered titanosilicate UZAR-S1 (University of Zaragoza, solid number 1) [20], obtained from JDF-L1 [21-23], was also employed for the fabrication of hybrid membranes. Thermorigid commercial polymers (polysulfone Udel[®] 3500-P and polyimide Matrimid[®] 5218) and copolyimide 6FDA-4MPD/6FDA-DABA (4MPD: *4-methyl-1,3-pentadiene*, DABA: *diamino benzoic acid*) were used as the polymer matrix for the MMM's. Hybrid membranes were

tested for H₂/CH₄, O₂/N₂ and CO₂/N₂ gas separations. All these materials are hydrophobic so good contact between the organic and inorganic phases was expected. The delamination process of inorganic layered porous materials increases their surface area and therefore the number of hydroxyl groups which could also be good to favor the contact. Copolyimides with different amounts of DABA groups were prepared in order to see possible hydrogen bonding from the carboxylic groups in DABA.

Different tasks were carried out and can be summarized as follows:

- Synthesis of zeolitic precursor Nu-6(1). Study of the synthesis conditions in order to obtain small size Nu-6(1) crystals.
- Study and development of the exfoliating conditions of Nu-6(1) and preparation of zeolite Nu-6(2)
- 6FDA-4MPD/6FDA-DABA copolyimide synthesis with different amount of DABA groups.
- Study on the optimum dispersion conditions of porous materials (Nu-6(2), exfoliated Nu-6(2) and UZAR-S1) in the polymers.
- Hybrid membrane fabrication and characterization.
- Gas separation setup.
- H₂/CH₄, CO₂/N₂ y O₂/N₂ gas separation tests.

4.2 CONCLUSIONS

Regarding the preparation of **nanoporous layered inorganic materials**, the following conclusions are summarized:

- Zeolitic precursor Nu-6(1) can be synthesized with different Si/Al (30-∞) in its framework structure at 120 °C and 60 rpm for 3-4 days. Crystals are 100 nm thick sheets that form larger aggregates of 10-20 μm size.
- Calcination of Nu-6(1), with different Si/Al ratio, at 580 °C leads to zeolite Nu-6(2) (Figure 108). Higher crystallinity is obtained for Nu-6(2) with no Aluminium.

- It is possible to follow by Vis-UV spectroscopy the desorption of 4,4'-bipyridine species from the Nu-6(1) framework when carrying out Na^+ or CTA^+ ion exchange.
- Bipyridine structure directing agent molecules can be exchanged by sodium cations. UV spectrometry analysis shows around 50% of extraction at pH 10 and room temperature or 40 °C and pH around 13. ICP analysis supports it with more amount of sodium in the exchanged samples.
- When performing Na^+ ion exchange on Nu-6(1), a decrease in pH favors the bipyridine exchange as a cation, whereas an increase in temperature activates its desorption and gives rise to a higher extraction of bipyridine. An extraction of about 50% of bipyridine is obtained at pH 10 and room temperature as well as at pH 13 and 40 °C.
- In the case of the CTA^+ exchange, the low bipyridine extraction observed at room temperature suggests that the process is controlled by the adsorption of surfactant CTA^+ and is consistent with a lack of swelling of the zeolite. At the same time, high pH and temperature conditions give rise to a significant dissolution of the precursor Nu-6(1).
- Exchange of bipyridine by CTA^+ cations (swelling) was reproduced at 80 °C and pH around 13 following the conditions published by Corma et al. [17]. XRD shows that the diffraction peak at 2θ 6,6° (1,35 nm) goes to 2,5 ° (4,0 nm). This swelling process is not achieved for the whole solid because XRD patterns still show the peak at 6,6°. After ultrasound treatment and calcination, a solid with a BET surface area of 361 m²/g is obtained (delaminated Nu-6(2) in Figure 108). These severe exchange conditions produced the dissolution of great part of Nu-6(1) precursor.
- When Nu-6(1) precursors with several Si/Al ratios are treated with CTA^+ at pH around 9 (buffered by means of aminoacid solution) and 80 °C, swelling is not achieved. However, higher BET surface area solids are obtained as a result of the partial exfoliation produced without the swelling step (exfoliated Nu-6(2) Figure 108). In consequence, mild pH (around 9) and temperature (room temperature) conditions leading to the direct exfoliation of Nu-6(1) were identified. These exfoliation conditions produced neither the swelling of the solid (since no low angle peak was observed by XRD) nor the amorphization of the solid (since upon exfoliation the calcined solid exhibited all the XRD and SAED features of Nu-6(2)). This is

the reason why the obtained material, having a BET specific surface area of about 300 m²/g, was denominated exfoliated Nu-6(2).

- When the amount of Al in the zeolite precursor Nu-6(1) is reduced, lower values of surface area solids are obtained. This is due to the less amount of structural defects in this samples so the CTA⁺ cannot enter the sample through them. Nu-6(1) with Si/Al ratio of 45 produces the higher surface area values, i.e. the higher exfoliation.

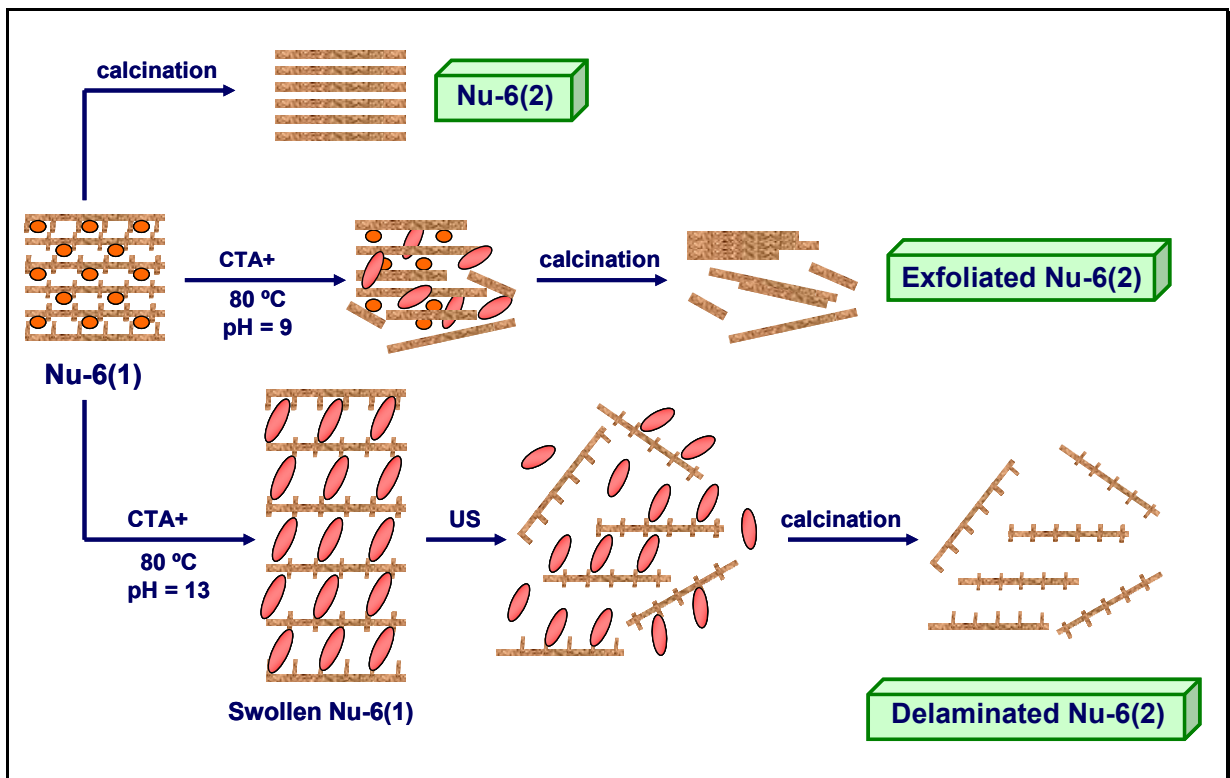


Figure 108. Different materials obtained from zeolite precursor Nu-6(1).

- After protonation, exchange with nonylamine and several chemical extractions, titanosilicate UZAR-S1 can be obtained. This delaminated material shows a BET area of 160 m²/g.

Regarding the preparation of **hybrid membranes** from these porous layered materials some conclusions are obtained and summarized as follows:

- Hybrid membranes from exfoliated zeolite Nu-6(2) and delaminated titanosilicate UZAR-S1 and different polymers can be successfully prepared. Polymers include commercial polysulfone Udel[®] and polyimide Matrimid[®], and synthesized co-polyimides as 6FDA-4MPD:6FDA-DABA with different amount of 4MPD and DABA monomers.
- Nanostructured inorganic materials show good contact with the polymer chains due to the hydrophobic nature of zeolite Nu-6(2) and the small size of UZAR-S1 particles.
- Membranes show a good distribution inside the polymer matrix for low weight percentages of fillers. When higher amounts are added some deposition and agglomeration are observed.
- Hybrid Udel[®] and Matrimid[®] membranes up to 8% of Nu-6(2) show higher H₂/CH₄ selectivity and decrease of CH₄ permeability due to the molecular sieve effect of zeolite Nu-6(2) and titanosilicate UZAR-S1. For membranes prepared with 15% of inorganic materials H₂ and CH₄ permeabilities increase due to the particles agglomeration and deposition.
- The increase of DABA groups in 6FDA based co-polyimides made them less permeable.
- 5-6 % (w) of exfoliated Nu-6(2) in co-polyimides with 4MPD:DABA ratios of 4:1 and 19:1 increase H₂ permeability and H₂/CH₄ selectivity. Figure 109 shows the H₂/CH₄ selectivity vs. the H₂ permeability of the membranes presented in this work together with the results of some authors for polysulfone membranes.

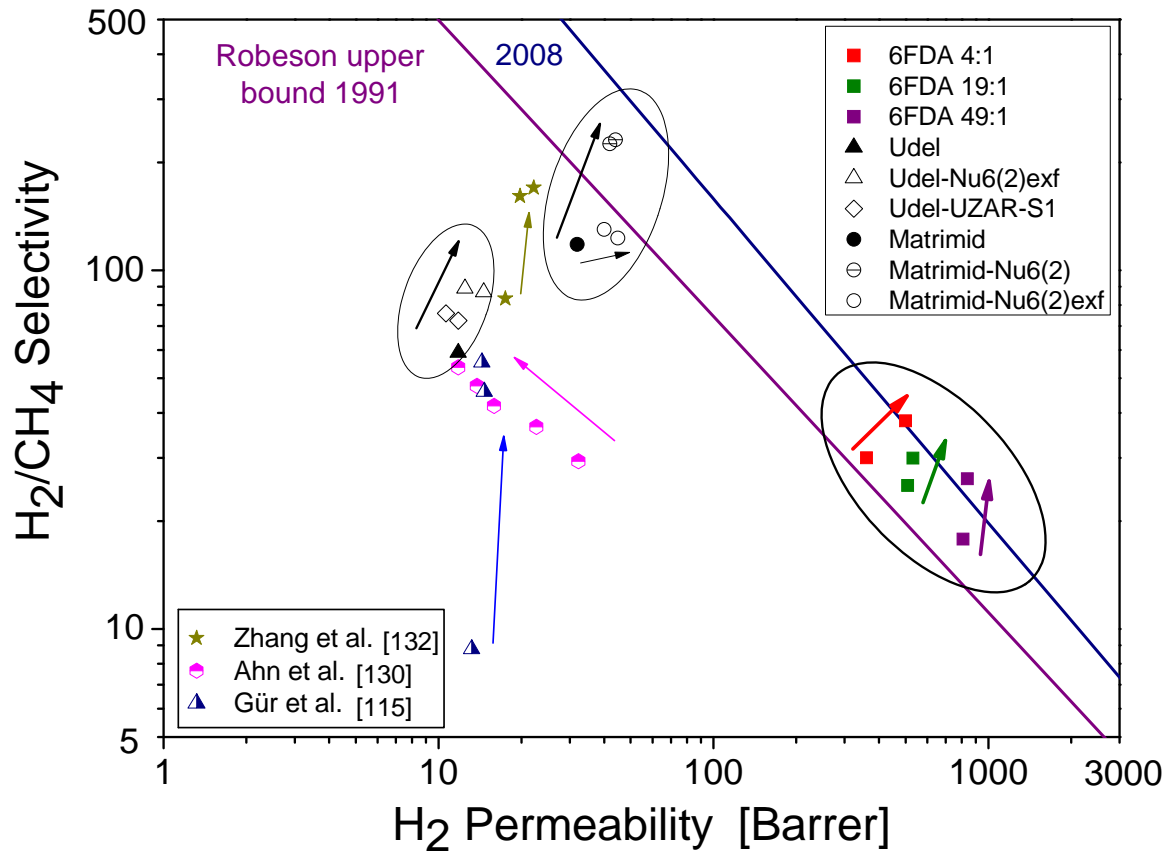


Figure 109. H₂/CH₄ selectivity vs. H₂ permeability for hybrid membranes.

BIBLIOGRAFÍA

5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Gomez-Romero, P., "Hybrid organic-inorganic materials - In search of synergic activity" *Adv. Mater.* **2001**, 13, (3), 163-174.
- [2] Mahajan, R.; Vu, D. Q.; Koros, W. J., "Mixed matrix membrane materials: An answer to the challenges faced by membrane based gas separations today?" *J. Chin. Chem. Soc.* **2002**, 33, (1), 77-86.
- [3] Schell, W. J., "Commercial Applications for Gas Permeation Membrane Systems" *J. Membr. Sci.* **1985**, 22, (2-3), 217-224.
- [4] Stern, S. A., "Polymers for gas separations - the next decade" *J. Membr. Sci.* **1994**, 94, 1-65.
- [5] Koros, W. J.; Fleming, G. K., "Membrane-based gas separation" *J. Membr. Sci.* **1993**, 83, (1), 1-80.
- [6] Koros, W. J., *Estimaciones dadas en IPRIME'05, Minneapolis (EE.UU.)*, **2005**.
- [7] Caro, J.; Noack, M.; Kolsch, P.; Schafer, R., "Zeolite membranes - state of their development and perspective" *Microporous Mesoporous Mat.* **2000**, 38, (1), 3-24.
- [8] Coronas, J.; Santamaria, J., "State-of-the-art in zeolite membrane reactors" *Top. Catal.* **2004**, 29, (1-2), 29-44.
- [9] Ho, M. T.; Allinson, G.; Wiley, D. E., "Comparison of CO₂ separation options for geo-sequestration: are membranes competitive?" *Desalination* **2006**, 192, (1-3), 288-295.
- [10] Langhendries, G.; Baron, G. V., "Mass transfer in composite polymer zeolite catalytic membranes" *J. Membr. Sci.* **1998**, 141, (2), 265-275.
- [11] Moore, T. T.; Mahajan, R.; Vu, D. Q.; Koros, W. J., "Hybrid membrane materials comprising organic polymers with rigid dispersed phases" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 50, (2), 311-321.
- [12] Paul, D. R.; Kemp, D. R., "Diffusion Time Lag in Polymer Membranes Containing Adsorptive Fillers" *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium* **1973**, (41), 79-93.
- [13] Koros, W. J.; Mahajan, R., "Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?" *J. Membr. Sci.* **2000**, 175, (2), 181-196.
- [14] Mahajan, R.; Koros, W. J., "Factors controlling successful formation of mixed-matrix gas separation materials" *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, (8), 2692-2696.

- [15] Corma, A.; Fornes, V.; Pergher, S. B.; Maesen, T. L. M.; Buglass, J. G., "Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts" *Nature* **1998**, 396, (6709), 353-356.
- [16] Corma, A.; Diaz, U.; Domine, M. E.; Fornes, V., "New aluminosilicate and titanosilicate delaminated materials active for acid catalysis, and oxidation reactions using H₂O₂" *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, (12), 2804-2809.
- [17] Corma, A.; Fornes, V.; Diaz, U., "ITQ-18 a new delaminated stable zeolite" *Chem. Commun.* **2001**, (24), 2642-2643.
- [18] Jeong, H. K.; Krych, W.; Ramanan, H.; Nair, S.; Marand, E.; Tsapatsis, M., "Fabrication of polymer/selective-flake nanocomposite membranes and their use in gas separation" *Chem. Mater.* **2004**, 16, (20), 3838-3845.
- [19] Maheshwari, S.; Jordan, E.; Kumar, S.; Bates, F. S.; Penn, R. L.; Shantz, D. F.; Tsapatsis, M., "Layer structure preservation during swelling, pillaring, and exfoliation of a zeolite precursor" *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, (4), 1507-1516.
- [20] Rubio, C.; Casado, C.; Gorgojo, P.; Etayo, F.; Uriel, S.; Téllez, C.; Coronas, J., "Exfoliated titanosilicate material UZAR-S1 obtained from JDF-L1" *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 159-163.
- [21] Roberts, M. A.; Sankar, G.; Thomas, J. M.; Jones, R. H.; Du, H.; Chen, J.; Pang, W.; Xu, R., "Synthesis and structure of a layered titanosilicate catalyst with five-coordinate titanium" *Nature* **1996**, 381, (6581), 401-404.
- [22] Rubio, C.; Casado, C.; Uriel, S.; Téllez, C.; Coronas, J., "Seeded synthesis of layered titanosilicate JDF-L1" *Mater. Lett.* **2009**, 63, (1), 113-115.
- [23] Lin, Z.; Rocha, J.; Brandao, P.; Ferreira, A.; Esculcas, A. P.; deJesus, J. D. P.; Philippou, A.; Anderson, M. W., "Synthesis and structural characterization of microporous umbite, penkvilksite, and other titanosilicates" *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, (36), 7114-7120.
- [24] Abbas, H. F.; Daud, W., "Hydrogen production by methane decomposition: A review" *International Journal of Hydrogen Energy* 35, (3), 1160-1190.
- [25] Robeson, L. M., "The upper bound revisited" *J. Membr. Sci.* **2008**, 320, (1-2), 390-400.
- [26] Liu, L.; Chakma, A.; Feng, X. S., "CO₂/N₂ separation by poly(ether block amide) thin film hollow fiber composite membranes" *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, (17), 6874-6882.
- [27] White, J. C.; Dutta, P. K.; Shqau, K.; Verweij, H., "Synthesis of Ultrathin Zeolite Y Membranes and their Application for Separation of Carbon Dioxide and Nitrogen Gases" *Langmuir* 26, (12), 10287-10293.
- [28] Clarizia, G.; Algeria, C.; Drioli, E., "Filler-polymer combination: a route to modify gas transport properties of a polymeric membrane" *Polymer* **2004**, 45, (16), 5671-5681.

- [29] Mahajan, R.; Burns, R.; Schaeffer, M.; Koros, W. J., "Challenges in forming successful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials" *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, (4), 881-890.
- [30] Payra, P.; Dutta, P. *Zeolites: a premier, handbook of zeolite science and technology* S.M. Auerbach, K.A. Carrado and P.K. Dutta, Marcel Dekker (Eds.), Inc.: New York, 2003.
- [31] Pinnavaia, T. J., "Intercalated Clay Catalysts" *Science* **1983**, 220, (4595), 365-371.
- [32] Pinnavaia, T. J., Nanoporous layered materials. In *Materials Chemistry - an Emerging Discipline*, Interrante, L. V.; Caspar, L. A.; Ellis, A. B., Eds. Amer Chemical Soc: Washington, 1995; Vol. 245, pp 283-300.
- [33] Pesquera, C.; Gonzalez, F.; Benito, I.; Mendioroz, S.; Pajares, J. A., "Synthesis and characterization of pillared montmorillonite catalysts" *Appl. Catal.* **1991**, 69, (1), 97-104.
- [34] Troup, J. M.; Clearfield, A., "Mechanism of ion-exchange in zirconium-phosphates .20. Refinement of crystal-structure of alphaZirconium phosphate" *Inorg. Chem.* **1977**, 16, (12), 3311-3314.
- [35] Michot, L. J.; Pinnavaia, T. J., "Improved synthesis of alumina-pillared montmorillonite by surfactant modification" *Chem. Mat.* **1992**, 4, (6), 1433-1437.
- [36] Nakato, T.; Kusunoki, K.; Yoshizawa, K.; Kuroda, K.; Kaneko, M., "Photoluminescence of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) ions intercalated in layered niobates and titanates: Effect of interlayer structure on host-guest and guest-guest interactions" *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, (51), 17896-17905.
- [37] Hou, W. H.; Yan, Q. J.; Fu, X. C., "Preparation of silica-pillared layered tetratitanate with a high-surface-area" *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1994**, (11), 1371-1372.
- [38] Breck, D. W. *Zeolite molecular sieves* John Wiley & Sons: New York, 1974.
- [39] Lawton, S.; Leonowicz, M. E.; Partridge, R.; Chu, P.; Rubin, M. K., "Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals " *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 23, (1-2), 109-117.
- [40] Schreyeck, L.; Caultet, P.; Mougénel, J. C.; Guth, J. L.; Marler, B., "A layered microporous aluminosilicate precursor of FER-type zeolite " *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, (21), 2187-2188.
- [41] Zanardi, S.; Alberti, A.; Cruciani, G.; Corma, A.; Fornes, V.; Brunelli, M., "Crystal structure determination of zeolite Nu-6(2) and its layered precursor Nu-6(1)" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, (37), 4933-4937.
- [42] Narkhede, V. V.; Gies, H., "Crystal structure of MCM-22 (MWW) and Its delaminated zeolite ITQ-2 from high-resolution powder X-Ray diffraction data: an analysis using

- Rietveld technique and atomic pair distribution function" *Chem. Mater.* **2009**, 21, (18), 4339-4346.
- [43] Roth, W. J., "Cation size effects in swelling of the layered zeolite precursor MCM-22-P" *Pol. J. Chem.* **2006**, 80, (5), 703-708.
- [44] Xu, H.; van Deventer, J. S. J.; Lukey, G. C., "Effect of alkali metals on the preferential geopolymerization of stilbite/kaolinite mixtures" *J. Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, (17), 3749-3756.
- [45] Corma, A.; Fornes, V.; Guil, J. M.; Pergher, S.; Maesen, T. L. M.; Buglass, J. G., "Preparation, characterisation and catalytic activity of ITQ-2, a delaminated zeolite" *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, 38, (2-3), 301-309.
- [46] Thomas, J. M.; Jones, R. H.; Xu, R. R.; Chen, J. S.; Chippindale, A. M.; Natarajan, S.; Cheetham, A. K., "A novel porous sheet aluminophosphate - $\text{Al}_3\text{p}_4\text{o}_{16}(3-)$ $1.5[\text{Nh}_3(\text{Ch}_2)_4\text{nh}_3]_2^+$ " *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, (13), 929-931.
- [47] Gao, Q. M.; Li, B. Z.; Chen, J. S.; Li, S. G.; Xu, R. R.; Williams, I.; Zheng, J. Q.; Barber, D., "Nonaqueous synthesis and characterization of a new 2-dimensional layered aluminophosphate $[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}](3-)$ center dot $3[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3]^+$ " *J. Solid State Chem.* **1997**, 129, (1), 37-44.
- [48] Medina, M. E.; Iglesias, M.; Gutierrez-Puebla, E.; Monge, M. A., "Solvothermal synthesis and structural relations among three anionic aluminophosphates; catalytic behaviour" *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, (5), 845-850.
- [49] Jeong, H. K.; Nair, S.; Vogt, T.; Dickinson, L. C.; Tsapatsis, M., "A highly crystalline layered silicate with three-dimensionally microporous layers" *Nat. Mater.* **2003**, 2, (1), 53-58.
- [50] Zubowa, H. L.; Schneider, M.; Schreier, E.; Eckelt, R.; Richter, M.; Fricke, R., "The influence of the expanding and exfoliating conditions on the structural transformation of the layered zeolite Nu-6(1)" *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 109, 317-326.
- [51] Lima, S.; Pillinger, M.; Valente, A. A., "Dehydration of D-xylose into furfural catalysed by solid acids derived from the layered zeolite Nu-6(1)" *Catal. Commun.* **2008**, 9, (11-12), 2144-2148.
- [52] Prieto, G.; Martinez, A.; Concepcion, P.; Moreno-Tost, R., "Cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch synthesis: structural and in situ spectroscopic characterisation on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts" *J. Catal.* **2009**, 266, (1), 129-144.

- [53] Corma, A.; Fornes, V.; Martínez-Triguero, J.; Pergher, S. B., "Delaminated zeolites: Combining the benefits of zeolites and mesoporous materials for catalytic uses" *J. Catal.* **1999**, 186, (1), 57-63.
- [54] Concepcion, P.; Lopez, C.; Martínez, A.; Puentes, V. E., "Characterization and catalytic properties of cobalt supported on delaminated ITQ-6 and ITQ-2 zeolites for the Fischer-Tropsch synthesis reaction" *J. Catal.* **2004**, 228, (2), 321-332.
- [55] Solsona, B.; Nieto, J. M. L.; Diaz, U., "Siliceous ITQ-6: A new support for vanadia in the oxidative dehydrogenation of propane" *Microporous Mesoporous Mat.* **2006**, 94, (1-3), 339-347.
- [56] Liu, B. J.; Huo, H. J.; Meng, Q. M.; Gao, S. S., "Synthesis of ITQ-2 zeolite under static conditions and its properties" *Sci. China Ser. B-Chem.* **2006**, 49, (2), 148-154.
- [57] Choi, S.; Coronas, J.; Jordan, E.; Oh, W.; Nair, S.; Onorato, F.; Shantz, D. F.; Tsapatsis, M., "Layered silicates by swelling of AMH-3 and nanocomposite membranes" *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, (3), 552-555.
- [58] Corma, A.; Fornes, V.; Rey, F., "Delaminated zeolites: An efficient support for enzymes" *Adv. Mater.* **2002**, 14, (1), 71-74.
- [59] Zukal, A.; Dominguez, I.; Mayerova, J.; Cejka, J., "Functionalization of delaminated zeolite ITQ-6 for the adsorption of carbon dioxide" *Langmuir* **2009**, 25, (17), 10314-10321.
- [60] Whittam, T. V., *US Pat.* **1983**, 4 397 825.
- [61] Lake, I. J. S.; T.V., W. *US Pat.* 4 400 572. 1983.
- [62] Corma, A.; Botella, P.; Mitchell, C., "Replacing HCl by solid acids in industrial processes: synthesis of diamino diphenyl methane (DADPM) for producing polyurethanes" *Chem. Commun.* **2004**, (17), 2008-2010.
- [63] Wang, Y. X.; Gies, H.; Lin, J. H., "Crystal structure of the new layer silicate RUB-39 and its topotactic condensation to a microporous zeolite with framework type RRO" *Chem. Mat.* **2007**, 19, (17), 4181-4188.
- [64] Park, K. W.; Jung, J. H.; Kim, J. D.; Kim, S. K.; Kwon, O. Y., "Preparation of mesoporous silica-pillared H⁺-titanosilicates" *Microporous Mesoporous Mat.* **2009**, 118, (1-3), 100-105.
- [65] Diaz, U. Zeolitas deslaminadas: ITQ-6. Preparación, caracterización y aplicaciones. UPV, Valencia, 2001.
- [66] Corma, A.; Fornes, V.; Jorda, J. L.; Rey, F.; Fernandez-Lafuente, R.; Guisan, J. M.; Mateo, B., "Electrostatic and covalent immobilisation of enzymes on ITQ-6 delaminated zeolitic materials" *Chem. Commun.* **2001**, (5), 419-420.

- [67] Frontera, P.; Testa, F.; Aiello, R.; Candamano, S.; Nagy, J. B., "Transformation of MCM-22(P) into ITQ-2: The role of framework aluminium" *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 106, (1-3), 107-114.
- [68] Kraus, W.; Nolze, G., *Powder Cell for Windows: Structure Visualisation/Manipulation, Powder Pattern Calculation and Profile Fitting; Federal Institute for Materials Research and Testing: Berlin, Germany, 2000.*
- [69] Baerlocher, C.; McCusker, L. B., *Database of Zeolite Structures: <http://www.iza-structure.org/databases/>.*
- [70] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., "Adsorption of gases in multimolecular layers" *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309-319.
- [71] Lippens, B. C.; Deboer, J. H., "Studies on Pore Systems in Catalysts .V. T Method" *J. Catal.* **1965**, 4, (3), 319-&.
- [72] Harkins, W. D.; Jura, G., "An adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the area occupied by nitrogen molecules on the surfaces of solids" *J. Chem. Phys.* **1943**, 11, (9), 431-432.
- [73] Villaescusa, L. A.; Diaz, I.; Barrett, P. A.; Nair, S.; Lloris-Cormano, J. M.; Martinez-Manez, R.; Tsapatsis, M.; Liu, Z.; Terasaki, O.; Cambor, M. A., "Pure silica large pore zeolite ITQ-7: Synthetic strategies, structure-directing effects, and control and nature of structural disorder" *Chem. Mat.* **2007**, 19, (7), 1601-1612.
- [74] Gascon, J.; Blom, W.; van Miltenburg, A.; Ferreira, A.; Berger, R.; Kapteijn, F., "Accelerated synthesis of all-silica DD3R and its performance in the separation of propylene/propane mixtures" *Microporous Mesoporous Mat.* **2008**, 115, (3), 585-593.
- [75] Pergher, S. B. C.; Corma, A.; Fornes, V., "Preparation and characterization of MCM-22 zeolite and its layered precursor" *Quimica Nova* **2003**, 26, (6), 795-802.
- [76] Schreyeck, L.; Caullet, P.; Mougénel, J. C.; Guth, J. L.; Marler, B., "PREFER: A new layered (alumino) silicate precursor of FER-type zeolite" *Microporous Mater.* **1996**, 6, (5-6), 259-271.
- [77] Kolodziejcki, W.; Zicovich-Wilson, C.; Corell, C.; Perez-Pariente, J.; Corma, A., "Al-27 and Si-29 MAS NMR-study of zeolite MCM-22" *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, (18), 7002-7008.
- [78] Choi, S.; Coronas, J.; Sheffel, J. A.; Jordan, E.; Oh, W.; Nair, S.; Shantz, D. F.; Tsapatsis, M., "Layered silicate by proton exchange and swelling of AMH-3" *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 115, (1-2), 75-84.

- [79] Wu, P.; Nuntasri, D.; Ruan, J. F.; Liu, Y. M.; He, M. Y.; Fan, W. B.; Terasaki, O.; Tatsumi, T., "Delamination of Ti-MWW and high efficiency in epoxidation of alkenes with various molecular sizes" *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, (50), 19126-19131.
- [80] Lonsdale, H. K., "What Is a Membrane" *J. Membr. Sci.* **1987**, 34, (2), 125-126.
- [81] Baker, R. W. *Membrane technology and applications, 2nd ed.* John Wiley & Sons Ltd.,: 2004.
- [82] Osada, Y.; Nakagawa, T. *Membrane science and technology* Marcel Dekker Inc.: 1992.
- [83] Hernández, A.; Tejerina, F.; Arribas, J. I.; Martínez, L.; Martínez, F. *Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa* Universidad de Murcia: 1990.
- [84] Macanás, J. Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas. Universidad Autónoma de Barcelona, 2006.
- [85] Noble, R. D.; Stern, S. A. *Membrane Separations Technology, Principles and Applications* Elsevier: Amsterdam, 1995.
- [86] Hsieh, H. P. *Inorganic membranes for separation and reaction* Elsevier: Amsterdam, 1996.
- [87] Okumus, E.; Gurkan, T.; Yilmaz, L., "Development of a zeolite-polymer membrane for pervaporation" *paper presented at Symp. Chromatographic and Membrane Processes in Biotechnology. Azores. Portugal* **1990**.
- [88] Sun, H. L.; Lu, L. Y.; Chen, X.; Jiang, Z. Y., "Surface-modified zeolite-filled chitosan membranes for pervaporation dehydration of ethanol" *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 254, (17), 5367-5374.
- [89] Tiscornia, I.; Irusta, S.; Tellez, C.; Coronas, J.; Santamaria, J., "Separation of propylene/propane mixtures by titanosilicate ETS-10 membranes prepared in one-step seeded hydrothermal synthesis" *J. Membr. Sci.* **2008**, 311, (1-2), 326-335.
- [90] Zhang, Y.; Musselman, I. H.; Ferraris, J. P.; Jr., K. J. B., "Gas permeability properties of Matrimid membranes containing the metal-organic framework Cu-BPY-HFS" *J. Membr. Sci.* **2008**, 313, 170-181.
- [91] Perez, E. V.; Balkus Jr, K. J.; Ferraris, J. P.; Musselman, I. H., "Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations" *J. Membr. Sci.* **2009**, 328, (1-2), 165-173.
- [92] Adams, R.; Carson, C.; Ward, J.; Tannenbaum, R.; Koros, W., "Metal organic framework mixed matrix membranes for gas separations" *Microporous Mesoporous Mat.* **2010**, 131, 13-20.

- [93] Díaz, K.; Garrido, L.; López-González, M.; Castillo, L. F. d.; Riande, E., "CO₂ transport in polysulfone membranes containing zeolitic imidazolate frameworks as determined by permeation and PFG NMR techniques" *Macromolecules* **2010**, 43, 316-325.
- [94] Car, A.; Stropnik, C.; Peinemann, K.-V., "Hybrid membrane materials with different metal-organic frameworks (MOFs) for gas separation" *Desalination* **2006**, 200, 424-426.
- [95] Gascon, J.; Kapteijn, F., "Metal-Organic Framework Membranes-High Potential, Bright Future?" *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, (9), 1530-1532.
- [96] Strathmann, H., "Membrane separation processes: Current relevance and future opportunities" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 47, (5), 1077-1087.
- [97] Ho, W. S. W.; Sirkar, K. K. *Membrane handbook* Van Nostrand Reinhold: 1992.
- [98] Nunes, S. P.; Peinemann, K. V. *Membrane technology in the chemical industry* Wiley-VCH: 2001.
- [99] Moore, T. T.; Koros, W. J., "Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes" *J. Mol. Struct.* **2005**, 739, (1-3), 87-98.
- [100] Bernardo, P.; Drioli, E.; Golemme, G., "Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art" *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, (10), 4638-4663.
- [101] Ockwig, N. W.; Nenoff, T. M., "Membranes for hydrogen separation" *Chem. Rev.* **2007**, 107, (10), 4078-4110.
- [102] Baker, R. W., "Future directions of membrane gas separation technology" *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, (6), 1393-1411.
- [103] Shao, L.; Low, B. T.; Chung, T. S.; Greenberg, A. R., "Polymeric membranes for the hydrogen economy: Contemporary approaches and prospects for the future" *J. Membr. Sci.* **2009**, 327, (1-2), 18-31.
- [104] Kulprathipanja, S., Mixed matrix membrane development. In *Advanced Membrane Technology*, Li, N. N.; Drioli, E.; Ho, W. S. W.; Lipscomb, G. G., Eds. New York Acad Sciences: New York, 2003; Vol. 984, pp 361-369.
- [105] Freeman, B. D., "Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes" *Macromolecules* **1999**, 32, (2), 375-380.
- [106] Kim, J. H.; Lee, S. B.; Kim, S. Y., "Incorporation effects of fluorinated side groups into polyimide membranes on their physical and gas permeation properties" *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 77, (12), 2756-2767.
- [107] Wang, L.; Cao, Y. M.; Zhou, M. Q.; Zhou, S. J.; Yuan, Q., "Novel copolyimide membranes for gas separation" *J. Membr. Sci.* **2007**, 305, (1-2), 338-346.

- [108] Wieneke, J. U.; Staudt, C., "Thermal stability of 6FDA-(co-)polyimides containing carboxylic acid groups" *Polym. Degrad. Stab.* **95**, (4), 684-693.
- [109] Dong, G. X.; Li, H. Y.; Chen, V., "Factors affect defect-free Matrimid (R) hollow fiber gas separation performance in natural gas purification" *J. Membr. Sci.* **353**, (1-2), 17-27.
- [110] Robeson, L. M., "Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes" *J. Membr. Sci.* **1991**, **62**, (2), 165-185.
- [111] Spillman, R. W., "Economics of Gas Separation Membranes" *Chem. Eng. Prog.* **1989**, **85**, (1), 41-62.
- [112] Chung, T. S.; Jiang, L. Y.; Li, Y.; Kulprathipanja, S., "Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation" *Prog. Polym. Sci.* **2007**, **32**, (4), 483-507.
- [113] Zimmerman, C. M.; Singh, A.; Koros, W. J., "Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations" *J. Membr. Sci.* **1997**, **137**, (1-2), 145-154.
- [114] Jia, M. D.; Peinemann, K. V.; Behling, R. D., "Molecular-Sieving Effect of the Zeolite-Filled Silicone-Rubber Membranes in Gas Permeation" *J. Membr. Sci.* **1991**, **57**, (2-3), 289-296.
- [115] Gur, T. M., "Permselectivity of Zeolite Filled Polysulfone Gas Separation Membranes" *J. Membr. Sci.* **1994**, **93**, (3), 283-289.
- [116] Pechar, T. W.; Kim, S.; Vaughan, B.; Marand, E.; Tsapatsis, M.; Jeong, H. K.; Cornelius, C. J., "Fabrication and characterization of polyimide-zeolite L mixed matrix membranes for gas separations" *J. Membr. Sci.* **2006**, **277**, (1-2), 195-202.
- [117] Zornoza, B.; Irusta, S.; Tellez, C.; Coronas, J., "Mesoporous Silica Sphere-Polysulfone Mixed Matrix Membranes for Gas Separation" *Langmuir* **2009**, **25**, (10), 5903-5909.
- [118] Clarizia, G.; Algieri, C.; Regina, A.; Drioli, E., "Zeolite-based composite PEEK-WC membranes: Gas transport and surface properties" *Microporous Mesoporous Mat.* **2008**, **115**, (1-2), 67-74.
- [119] Sen, D.; Kalipcilar, H.; Yilmaz, L., "Development of polycarbonate based zeolite 4A filled mixed matrix gas separation membranes" *J. Membr. Sci.* **2007**, **303**, (1-2), 194-203.
- [120] Qiao, X. Y.; Chung, T. S.; Rajagopalan, R., "Zeolite filled P84 co-polyimide membranes for dehydration of isopropanol through pervaporation process" *Chemical Engineering Science* **2006**, **61**, (20), 6816-6825.
- [121] Hu, C. C.; Liu, T. C.; Lee, K. R.; Ruaan, R. C.; Lai, J. Y., "Zeolite-filled PMMA composite membranes: influence of coupling agent addition on gas separation properties" *Desalination* **2006**, **193**, (1-3), 14-24.

- [122] Li, D.; Zhu, H. Y.; Ratinac, K. R.; Ringer, S. P.; Wang, H. T., "Synthesis and characterization of sodalite-polyimide nanocomposite membranes" *Microporous Mesoporous Mat.* **2009**, 126, (1-2), 14-19.
- [123] Johnson, J. R.; Koros, W. J., "Utilization of nanoplatelets in organic-inorganic hybrid separation materials: Separation advantages and formation challenges" *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2009**, 40, (3), 268-275.
- [124] Guseva, O.; Gusev, A. A., "Finite element assessment of the potential of platelet-filled polymers for membrane gas separations" *J. Membr. Sci.* **2008**, 325, (1), 125-129.
- [125] Husain, S.; Koros, W. J., "Mixed matrix hollow fiber membranes made with modified HSSZ-13 zeolite in polyetherimide polymer matrix for gas separation" *J. Membr. Sci.* **2007**, 288, (1-2), 195-207.
- [126] Ismail, A. F.; Rahman, W. R.; Aziz, F., Development of Polysulfone (PSF)-Carbon Molecular Sieve (CMS) Mixed Matrix Membrane (MMM) For O₂/N₂ Gas Separation. In *Nanoscience and Nanotechnology*, Rusop, M.; Soga, T., Eds. Amer Inst Physics: Melville, 2009; Vol. 1136, pp 201-206.
- [127] Rafizah, W. A. W.; Ismail, A. F., "Effect of carbon molecular sieve sizing with poly(vinyl pyrrolidone) K-15 on carbon molecular sieve-polysulfone mixed matrix membrane" *J. Membr. Sci.* **2008**, 307, (1), 53-61.
- [128] Khan, A. L.; Cano-Odena, A.; Gutierrez, B.; Minguillon, C.; Vankelecom, I. F. J., "Hydrogen separation and purification using polysulfone acrylate-zeolite mixed matrix membranes" *J. Membr. Sci.* 350, (1-2), 340-346.
- [129] Kim, S.; Chen, L.; Johnson, J. K.; Marand, E., "Polysulfone and functionalized carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation: Theory and experiment" *J. Membr. Sci.* **2007**, 294, (1-2), 147-158.
- [130] Ahn, J.; Chung, W.-J.; Pinnau, I.; Guiver, M. D., "Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation" *J. Membr. Sci.* **2008**, 314, (1-2), 123-133.
- [131] Jiang, L. Y.; Chung, T. S.; Kulprathipanja, S., "Fabrication of mixed matrix hollow fibers with intimate polymer-zeolite interface for gas separation" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 52, (8), 2898-2908.
- [132] Zhang, Y.; Balkus Jr, K. J.; Musselman, I. H.; Ferraris, J. P., "Mixed-matrix membranes composed of Matrimid® and mesoporous ZSM-5 nanoparticles" *J. Membr. Sci.* **2008**, 325, (1), 28-39.
- [133] Vaughan, B. R.; Marand, E., "Transport properties of polymer-aluminophosphate nano-composites prepared by simple mixing" *J. Membr. Sci.* **2008**, 310, (1-2), 197-207.

- [134] Staudt-Bickel, C.; Koros, W. J., "Improvement of CO₂/CH₄ separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking" *J. Membr. Sci.* **1999**, 155, (1), 145-154.
- [135] Katarzynski, D.; Staudt-Bickel, C., "Separation of multi component aromatic/aliphatic mixtures by pervaporation with copolyimide membranes" *Desalination* **2006**, 189, (1-3), 81-86.
- [136] Vu, D. Q.; Koros, W. J.; Miller, S. J., "Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves - II. Modeling permeation behavior" *J. Membr. Sci.* **2003**, 211, (2), 335-348.
- [137] Xiao, S.; Huang, R. Y. M.; Feng, X. S., "Synthetic 6FDA-ODA copolyimide membranes for gas separation and pervaporation: Functional groups and separation properties" *Polymer* **2007**, 48, (18), 5355-5368.
- [138] Wang, L. N.; Cao, Y. M.; Zhou, M. Q.; Ding, X. L.; Liu, Q. H.; Yuan, Q., "The gas permeation properties of 6FDA-2, 4, 6-trimethyl-1, 3-phenylenediamine (TMPDA)/1, 3-phenylenediamine (mPDA) copolyimides" *Polymer Bulletin* **2008**, 60, (1), 137-147.
- [139] Pretsch, E. T.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W., "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscopios" *Editorial Alhambra* **1989**, 307.
- [140] Mrsevic, M. Nanopartikel-Komposite aus Titandioxid-Nanopartikeln und schwefelhaltigen Polyimiden für optische Anwendungen. Heinrich-Heine Universität, Düsseldorf, 2009.
- [141] Molnár, G.; Botvay, A.; Pöppel, L.; Torkos, K.; Borossay, J.; Máthé, Á.; Török, T., "Thermal degradation of chemically modified polysulfones" *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, 89, (3), 410-417.
- [142] Vu, D. Q.; Koros, W. J.; Miller, S. J., "Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves - I. Preparation and experimental results" *J. Membr. Sci.* **2003**, 211, (2), 311-334.
- [143] Vankelecom, I. F. J.; Merckx, E.; Luts, M.; Uytterhoeven, J. B., "Incorporation of Zeolites in Polyimide Membranes" *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, (35), 13187-13192.
- [144] Reid, B. D.; Ruiz-Trevino, A.; Musselman, I. H.; Balkus, K. J.; Ferraris, J. P., "Gas permeability properties of polysulfone membranes containing the mesoporous molecular sieve MCM-41" *Chem. Mat.* **2001**, 13, (7), 2366-2373.
- [145] Pihlajamaki, A.; Vaisanen, P.; Nystrom, M. In *Characterization of clean and fouled polymeric ultrafiltration membranes by Fourier transform IR spectroscopy-attenuated total reflection*, Workshop on Colloid Science in Membrane Engineering, Toulouse, France, May 13-15, 1996; Toulouse, France, 1996; pp 323-333.

- [146] Saberi, R.; Nilchi, A.; Garmarodi, S. R.; Zarghami, R., "Adsorption characteristic of Cs-137 from aqueous solution using PAN-based sodium titanosilicate composite" *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **284**, (2), 461-469.
- [147] Kuroda, S.; Mita, I., "Degradation of Aromatic Polymers .2. the Crosslinking During Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of a Polyimide" *European Polymer Journal* **1989**, 25, (6), 611-620.
- [148] Bos, A.; Punt, I. G. M.; Wessling, M.; Strathmann, H., "Plasticization-resistant glassy polyimide membranes for CO₂/CO₄ separations" *Sep. Purification Technol.* **1998**, 14, (1-3), 27-39.
- [149] Xiao, Y. C.; Dai, Y.; Chung, T. S.; Guiver, M. D., "Effects of brominating matrimid polyimide on the physical and gas transport properties of derived carbon membranes" *Macromolecules* **2005**, 38, (24), 10042-10049.
- [150] Mohr, J. M.; Paul, D. R.; Pinnau, I.; Koros, W. J., "Surface Fluorination of Polysulfone Asymmetric Membranes and Films" *J. Membr. Sci.* **1991**, 56, (1), 77-98.
- [151] McHattie, J. S.; Koros, W. J.; Paul, D. R., "Gas-Transport Properties of Polysulfones .1. Role of Symmetry of Methyl-Group Placement on Bisphenol Rings" *Polymer* **1991**, 32, (5), 840-850.
- [152] Kim, S.; Marand, E., "High permeability nano-composite membranes based on mesoporous MCM-41 nanoparticles in a polysulfone matrix" *Microporous Mesoporous Mat.* **2008**, 114, (1-3), 129-136.
- [153] Hosseini, S. S.; Teoh, M. M.; Chung, T. S., "Hydrogen separation and purification in membranes of miscible polymer blends with interpenetration networks" *Polymer* **2008**, 49, (6), 1594-1603.
- [154] Shao, L.; Liu, L.; Cheng, S. X.; Huang, Y. D.; Ma, J., "Comparison of diamino cross-linking in different polyimide solutions and membranes by precipitation observation and gas transport" *J. Membr. Sci.* **2008**, 312, (1-2), 174-185.
- [155] Gorgojo, P.; Uriel, S.; Téllez, C.; Coronas, J., "Development of mixed matrix membranes based on zeolite Nu-6(2) for gas separation" *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 115, (1-2), 85-92.
- [156] Tanaka, K.; Okano, M.; Toshino, H.; Kita, H.; Okamoto, K. I., "Effect of Methyl Substituents on Permeability and Permselectivity of Gases in Polyimides Prepared from Methyl-Substituted Phenylenediamines" *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **1992**, 30, (8), 907-914.

[157] Lee, J. H.; Thio, B. J. R.; Bae, T. H.; Meredith, J. C., "Role of Lewis Basicity and van der Waals Forces in Adhesion of Silica MFI Zeolites (010) with Polyimides" *Langmuir* **2009**, 25, (16), 9101-9107.