



Universidad
Zaragoza

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

PROYECTO FIN DE CARRERA
INGENIERÍA QUÍMICA

**MEMBRANAS HÍBRIDAS
DE ESFERAS DE SÍLICE
FUNCIONALIZADAS Y POLÍMERO
PARA LA SEPARACIÓN DE CO₂**

Realizado por

M^a Jesús Nieto Monge

Directores: Beatriz Zornoza Encabo

Ponente: Joaquín Coronas Ceresuela

Convocatoria: Septiembre 2011

Anexos

ANEXO I. MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MEMBRANAS PARA SEPARACIÓN DE GASES.

Los procesos de separación con membranas se han estudiado como una alternativa interesante puesto que es un método más económico que los procesos tradicionales que se utilizan actualmente en separación.

Hay varios tipos de membranas y pueden ser selectivas a una mezcla de gases por diferentes tipos de difusión del gas a través de ellas (Soto, 2010).

I.1. Membranas de adsorción-difusión

La separación en estas membranas se caracteriza porque en primer lugar se adsorben las moléculas de gas en la membrana en el lado del retenido, y se difunden a lo largo de ella hasta desorberse en el permeado.

Este tipo de membranas a su vez puede dividirse en más grupos: poliméricas de disolución-difusión, tamizado molecular, flujo de superficie selectivo y membranas mixtas. Los dos primeros mecanismos de transporte tienden a favorecer la difusión del componente más pequeño de la mezcla. Por el contrario, el último mecanismo permite retener la molécula de menor tamaño y el permeado de la molécula de mayor tamaño.

I.1.1. Membranas poliméricas de disolución difusión.

En las membranas que están formadas con polímeros termorrígidos, y que tienen gran aplicación industrial debido a su economía, el transporte se produce cuando se crea un hueco de transición, que se forman y se desvanecen a lo largo del polímero por los movimientos de las cadenas de polímeros inducidos térmicamente, de tamaño suficiente para acomodar la molécula penetrante y permitir la difusión de la misma.

Aunque presentan poca estabilidad a elevadas temperaturas, elevadas presiones y presencia de componentes altamente adsorbibles, son membranas fáciles de preparar y gracias a que están formadas por polímeros pueden formar fibras extremadamente finas (de tamaño menor a $0,1 \mu\text{m}$) que puedan entrecruzarse y formar huecos muy pequeños, donde se produzca la separación.

I.1.2. Tamizado molecular.

Los tamices moleculares se basan en las diferencias de tamaño molecular para conseguir la separación. Estas membranas son microporosas, con poros suficientemente pequeños para permitir el paso de unas moléculas e impedir el de otras.

Son membranas rígidas y de material inorgánico por lo tanto, muy estables a condiciones adversas (alta temperatura, presión,...) y tienen espesores similares a los de las membranas poliméricas (0,1 μm). Además, son muy atractivas a pequeña escala porque tienen un rendimiento muy alto, pero son difíciles de procesar, frágiles y caras de fabricar, por lo que todavía no han logrado su aplicación industrial.

I.1.3. Flujo de Superficie Selectiva.

Son membranas nanoporosas que adsorben selectivamente moléculas en la superficie del poro, que provocan obstáculos entre los huecos de los poros y dificultan el transporte de las especies que no han sido adsorbidas, y finalmente difunden a su través las moléculas de mayor tamaño.

Este tipo de membranas tienen buenas propiedades de transporte, y a escala de laboratorio se han probado para el enriquecimiento de hidrógeno.

I.2. Membranas de adsorción compleja-difusión

Son similares a las de adsorción simple-difusión, pero en ellas se producen fenómenos adicionales por lo que se clasifican en membranas de transporte facilitado y basadas en paladio.

I.2.1. Membranas de transporte facilitado.

En estas membranas el mecanismo de transporte sólo se produce para el gas que sufre una reacción reversible de acomplejación, además de la penetración simple y posterior difusión, es decir, la molécula permeable se disuelve en la membrana o puede reaccionar con un agente acomplejante. En ambos casos la molécula difunde por diferencia de gradiente que fuerza la permeación entre los dos lados de la membrana, haciéndolo en forma de complejo en el segundo caso.

Estas membranas, que están formadas por una película de líquido inmovilizada y sobre ella un polímero hinchado o sólido, que contiene los grupos funcionales, se caracterizan por ser altamente selectivas y conseguir altas permeabilidades con gradientes de concentración pequeños, en cambio, son poco estables, por lo que es difícil usarlas a gran escala.

I.2.2. Membranas de paladio.

Las membranas de paladio son altamente selectivas al hidrógeno lo que implica la adsorción de hidrógeno sobre la superficie formando un hidruro de paladio mediante enlaces parcialmente covalentes, que permiten la transición del átomo de hidrógeno de la superficie al interior del metal y su posterior difusión a través de la membrana.

Las aleaciones de paladio son mejores puesto que son menos frágiles que el paladio puro después de ser sometido a repetidos ciclos de adsorción-desorción de hidrógeno. Aunque en general, este tipo de membranas presentan buena resistencia térmica pero no son económicas a gran escala.

Se suelen utilizar en reactores de membrana, ya que en ellas se pueden combinar algunas reacciones que conducen a la generación de hidrógeno, junto con la separación del mismo.

I.3. Membranas conductoras de iones

Estas membranas están fabricadas con materiales conductores de iones, entre las que cabe destacar las de óxidos sólidos y las de intercambio de protones.

I.3.1. Membranas de óxidos sólidos.

En este caso, los óxidos sólidos son permeables a los iones de oxígeno pudiéndose obtener óxidos conductores iónicas y electrónicas (MIEC), o solo iónicos. Los primeros conducen el oxígeno y electrones, y se suelen utilizar en procesos no electroquímicos donde se requiere oxígeno. Sin embargo, los óxidos sólidos iónicos sólo pueden conducir los iones de oxígeno.

Por otro lado, los iones de oxígeno creados en una reacción electroquímica de reducción en la superficie migran a través de vacantes de oxígeno de la parte superior de las membranas y pasan a formar moléculas de oxígeno mediante una reacción de oxidación en la superficie.

Estas membranas se caracterizan por tener una selectividad elevada y pueden trabajar a altas temperaturas (700 °C). Sin embargo, provocan problemas de sellado y fractura al trabajar a altas temperaturas que hacen que no puedan aplicarse a gran escala.

I.3.2. Membranas de intercambio iónico.

Las membranas de intercambio de protones, poliméricas o inorgánicas, se caracterizan porque conducen protones pero no electrones, lo que les permite ser utilizadas como fuente de energía.

ANEXO II: MATERIALES UTILIZADOS

II.1. Polímeros para la preparación de membranas.

Para la preparación de las membranas híbridas se utilizaron como polímeros comerciales la polisulfona Udel® 3500-P, suministrada por Solvay Advances Polymers, y la poliimida Matrimid® 5218, suministrada por Huntsman Advanced Materials. (figura A2.1). Estos polímeros tienen una temperatura de transición vítrea de 190°C y 313°C respectivamente.

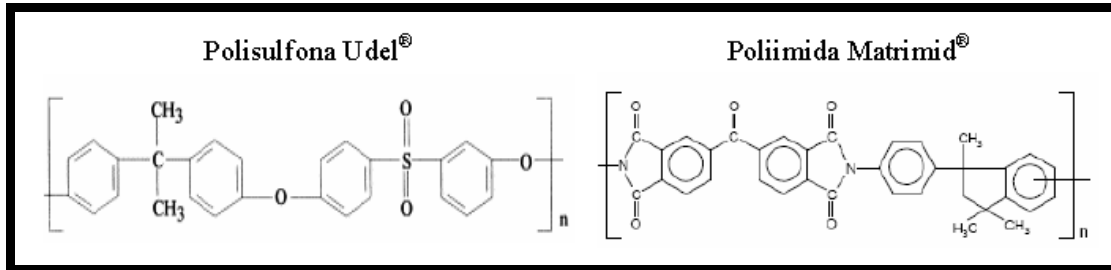


Figura A2. 1. Estructura de los polímeros comerciales utilizados para la permeación de membranas mixtas.

Ambos polímeros son solubles en disolventes apolares como el cloroformo o diclorometano, entre otros, y presentan buenas propiedades mecánicas y térmicas.

II.2. APTES.

El 3-aminopropiltrietoxilano se utiliza porque aporta el grupo amino (NH₂) que se necesita para la modificación de las esferas de sílice de MCM-41. Además, se caracteriza por ser soluble a temperatura ambiente y tener una estructura como la que se muestra en la Figura A2.2.

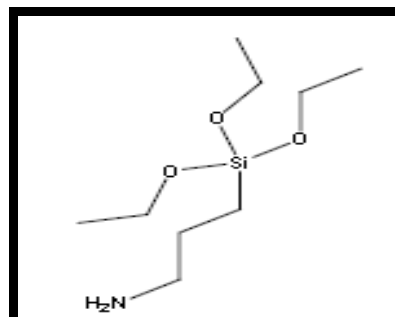


Figura A2. 2. Estructura del APTES.

Se trata de un material suministrado por Sigma Aldrich. Es líquido a temperatura ambiente presenta un punto de fusión de 223°C.

ANEXO III: EXPERIMENTOS REALIZADOS

Cuando se empezó este proyecto y se planteó la modificación de esferas de sílice mesoporosa con grupos básicos, se plantearon doce experimentos (Tabla A3.1) que permitían adsorber fundamentalmente CO₂, basados en el experimento E6 (Manzano y cols. 2009, Suzuki y cols. 2008, Wang y cols. 2009, Kwon y cols. 2008).

En estos experimentos se ha variado la cantidad de APTES a añadir (5%,10%,20% en peso), el tiempo de reacción y extracción química y la cantidad de disolvente. Todos estos experimentos se llevaron a cabo con el método descrito en el apartado 2.2.1. proyecto para una cantidad fija de sílice mesoporosa ordenada MCM-41 de 0,3g.

Tabla A3.1. Experimentos propuestos inicialmente.

Experimentos	Atmósfera	g APTES	mL Tolueno	t. reacción (h)	t. extracción química (h)
E1	Aire	0.33	10	8	15
E2	Aire	0.33	5	8	15
E3	Aire	0.33	2.5	8	15
E4	Aire	0.13	10	8	15
E5	Aire	0.13	5	8	15
E6	Aire	0.13	2.5	8	15
E7	Aire	0.07	10	8	15
E8	Aire	0.07	5	8	15
E9	Aire	0.07	2.5	8	15
E10	Aire	0.13	2.5	2	3
E11	Aire	0.33	2.5	2	3
E12	Aire	0.07	2.5	2	3

En primer lugar, para estudiar la estructura del material modificado, se observó la superficie con el microscopio electrónico de barrido. También se analizó por termogravimetría la pérdida de peso con la temperatura con objeto de observar la influencia del disolvente, tolueno en la reacción y la cantidad de APTES. Por otro lado, se obtuvieron los espectros de infrarrojo para todas estas especies.

En las imágenes SEM de la Figura A.3.9., se puede observar que los experimentos realizados con menor tiempo de reacción (de E10 a E12), las esferas mesoporosas no se ven muy modificadas. Además, como también se redujo en estos experimentos el tiempo de extracción química, se pueden observar aglomerados por no ser suficiente el lavado.

Así mismo, se puede apreciar que al disminuir la cantidad de APTES añadido, se puede observar que las esferas están menos modificadas y si se añade mayor cantidad de APTES, empiezan a aparecer pequeños aglomerados. En este sentido, para comprobar que

realmente es porque se vierte una cantidad en exceso de este compuesto, posteriormente se realizará un experimento con en doble de esta cantidad (0.66 g de APTES).

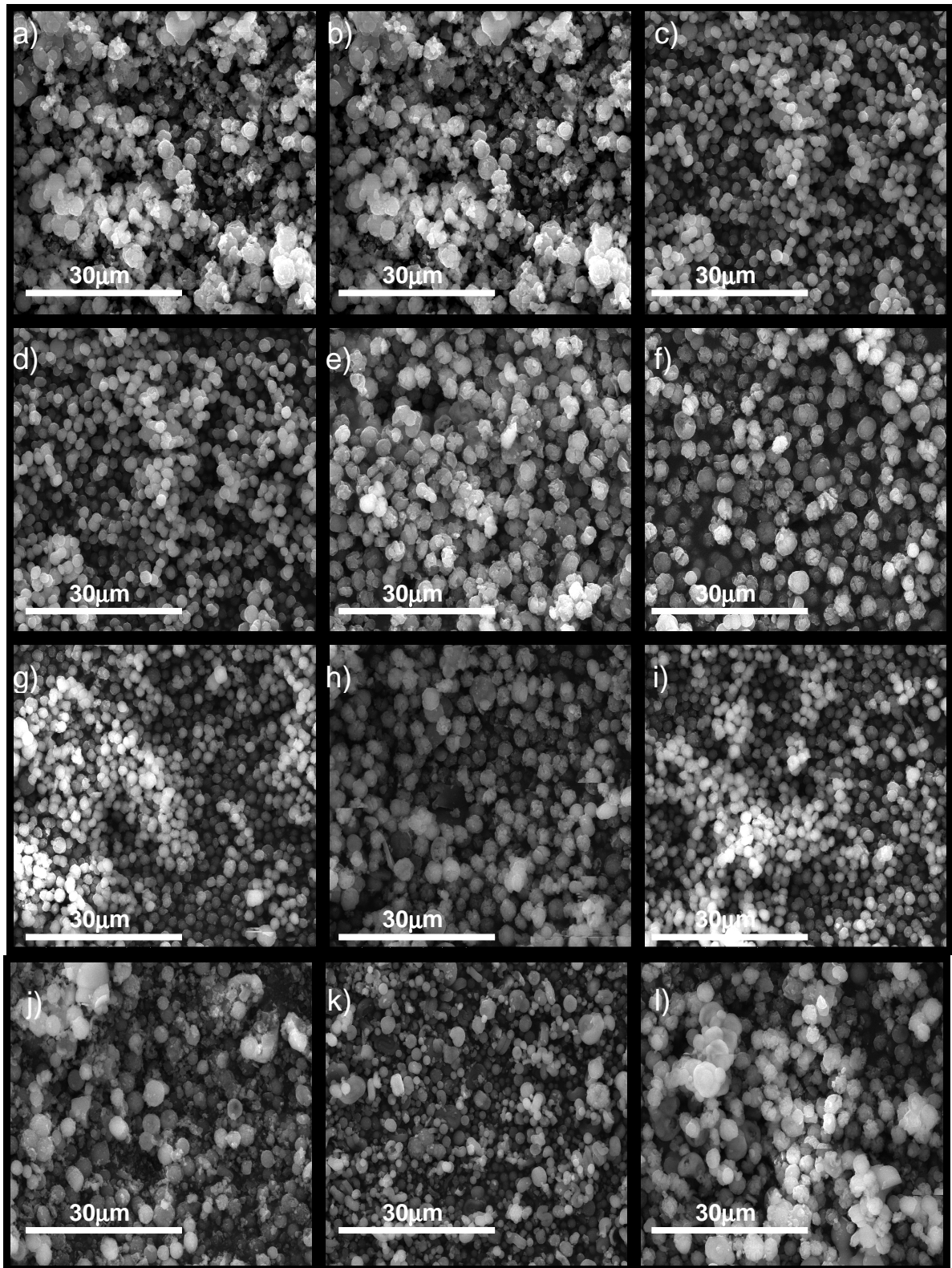


Figura A3.1. Imágenes SEM para los experimentos propuestos inicialmente: a,b,c para un 20 % de APTES; d,e,f para un 10 % de APTES; g,h,i, para un 5% de APTES; j,k,l para experimentos con menor tiempo de reacción.

En cuanto a la estabilidad térmica del material, se puede vislumbrar en las Figuras A3.2, A3.3 y A3.4, que los experimentos realizados con mayor cantidad de tolueno (E1, E3 y E7), tienen mayor pérdida de peso, una media del 25%. La primera pérdida de peso corresponde a la humedad de la muestra y el tolueno, y la segunda bajada entorno a los 200°C pertenece al APTES.

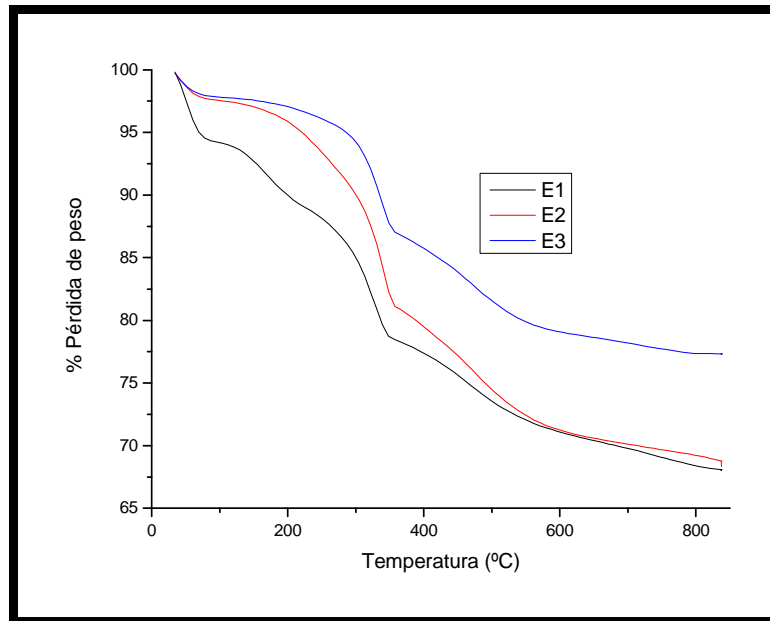


Figura A3.2. Pérdida de peso con la temperatura de los experimentos propuestos inicialmente (E1-E3).

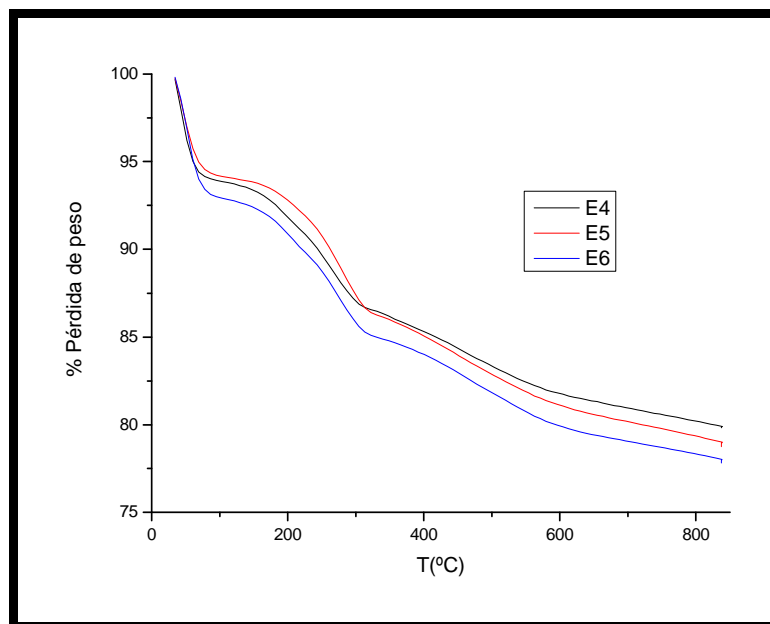


Figura A3.3. Pérdida de peso con la temperatura de los experimentos propuestos inicialmente (E4-E6).

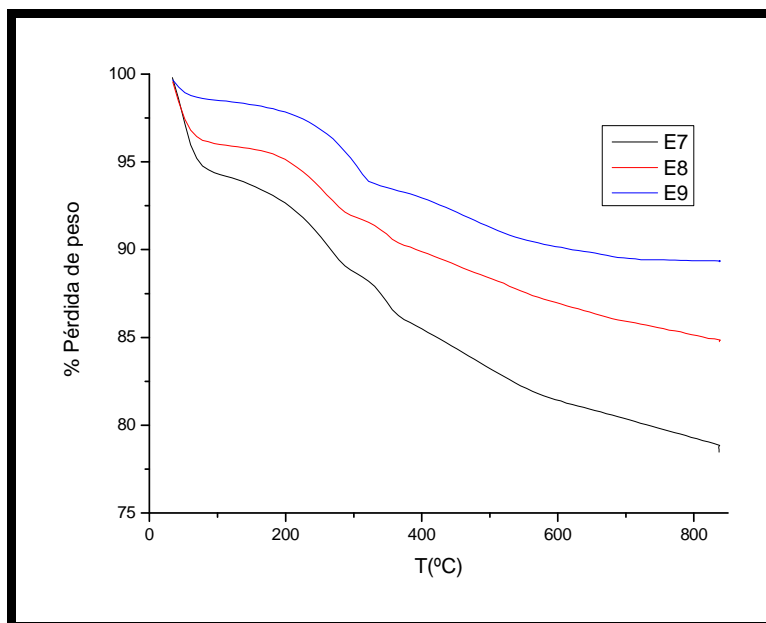


Figura A3.4. Pérdida de peso con la temperatura de los experimentos propuestos inicialmente (E7-E9).

En la Figura A3.5, se estudia el tiempo de reacción y se puede comprobar que cuando el tiempo de reacción es menor, excepto en el caso se añade menor cantidad de APTES, y por tanto el material se asemeja más a las esferas sin modificar, la pérdida de peso del material es similar a los experimentos realizados con mayor tiempo de reacción.

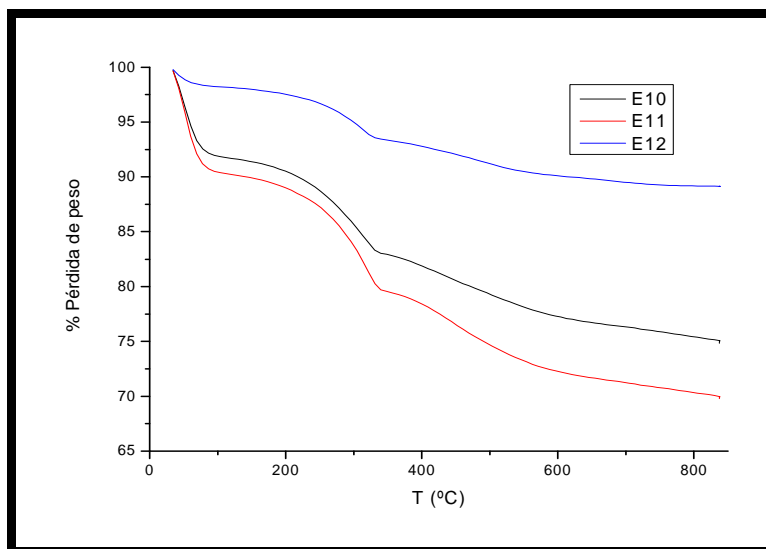


Figura A3.5. Pérdida de peso con la temperatura de los experimentos propuestos inicialmente (E10-E11).

Por otro lado, en los espectrógrafos que muestran las Figuras A3.6., A3.7 y A3.8 corroboran que el material mesoporoso inicial (MCM-41) se ha modificado. Además, como aparece un aumento en el pico de los grupos OH⁻, sobre todo en el primer experimento y este grupo

(E1,E2 y E3), por lo que se decidió hacer réplicas de este experimento con atmósfera de N₂ y con atmósfera de Argón.

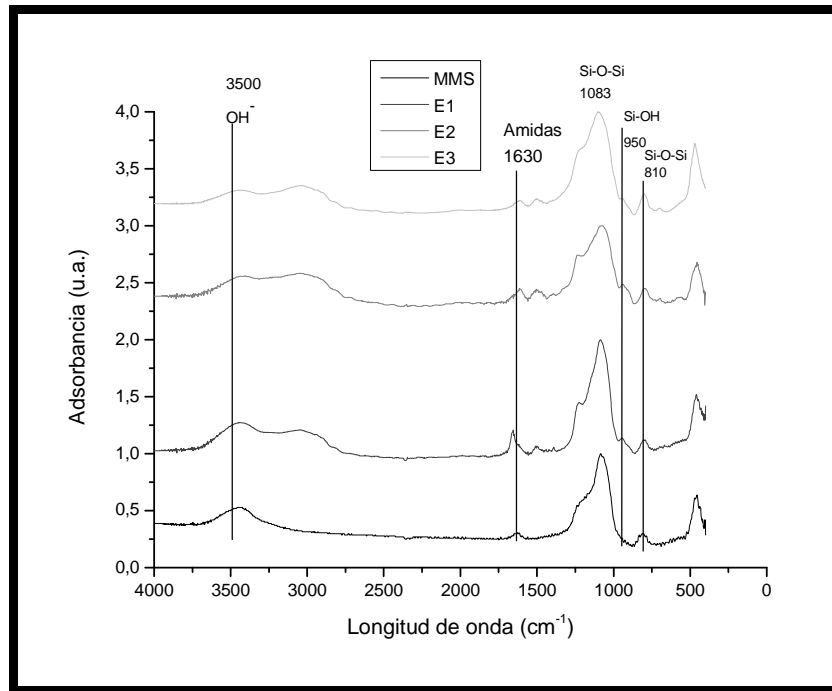


Figura A3.6. Experimentos propuestos inicialmente prouestos (E1-E3) respecto al material sin modificar.

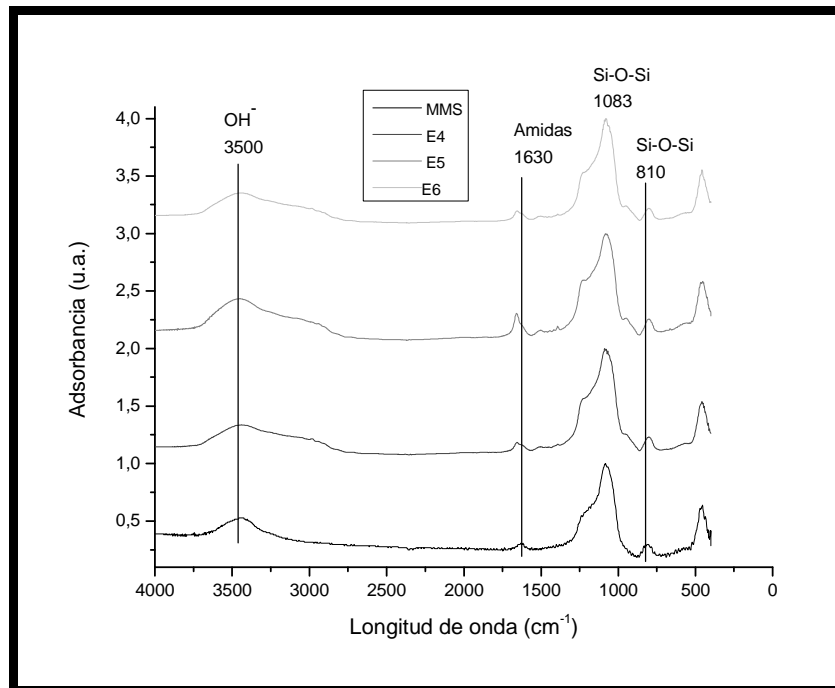


Figura A.7. Experimentos propuestos inicialmente prouestos (E4-E6) respecto al material sin modificar.

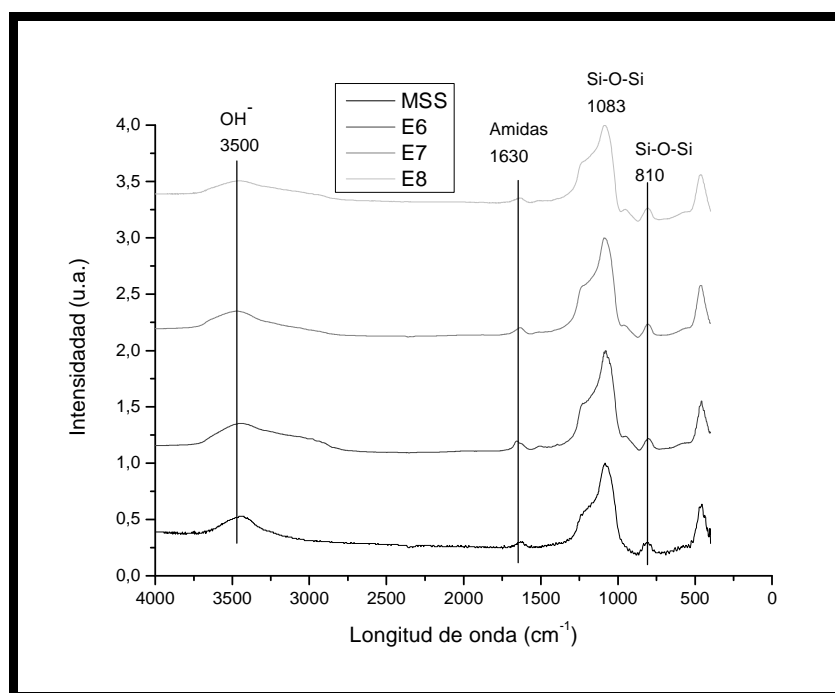


Figura A3.8. Experimentos propuestos inicialmente prouestos (E7-E9) respecto al material sin modificar.

Para atmósfera de Argón, se realizaron tres experimentos diferentes del E14 al E16. Tal y como se puede comprobar en la Tabla A3.2, dos de ellos son una réplica exacta al experimento E1, uno de ellos (E15) utiliza tolueno previamente deshidratado con tamiz molecular del cuatro para asegurar que no contenía ninguna traza de agua. El otro experimento (E16) se realizó con un gran exceso de tolueno.

Tabla A3.2. Experimentos con diferentes atmósferas inertes.

Experimento	Atmósfera	g APDES	mL Tolueno	t. reacción (h)	t. extracción química (h)
E13	Nitrógeno	0,33	10	8	15
E14	Argón	0,33	10	8	15
E15	Argón	0,33	10	8	15
E16	Argón	0,33	100	8	15

Las imágenes SEM de los experimentos E15 y E16, Figura A3.9, muestran que las esferas MMS, se han modificado y la disolución con una cantidad excesiva de tolueno, no a influido aparentemente en la estructura, por lo que no es necesario utilizar tanto disolvente para alcanzar los mismos resultados.

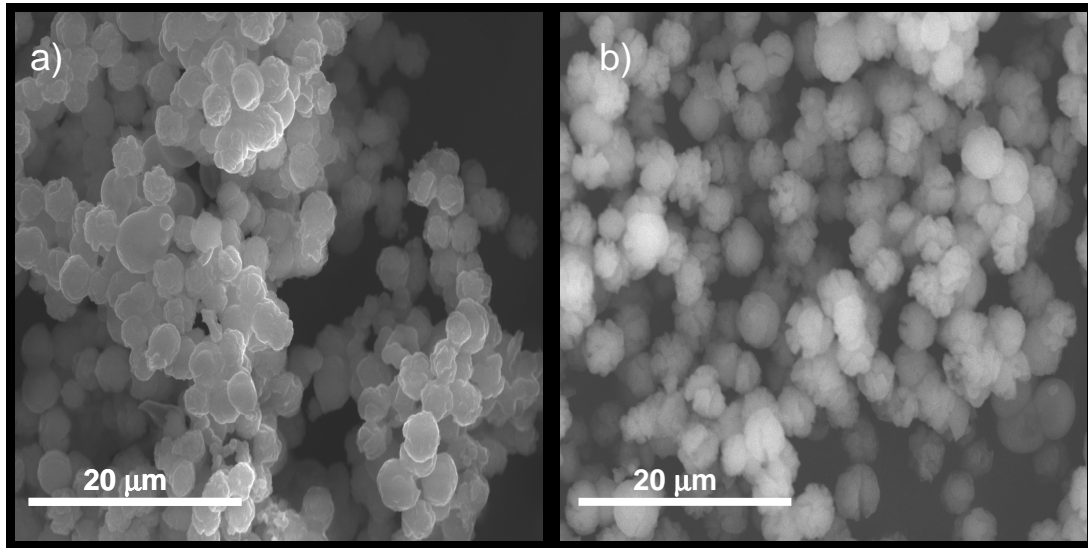


Figura A3.9. Imágenes SEM para esferas de MSS modificadas con atmósfera de Ar.
a) imágenes del E15. b) imágenes de E16.

En las gráficas TGA que se muestran en las Figuras A3.10 y A3.11 de estos experimentos muestran que al analizar el experimento E1 cambiando de atmósfera no se produce una pérdida de peso global superior que en el experimento realizado con aire, pero si se puede comprobar que hay una mayor bajada, entorno a los 200°C, debida a la pérdida del elemento modificador, el APTES.

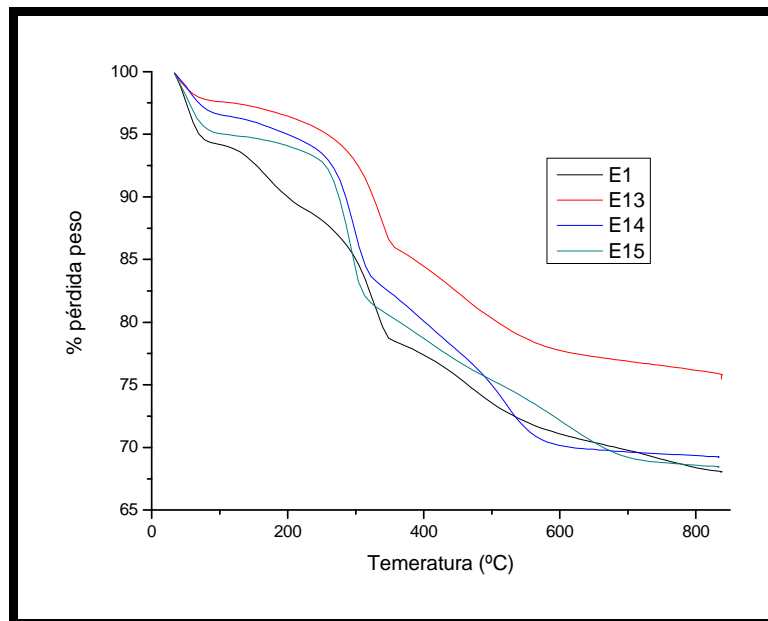


Figura A3.10. Pérdida de peso con la temperatura de los experimentos iguales a E1 con diferentes atmósferas de reacción.

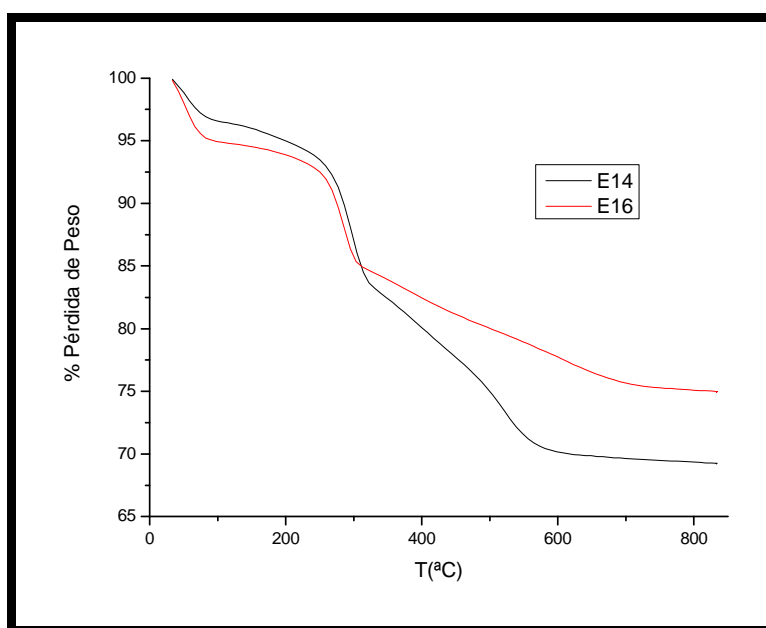


Figura A3.11. Pérdida de peso con la temperatura de los experimentos iguales a E1 con diferentes atmósferas de reacción.

En cuanto a la influencia de la cantidad de tolueno en la reacción, al utilizar una cantidad mayor se puede observar que tiene una influencia negativa en la pérdida de peso.

Por otro lado se realizó un experimento igual que el E1 pero añadiendo en vez de 0,33g de APTES, 0,66g. Este experimento que se muestra en la Tabla A3.3, E17, sirvió para comprobar la influencia de la cantidad de APTES, de forma más evidente, puesto que la cantidad aportada era muy superior a la estudiada inicialmente.

Tabla A3.3. Experimento con doble cantidad de APTES.

Experimento	Atmósfera	g APTES	mL Tolueno	t. reacción (h)	t. extracción química (h)
E17	Aire	0,66	10	8	15

En los estudios realizados a este experimento se puede destacar, tal y cómo muestra la imagen de SEM de la Figura A3.12, que al añadir mayor exceso de APTES las esferas se aglomeran.

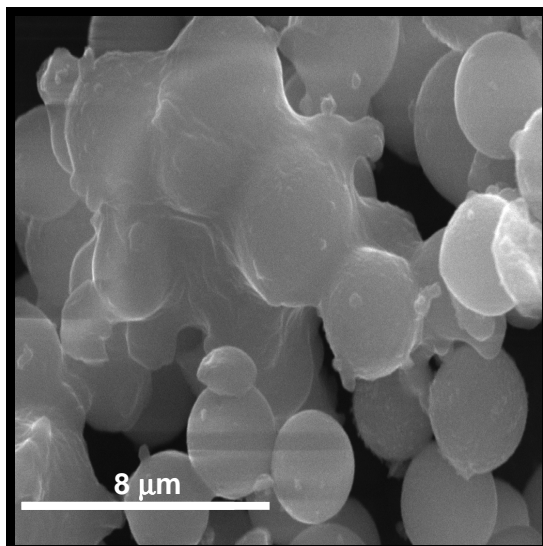


Figura A3.12. Imagen SEM E17.

En cuanto al estudio térmico que se presenta en la Figura A3.13, se evidencia que la pérdida de peso global es la misma, con la diferencia de que entorno a 200 °C se ve una pendiente más brusca puesto que hay mayor cantidad de APTES.

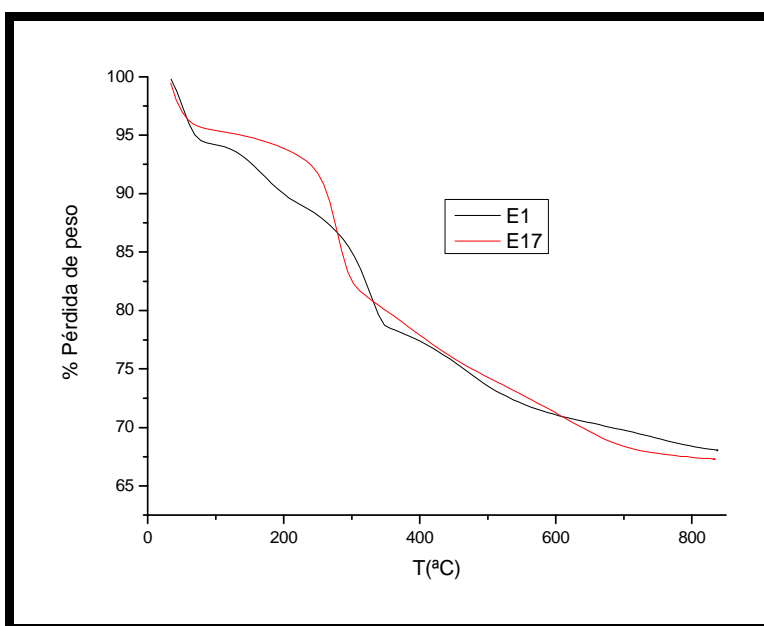


Figura A3.13. Termograma de los experimentos E1 y E17.

Finalmente, a todos estos experimentos se les han realizado pruebas de adsorción de N_2 y CO_2 , obteniendo los siguientes resultados que se muestran en la Tabla A3.4 sobre la superficie específica BET. En general, los mejores resultados para las mismas condiciones de reacción, variando únicamente la cantidad de APTES añadida, se obtienen para los

experimentos E5, E6, concretamente para este último se obtienen buenos resultados para ambos gases. También se observa que para los experimentos en los que se ha añadido la menor cantidad de APTES (E7, E8 y E9), los valores de adsorción se acercan más a los de las esferas sin modificar, por lo que tal y como se observa en las imágenes de la Figura A3.1. esta cantidad no modifica en exceso las esferas.

Tabla A3.4. Áreas de adsorción de gases para los experimentos sintetizados por el método 2.2.1.

Muestra	Area N ² (m ₂ /g)
MSS	1210
E1	41
E2	33
E3	26
E4	62
E5	923
E6	633
E7	467
E8	697
E9	488
E10	421
E11	162
E12	96
E14	22
E15	15
E16	36

Tras realizar estos experimentos, se pensó en aplicar el método de síntesis 2.2.2 del apartado experimental de este proyecto (Oh y cols.2008), tal y como se muestra en la Tabla A3.5.

Tabla A3.5. Experimentos con el método de síntesis 2.2.2.

Experimento	APTES (g)	t. Extracción química (h)
E18	0,33	15
E19	0,07	15
E20	0,13	15

En la Figura A3.14 se muestran las imágenes SEM obtenidas para las diferentes cantidades de APTES, y se aprecia que por éste método las esferas también se han modificado y siguen manteniendo su forma esférica.

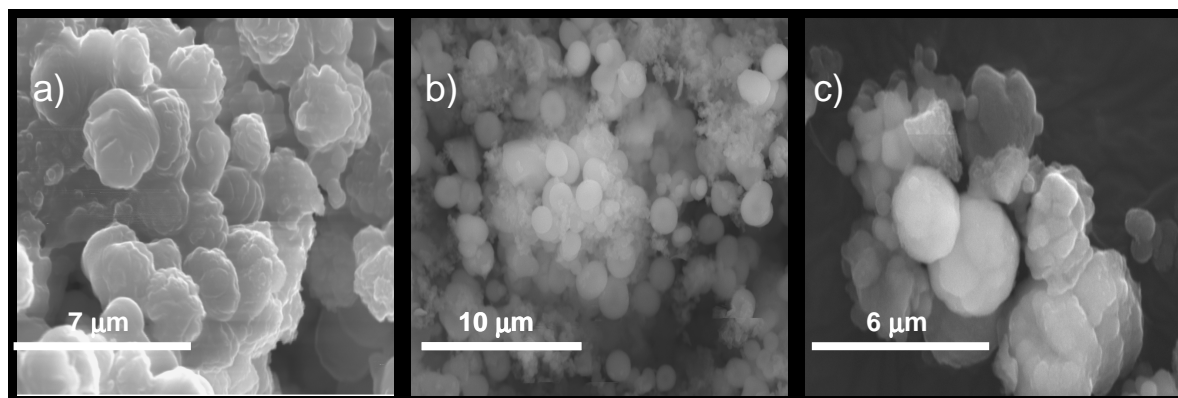


Figura A3.14. Imágenes SEM para esferas de MSS modificadas con el método 2.2.2.a) 0,33g de APTES. b) 0,13 g de APTES. C) 0,07 g APTES.

En cuanto a la adsorción de gases, la Tabla A3.6 refleja las áreas superficiales BET empleando como adsorbato N_2 y CO_2 . En este caso los mejores resultados de adsorción de gases, se obtuvieron cuando se añadió 0,13 g de APTES, por lo que se va a considerar el experimento más representativo de éste método de síntesis.

Tabla A3.6. Áreas de adsorción de gases para los experimentos sintetizados por el método 2.2.2.

Experimento	APTES (g)
MSS	1210
E1	350
E2	438
E3	419

Finalmente, se realizaron XRD a ángulos bajos, para comprobar si el tratamiento superficial a los distintos experimentos conservaba la estructura mesoporosa de MCM-41. Así pues, en la Figura A3.15 se muestra que los experimentos de modificación llevados a cabo con el método descrito en el apartado 2.2.1, en general no se conserva la estructura de MCM-41, excepto el experimento E6 que indica ligeramente el pico relativo a ángulos de 2θ .

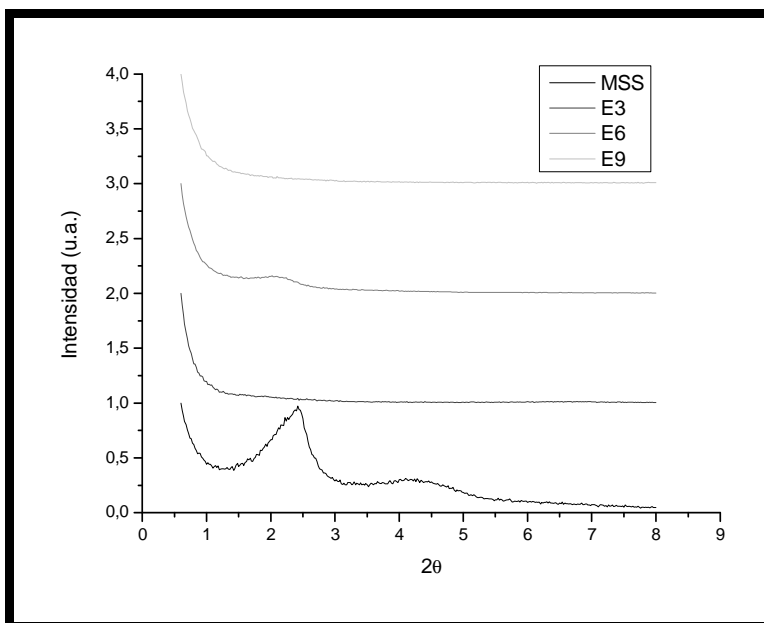


Figura A3.15. XRD para los experimentos E3,E6 y E9.

Además, en la Figura A.3.16 se puede observar que el experimento llevado a cabo en atmósfera de argón, tampoco guarda la estructura de MCM-41.

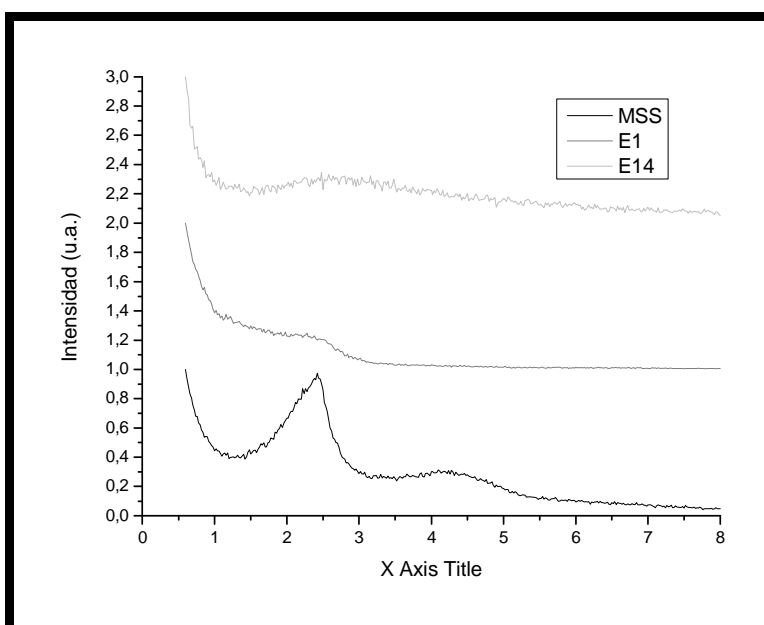


Figura A3.16. XRD para los experimentos E1 y E14.

Por otro lado, tal y como se muestra en la Figura A3.17, en los experimentos modificados por el método del apartado 2.2.2, conservan más la estructura de MCM-41, especialmente el experimento 20.

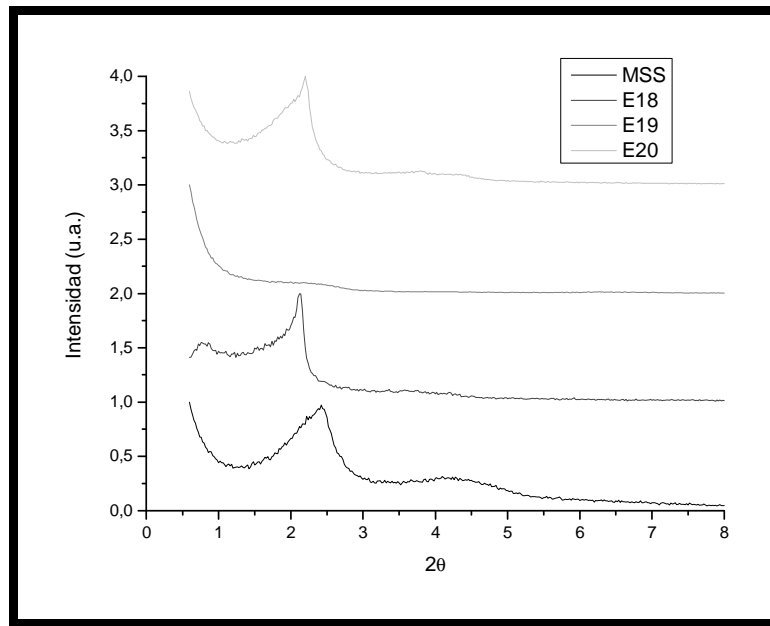


Figura A3.17. XRD para los experimentos modificados por el método descrito en el apartado 2.2.2.

Así pues, con todos los métodos de caracterización que se han realizado, se puede llegar a la conclusión que los experimentos más representativos de cada método son el E6 y el E20, en los que se había modificado las esferas de sílice con un 10 % de APTES (0,13g). Por este motivo son los dos experimentos que se desarrollan de forma más extensa en el apartado 3 de discusión de resultados de este proyecto.

ANEXO IV. MEMBRANAS ESTUDIADAS

Para el estudio de la permeación de membranas a partir de los sólidos sintetizados en este proyecto (ver apartado 2.2.1 y 2.2.2), se han elaborado una serie de membranas las cuales se presentan en la Tabla A4.1. Como se puede observar en dicha tabla las membranas se han obtenido por los métodos explicados en el apartado 2.3.

En ella aparece desagregado el número de experimento utilizado como material inorgánica, el polímero (polisulfona Udel® o poliimida Matrimid®), disolvente, cloroformo, diclorometano (DCM), tetrahidrofurano (THF) y N,N metilpirrolidona (NMP); y el espesor de membrana. También se especifica el método utilizado para obtenerlas.

Todas las membranas se han fabricado con un 8% de carga en la matriz polimérica.

Tabla A4.1. Membranas elaboradas para la separación de gases.

Membrana	Experimento	Polímero	Disolvente	Espesor (μm)
M1	E1	Udel	cloroformo	0,096
M2	E13	Udel	cloroformo	0,085
M3	E14	Udel	cloroformo	0,088
M4	E16	Udel	cloroformo	0,078
M5	esferas	Udel	cloroformo	0,084
M6	sólo polímero	Udel	cloroformo	0,105
M7	E17	Udel	cloroformo	0,088
M8	0,06esferas-Aptes insitu en prep de membrana	Udel	cloroformo	0,094
M9	E15	Udel	cloroformo	0,098
M10	esferas cubierta completamente	Udel	cloroformo	0,081
M11	esferas(embudo)	Udel	cloroformo	0,093
M12	esferas tratamiento de memb a 150 °C	Udel	cloroformo	0,066
M13	esferas tratamiento de memb a 180 °C	Udel	cloroformo	0,076
M14	esferas	Udel	DCM	0,091
M15	esferas	Udel	THF	0,066
M16	esferas met.priming	Udel	cloroformo	0,09
M17	esferas	matrimid	DCM	0,112
M18	esferas	matrimid	TFH	0,176
M19	esferas	matrimid	NMP	0,14
M20	esferas met.priming	matrimid	cloroformo	0,133
M21	esferas (180°C)	matrimid	cloroformo	0,095
M22	esferas(200°C)	matrimid	cloroformo	0,118
M23	E1	Udel	cloroformo	0,097
M24	E3	Udel	cloroformo	0,098
M25	E6	Udel	cloroformo	0,745
M26	E9	Udel	cloroformo	0,591
M27	E18	Udel	cloroformo	0,744
M28	E20	Udel	cloroformo	0,844
M29	E19	Udel	cloroformo	0,528

Del mismo modo que se ha caracterizado el material en polvo, se van a estudiar las membranas. La caracterización realizada en las membranas se morfológica, por SEM, de estabilidad química, por TGA y DSC, y por separación de gases.

En primer lugar, se ha estudiado la interacción de las MSS con el polímero Matrimid® cuando las membranas se han preparado con diferentes disolventes. Para ello, en la Figura A4.1, pueden estudiar las membranas M18, M19, M20, M22, preparadas con DCM, THF, NMP y cloroformo, respectivamente. (Zornoza y cols. 2009; Soto, 2010).

En la Figura A4.1 se puede observar cómo al utilizar NMP el material inorgánico se distribuye de una forma muy desigual a lo largo de la sección transversal de la membrana, depositándose todo en el fondo. El THF muestra pequeñas aglomeraciones del polímero (figura A4.1.c. zona derecha). En cuanto el DCM y el cloroformo muestran una dispersión transversal muy similar, pero la adhesión entre el polímero y las esferas mesoporosas.

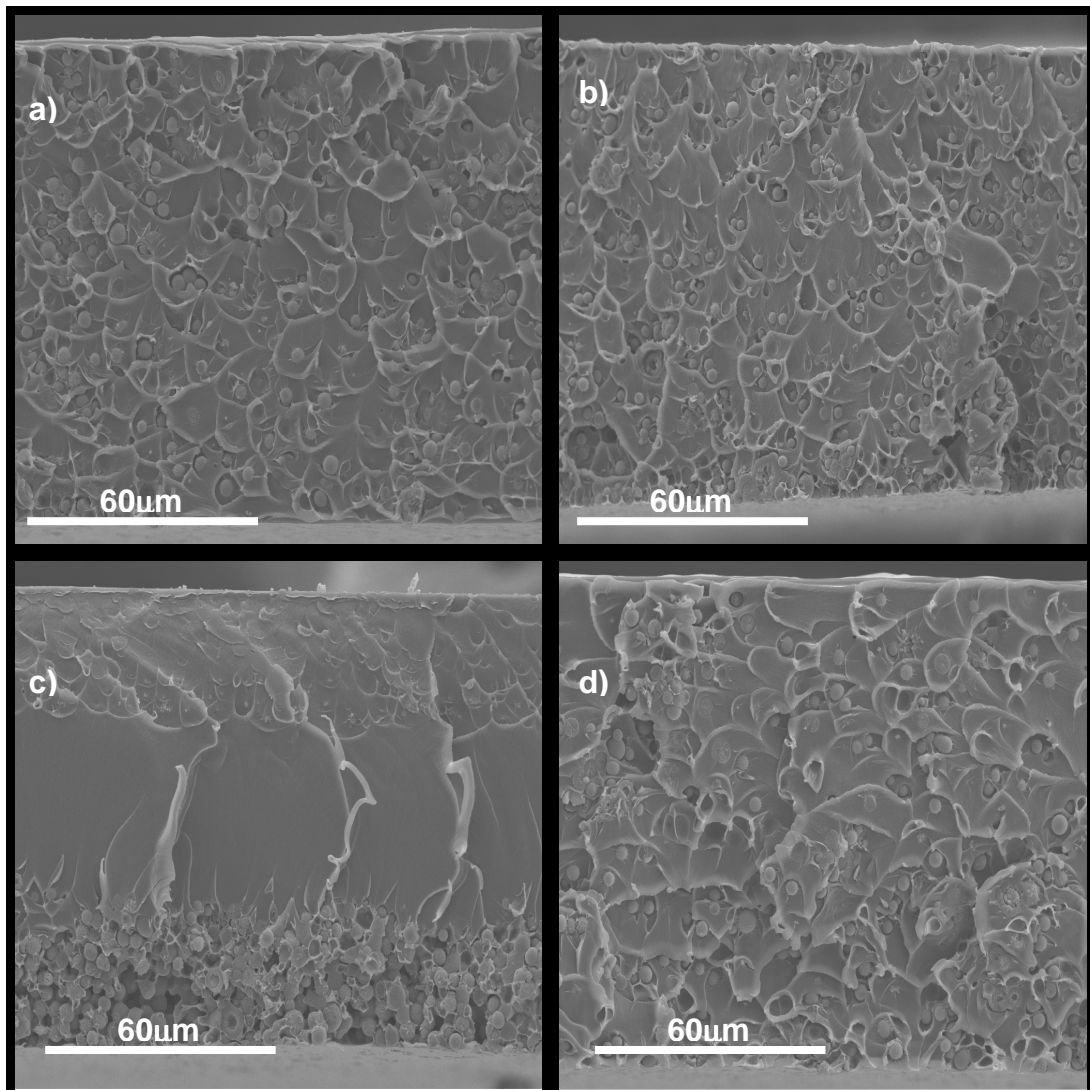


Figura A4.1. Preparación de membranas con diferentes disolventes. a) DCM, b) THF, c) NMP, d) cloroformo.

En la Figura A4.2, se puede comprobar que en el cloroformo las esferas se encuentran más integradas, por lo que se puede considerar que para este caso es mejor disolvente.

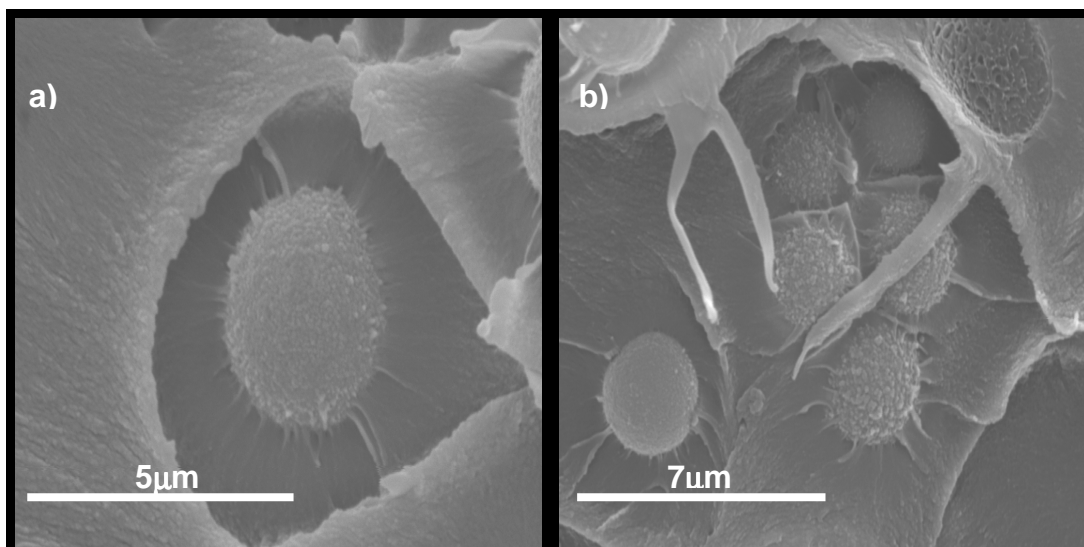


Figura A4.2. Interacción de MSS y polímero. a) DCM, b) cloroformo.

En cuanto al análisis térmico, en la Figura A4.3 se ha estudiado la importancia del acondicionamiento térmico que reciben las membranas una vez realizadas, tanto de una membrana que contiene sólo polímero, de otra membrana mixta con MSSs a otra membrana mixta cuyo material inorgánico ha sido modificado con APTES (membranas M6, M5 y M1 respectivamente).

Además, se puede observar que al realizar el tratamiento térmico se elimina la pérdida de peso del disolvente a una temperatura aproximada a los 100°C. Esto indica que el tratamiento hace que se elimine el disolvente remanente retenido en los poros.

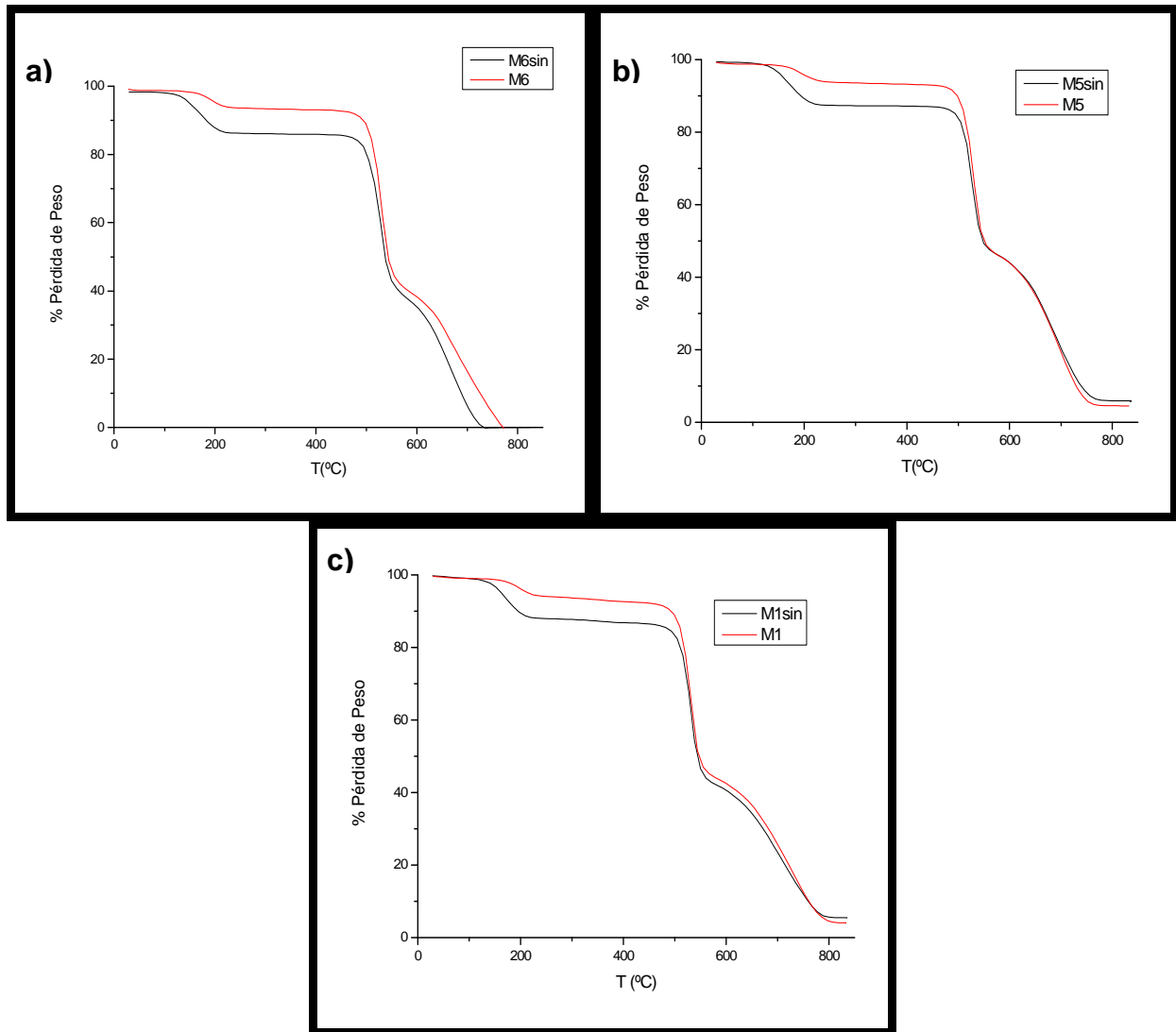


Figura A4.3. Comportamiento de las membranas con y sin tratamiento térmico. a) M6, b)M5, c)M1.

En cuanto a la elección de un polímero u otro, en la figura A4.4 se van a estudiar las membranas M17 y M21, realizadas con Udel® y Matrimid® para el método 2.3.2.

Como cabía de esperar por sus características físicas (ver Anexo II), el polímero Matrimid® es más estable termodinámicamente porque su temperatura de transición vítrea es mayor. Esta característica es muy importante a tener en cuenta en procesos en los que se trabajen condiciones más extremas de temperatura, aunque los experimentos de separación de gases realizados en este proyecto se hacen a 35 °C. También, por variar la temperatura de tratamiento de la membrana.

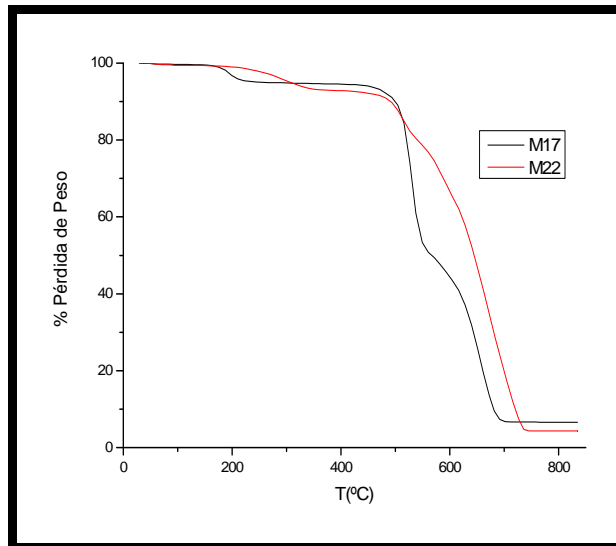


Figura A4.4. Comportamiento de las membranas con diferente polímero

Finalmente, se ha estudiado la influencia de la atmósfera en la que se ha realizado la modificación de las MSS con un 20% de APTES por el método 2.2.1. Para ello, en la Figura A4.5. se muestra el análisis termogravimétrico realizado a las membranas M1, M2, y M3. Se puede observar que no hay variaciones en peso al modificar la atmósfera en la que se modifican el sólido superficialmente, obteniéndose similares pérdidas de peso para los tres casos.

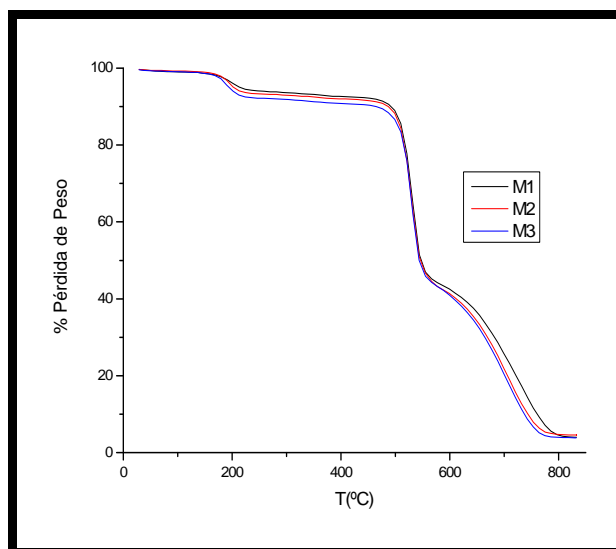


Figura A4.5. Membranas con MSS modificadas con 20% de APTES en diferentes atmósferas.

Además, con los análisis DSC realizados a las membrana de Matrimid® se observa que en las membranas sintetizadas con este polímero se produce un aumento de la temperatura al incorporar esferas de sílice, de 316,7°C del polímero puro a unos 326°C, aproximadamente para todos los disolventes.

Tabla A4.2. Temperaturas de transición vítrea para las membranas de Matrimid®.

Membrana	Tg (°C)
M17	327,4
M18	325,2
M19	316,7
M20	325,9
M21	326,3
M22	326,4

Así, se puede comprobar que la incorporación de esferas de sílice mesoporosa producen una variación de las propiedades térmicas, y por lo tanto de la rigidez y la limitación de movimiento de la polimida (Zornoza y cols., 2009).

ANEXO V. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este apartado se van a explicar de forma detallada las diferentes técnicas de caracterización que se utilizan para estudiar los sólidos sintetizados y las membranas preparadas en el laboratorio.

Para explicar las diferentes técnicas, se sigue el mismo esquema que en el apartado 2.4. De modo que se agrupan las técnicas en función de la información que aportan sobre el material analizado.

V.1. Caracterización morfológica y estructural.

V.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Esta técnica se utiliza para demostrar que la modificación superficial se ha producido y al mismo tiempo permite realizar un análisis elemental de las muestras.

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más útiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas debido a su alta resolución y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional.

La base de esta técnica es el bombardeo de un haz de electrones sobre la muestra a estudiar. La respuesta es la emisión de electrones desde la superficie que da lugar a una señal principal que se recoge en forma de imagen de la superficie, proporcionada por los electrones de baja energía, también llamados electrones secundarios o electrones retrodispersados.

En el caso de las membranas mixtas, se obtiene información acerca de la interacción de la fase inorgánica. Para poder observar secciones transversales de las membranas, hay que cortar las muestras sumergiéndolas en N₂ líquido y posteriormente, se recubren con una fina capa de oro o carbono, dependiendo de la información que se quiera obtener.

Los análisis se han realizado en el microscopio electrónico de barrido (modelo JEOL JSM 6400) perteneciente al Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza que se puede observar en la figura A5.1. Las imágenes de electrones secundarios y de electrones retrodispersados acelerados con tensiones desde 0,2 a 40 kV. Permite observaciones hasta 3,5 nm de resolución.



Figura A5. 1. Microscopio electrónico de barrido.

El estudio de la estructura tridimensional y la textura de superficies porosas de las muestras se realizan con la técnica EDX (Energía de Rayos- X dispersados). Esta es una técnica superficial en la que se puede escoger para analizar un área del sólido o un punto (de 2 μm diámetro). Para ello se recubren las muestras con carbono.

V.1.2. Adsorción de gases.

El estudio de la adsorción de gases en sólidos es una técnica que permite estudiar la textura porosa de sólidos permitiendo determinar el área superficial (o superficie específica, por unidad de masa), el volumen y la distribución del tamaño de poros.

El método BET (Brunauer-Emmet-Teller) se basa en la adsorción de un adsorbato para estimar el área del sólido. Hay gran variedad de adsorbatos que permiten desarrollar esta técnica, entre los que destacan el N_2 , O_2 , Ar, Kr, CO_2 y algunos hidrocarburos.

En primer lugar, se ha empleado es el Micrometrics Tristar 3000 (Figura A5.2). con N_2 como gas adsorbido, ya que cubre todo el intervalo de porosidad e interacciona débilmente con la mayoría de sólidos.



Figura A5. 2. Equipo BET.

Por otro lado, se han realizado análisis a temperatura ambiente utilizando como gas de difusión CO_2 , puesto que es el gas que se quiere capturar con las membranas mixtas. Este gas se caracteriza por tener una mejor difusión y no necesitar alto vacío durante el análisis. El instrumento para realizar este análisis es el Micrométrics ASAP 2020. (Figura A5.3).



Figura A5.3. Equipo adsorción CO_2 .

En este tipo de análisis, independientemente del adsorbato y el equipo utilizado, es fundamental someter a las muestras a un pretratamiento adecuado para eliminar todos los posibles compuestos existentes en los poros y así, evitar la obtención de una medida falseada.

V.1.3. Difracción de Rayos X.

Esta técnica se utiliza para obtener información de las fases cristalográficas presentes en una muestra, determinando así su estructura cristalográfica e identificar los diferentes componentes de la una muestra. Del mismo modo, permite conocer las imperfecciones o defectos presentes en el material.

Pero, en este proyecto se han realizado espectros de difracción de rayos X de ángulo bajo para comprobar que el material modificado continúa manteniendo la estructura mesoporosa ordenada de MCM-41. Los análisis se han obtenido con el difractómetro del departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Valladolid.

V.2. Análisis térmico.

V.2.1. Análisis termogavimétrico.

El análisis termogavimétrico (TGA) proporciona información cualitativa y cuantitativa de las muestras de estabilidad térmica de los materiales.

Para ello, se registra de forma continua la masa de una muestra a medida que aumenta su temperatura de forma lineal. La gráfica de la masa en función de la temperatura se denomina termograma. Además, se puede obtener la gráfica de la derivada y el porcentaje de la pérdida de peso, lo que lo hace atractivo a la hora de analizar un material.

El aparato para realizar este tipo de análisis es una termobalanza que incluye una balanza analítica, un horno, un mecanismo de control y programación de la temperatura del horno, un registrador y un equipo opcional para trabajar en una atmósfera controlada midiéndose las temperaturas por medio de termopares.

El equipo utilizado es un modelo de Mettler Toledo (TGA/SDTA 851e) (Figura A5.4) en el que las muestras se han introducido en crisoles de alúmina de 70 μ l de capacidad, sometiéndose a una rampa de temperatura desde 25 $^{\circ}$ C hasta 800 $^{\circ}$ C, con una velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}$ C/min para los sólidos y de 10 $^{\circ}$ C/ min para las membranas, y un flujo de aire de 50 mL/min.



Figura A5.4. Equipo TGA.

V.2.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre la muestra y una referencia se mide como una función de la temperatura. Cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesita que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la de referencia para mantener a ambas a la misma temperatura.

Usando esta técnica es posible caracterizar procesos como la fusión y la cristalización así como la temperatura de transición vítrea (T_g). También puede ser utilizada para estudiar la oxidación u otras reacciones químicas.

Los análisis se realizaron con un equipo Mettler Toledo DSC822e. Las membranas se analizaron hasta 300 °C las de polisulfona y 400 °C las de Matrimid® para determinar su temperatura vítrea.

V.3. Espectroscopia Infrarroja de Absorción (FTIR).

La espectroscopia infrarroja de absorción (FTIR, Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier) está basada en la interacción de la luz infrarroja con la materia y permite la identificación de los enlaces químicos presentes en la muestra.

Esta técnica trabaja en el infrarrojo medio (aproximadamente $4.000-400\text{ cm}^{-1}$) y permite estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional. Cuando un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra, se registra la cantidad de energía absorbida a cada valor de longitud de onda y mediante la transformada de Fourier.

Estos datos permiten obtener un espectro de transmitancia o absorbancia, que recoge las longitudes de onda donde la muestra absorbe el infrarrojo y permite una interpretación de los enlaces presentes, por lo que interesa conocerlos para comprobar la adición de los grupos amino en la muestra.

El modelo de espectrógrafo utilizado ha sido IRAffinity 1/FTIR-5400s (Figura A5.6). Para utilizarlo es necesario preparar pastillas traslúcidas (mezcla de la muestra a estudiar con bromuro potásico al 1 % en peso) a través de las cuales puede pasar el rayo de luz.

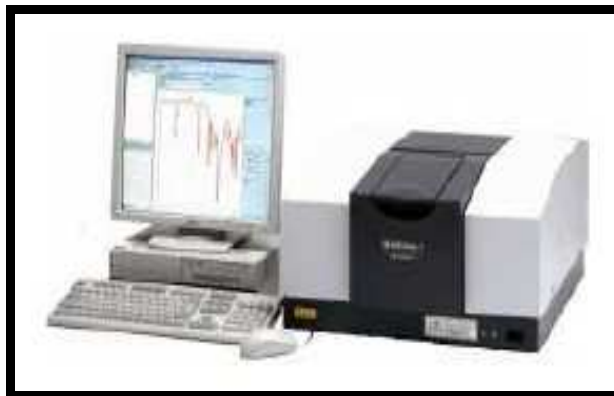


Figura A5.6. Equipo FTIR.

V.5. Separación de mezclas de gases.

Para la separación de gases que se sigue en el esquema de la figura A5.7, se miden mezclas de gases equimolares para comprobar la eficacia de las membranas.

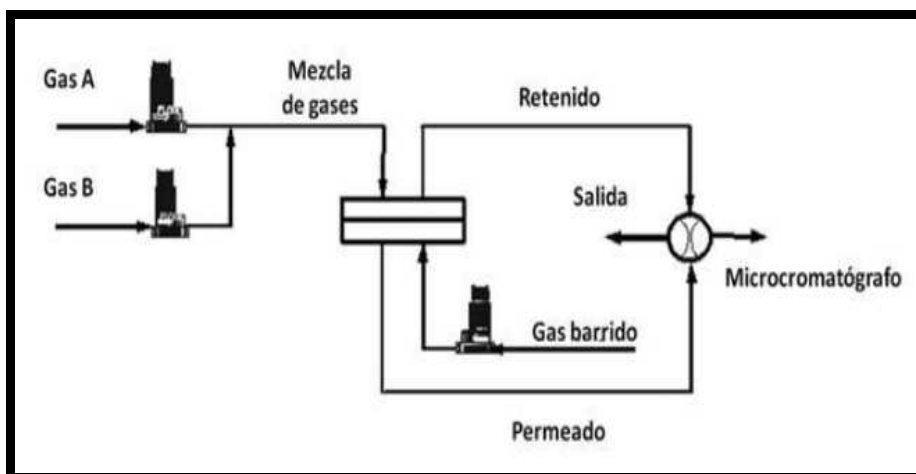


Figura A5.7. Esquema de la planta de permeación.

Así pues, para poder realizar estas medidas, en primer lugar se introduce la membrana en un módulo de permeación, que consta de dos piezas de acero inoxidable selladas mediante dos juntas tóricas de Viton®.

Este módulo se conecta con la entrada y salida de los gases, para que las mezclas de gases entren al módulo y se separen en la membrana. El permeado es arrastrado con un gas de barrido que se introduce por la parte posterior del módulo, para que los gases lleguen al cromatógrafo. Para que todas las medidas se realicen en las mismas condiciones de presión y temperatura, el módulo de separación se coloca dentro de una estufa que se mantiene a una temperatura de 35 °C (ver figura A5.8. la planta de permeación)



Figura A5.8. Planta de permeación.

Los caudales de los gases que se introducen al módulo de separación son de 25 mL(STP)/min para cada uno de los gases a separar y las mezclas a separar fueron: H₂/CH₄, CO₂/N₂ y O₂/N₂. Estos caudales se ajustan mediante controladores de flujo tipo Alicat-Scientific. Las mezclas se introducen con una presión entre 40 y 50 psia (2,7-3,5 bar).

Los gases de barrido son Ar para la mezcla H₂/CH₄, y He para el resto de mezclas, con caudales de 0,7 y 5 mL (STP)/min respectivamente. La presión con la que se introducen estos gases es entre 17 y 20 psia (1,2-1,4 bar).

