

Beatriz Zornoza Encabo

Membranas híbridas polímero- material nanoestructurado poroso para la separación de mezclas gaseosas

Departamento
Ingeniería Química y Tecnologías del Medio
Ambiente

Director/es
Téllez Ariso, Carlos
Coronas Ceresuela, Joaquín

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

MEMBRANAS HÍBRIDAS POLÍMERO-MATERIAL
NANOESTRUCTURADO POROSO PARA LA SEPARACIÓN
DE MEZCLAS GASEOSAS

Autor

Beatriz Zornoza Encabo

Director/es

Téllez Ariso, Carlos
Coronas Ceresuela, Joaquín

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2011

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA



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

**“Membranas híbridas polímero-material
nanoestructurado poroso para la
separación de mezclas gaseosas”**

Memoria presentada en la Universidad de Zaragoza para
optar al grado de Doctor en Ingeniería Química por

Dña. Beatriz Zornoza Encabo

Septiembre de 2011



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

CERTIFICAN

Que la presente memoria titulada:

“Membranas híbridas polímero-material nanoestructurado poroso para la separación de mezclas gaseosas”

en correspondencia con el proyecto de tesis aprobado, ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio ambiente por **Dña. Beatriz Zornoza Encabo**, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firmamos este certificado en Zaragoza a 5 de Septiembre de 2011.

Fdo. Prof. Dr. Carlos Téllez Ariso

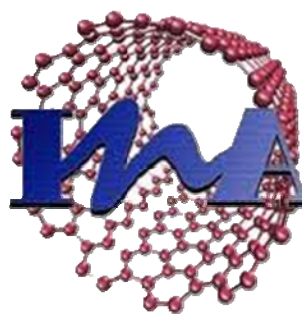
Fdo. Prof. Dr. Joaquín Coronas Ceresuela



**Universidad
Zaragoza**



**Catalysis and Reactor
Engineering Group**



**Instituto Universitario de
Investigación en
Nanociencia de Aragón**





ÍNDICE DE CONTENIDO

Capítulo 1. Contexto, Resumen y Objetivos	1
1.1. CONTEXTO Y RESUMEN	3
1.2. OBJETIVOS	8
1.3. ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA	10
Capítulo 2. Introducción	11
2.1. TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS	13
2.1.1. Definición y clasificación de las membranas	13
2.1.2. Aplicaciones de las membranas	18
2.2. SEPARACIÓN DE MEZCLAS DE GASES POR MEMBRANAS	20
2.2.1. Purificación de hidrógeno	22
2.2.2. Separación de aire	23
2.2.3. Tratamiento de gas natural	24
2.2.4. Otras separaciones de interés	25
2.3. TRANSPORTE DE GASES EN MATERIALES DE MEMBRANA	26
2.3.1. Parámetros de permeación de gases	27
2.3.2. Difusión de gases	29
2.3.2.1. Difusión en polímeros	29
2.3.2.2. Difusión en materiales inorgánicos porosos	30
2.3.3. Adsorción de gases	31
2.3.3.1. Adsorción en polímeros	31
2.3.3.2. Adsorción en materiales inorgánicos	34
2.3.4. Modelos de transporte en membranas híbridas	34
2.4. MEMBRANAS HÍBRIDAS POLÍMERO-MATERIAL NANOESTRUCTURADO POROSO	36
2.4.1. Definición de MMM	36
2.4.2. Evolución de las MMMs	38
2.4.3. Morfologías de la interfase orgánica-inorgánica	42
2.4.4. Selección de los materiales nanoestructurados porosos especiales	49
2.4.4.1. Materiales mesoporosos ordenados en MMMs	49
2.4.4.2. Materiales zeolíticos en MMMs	53
2.4.4.3. Materiales organometálicos porosos (MOFs) en MMMs	58
Capítulo 3. Materiales y Sistemas Experimentales	69
3.1. MATERIALES NANOESTRUCTURADOS POROSOS	71

3.1.1. Formación de esferas de sílice mesoporosa (MSSs)	71
3.1.1.1. <i>Extracción química a las MSSs</i>	73
3.1.1.2. <i>Tratamiento de Grignard a las MSSs</i>	73
3.1.2. Formación de esferas huecas de silicalita-1 (HZSs)	75
3.1.2.1. <i>Etapas de deposición de PDDA</i>	76
3.1.2.2. <i>Etapas de siembra</i>	77
3.1.2.3. <i>Síntesis hidrotermal</i>	78
3.1.3. Formación de semillas de silicalita-1 (S1Ss) y cristales de silicalita-1 (S1Cs)	80
3.1.4. Formación de compuestos organometálicos porosos (MOFs)	82
3.1.4.1. <i>HKUST-1 y ZIF-8</i>	82
3.1.4.2. <i>Síntesis de NH₂-MIL-53</i>	83
3.2. POLÍMEROS TERMORRÍGIDOS	84
3.2.1. Polisulfona (PSF) Udel® y poliimida (PI) Matrimid®	85
3.2.2. Obtención de poliimidas basadas en 6FDA	86
3.3. PREPARACIÓN DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS E HÍBRIDAS	91
3.4. SISTEMAS DE PERMEACIÓN Y ADSORCIÓN DE GASES	97
3.4.1. Permeación de gases	97
3.4.1.1. <i>Separación de mezclas de gases</i>	97
3.4.1.2. <i>Medida de gases individuales</i>	102
3.4.2. Adsorción de gases a alta presión	106
3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS EN POLVO Y MEMBRANAS	109
3.5.1. Microscopía	109
3.5.1.1. <i>Microscopía óptica</i>	109
3.5.1.2. <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM, “Scanning Electron Microscopy”)</i>	109
3.5.1.3. <i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM, “Transmission Electron Microscopy”)</i>	110
3.5.2. Cristalografía	111
3.5.2.1. <i>Difracción de rayos X (XRD, “X-Ray Diffraction”)</i>	111
3.5.2.2. <i>Difracción de rayos X a temperatura programada (TP-XRD, “Temperature-Programmed X-Ray Diffraction”)</i>	112
3.5.2.3. <i>Difracción de rayos X de ángulo bajo (LA-XRD, “Low Angle-X-Ray Diffraction”)</i>	112
3.5.3. Análisis térmico	112
3.5.3.1. <i>Análisis termogravimétrico (TGA, “Thermogravimetric analysis”)</i>	112
3.5.3.2. <i>Calorimetría diferencial de barrido (DSC, “Differential Scanning Calorimetry”)</i>	113
3.5.4. Propiedades mecánicas	114
3.5.4.1. <i>Ensayos mecánicos (DMA, “Dynamic Mechanical Analysis”)</i>	114

3.5.5. Propiedades texturales	114
3.5.5.1. Adsorción-desorción de gases	114
3.5.5.2. Ángulo de contacto (CA, "Contact Angle")	115
3.5.5.3. Medidas de espesor	116
3.5.6. Espectroscopía	116
3.5.6.1. Espectroscopía infrarroja (IR, "Infrared Spectroscopy")	116
3.5.6.2. Espectroscopía fotoelectrónica emitidos por rayos X (XPS, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy")	117
3.5.6.3. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX, "Energy-dispersive X-ray Spectroscopy")	118
3.5.6.4. Espectroscopía de dispersión de luz (DLS, "Dynamic Light Scattering")	118

Capítulo 4. Membranas Híbridas de Esferas de Sílice Porosa Ordenada **119**

4.1. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ESFERAS DE SÍLICE MESOPOROSA (MSSs)	121
4.2. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE MSSs Y POLISULFONA UDEL [®] (PSF)	123
4.2.1. Caracterización de las membranas	123
4.2.1.1. Caracterización morfológica y estructural	123
4.2.1.2. Análisis térmicos, mecánicos y espectroscópicos	129
4.3. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE MSSs Y POLIIMIDA MATRIMID [®] (PI)	135
4.3.1. Caracterización de las membranas	135
4.3.2. Separación de gases de MMMs de PSF y PI	142
4.3.2.1. Influencia de la carga inorgánica	142
4.3.2.2. Influencia de la presión y la temperatura	153
4.4. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE MSSs Y POLIIMIDA 6FDA-DAM	158
4.4.1. Caracterización de las membranas	158
4.4.2. Estudio de las membranas de 6FDA-DAM	164
4.4.2.1. Temperatura óptima de activación del polímero	164
4.4.2.2. Parámetros de adsorción de gases del polímero	166
4.4.2.3. Presión de plastificación del polímero	168
4.4.3. Permeaciones individuales y selectividades ideales	169
4.4.4. Separación de mezclas de gases	171
4.4.5. Comparación de MMMs basadas en 6FDA-DAM con las de PSF y PI	173
4.5. CONCLUSIONES	176

Capítulo 5. Membranas Híbridas con Esferas de Sílice Modificadas: Funcionalización y Zeolitización _____ **179**

5.1. COMPARACIÓN DE MÉTODOS DE ACTIVACIÓN DE LAS MSSs	181
5.1.1. Obtención y caracterización de MSSs mediante extracción química	181
5.1.2. Caracterización de membranas y resultados de separación de gases	186
5.2. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL Y FUNCIONALIZACIÓN DE LAS MSSs	190
5.2.1. Obtención y caracterización de MSSs con tratamiento de Grignard (Mg-MSSs)	190
5.2.2. Caracterización de membranas y resultados de separación de gases	194
5.3. FORMACIÓN DE ESFERAS HUECAS DE ZEOLITA PARTIENDO DE LAS MSSs	196
5.3.1. Obtención y caracterización de silicalita-1 en esferas huecas de zeolita (HZSs) y cristales (S1Cs)	196
5.3.2. Caracterización de las membranas	200
5.3.3. Resultados de separación de gases	207
5.3.3.1. Comparación de las membranas híbridas de HZSs con los diferentes materiales nanoestructurados porosos	207
5.3.3.2. Parámetros de adsorción de gases de los diferentes materiales	220
5.4. CONCLUSIONES	222

Capítulo 6. Membranas Híbridas de Compuestos Organometálicos Porosos (MOFs) _____ **225**

6.1. COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS POROSOS (MOFs)	227
6.1.1. MOFs comerciales	227
6.1.2. Obtención y caracterización de NH ₂ -MIL-53 (Al, Ga e In)	229
6.1.2.1. Estudio de las condiciones de síntesis y estabilidad	229
6.1.2.2. Flexibilidad del NH ₂ -MIL-53	238
6.1.3. MOFs estudiados en MMMs en la literatura	244
6.2. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE NH ₂ -MIL-53 y POLISULFONA UDEL [®]	247
6.2.1. Caracterización de las membranas	247
6.2.2. Resultados de separación de gases	253
6.2.2.1. Influencia de la carga	253
6.2.2.2. Influencia de la presión y la temperatura	255

6.3. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE HKUST-1 Y ZIF-8 CON POLISULFONA UDEL [®]	260
6.3.1. Caracterización de las membranas	260
6.3.2. Resultados de separación de gases	268
6.5. CONCLUSIONES	272
<i>Capítulo 7. Summary and Conclusions</i>	275
7.1. SUMMARY	277
7.2. GENERAL CONCLUSIONS	284
<i>Bibliografía</i>	289

*Capítulo 1. **CONTEXTO, RESUMEN Y OBJETIVOS***

1.1. CONTEXTO Y RESUMEN

1.2. OBJETIVOS

1.3. ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA

1.1. CONTEXTO Y RESUMEN

La presente tesis doctoral titulada “Membranas híbridas polímero-material nanoestructurado poroso para la separación de mezclas gaseosas” se ha llevado a cabo en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente y en el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) de la *Universidad de Zaragoza*. En estas dos entidades se ha trabajado dentro del Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG), y en éste, en el subgrupo dedicado al desarrollo y modificación de materiales nanoestructurados y membranas.

El CREG se ha dedicado desde la última década del siglo XX a la síntesis de materiales nanoestructurados porosos y a su aplicación en membranas inorgánicas y en reactores catalíticos de membrana. Sin embargo, en 2006 se emprendió el estudio de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos debido a su creciente interés por sus excelentes expectativas. Estos materiales híbridos combinan los aspectos positivos de ambas fases: la buena estabilidad química, mecánica y térmica de los materiales inorgánicos con mejores propiedades separativas, con las características de los polímeros, de bajo precio y fácil procesamiento industrial [1, 2]. Sus principales aplicaciones estarían en los campos de las membranas separativas, las películas de barrera, la inmovilización de diversas especies, la dosificación controlada de moléculas de interés, los sensores, etc. La aplicación que se aborda en esta tesis doctoral es la primera de ellas, la dedicada a las membranas híbridas o mixtas (MMMs, del inglés “mixed matrix membranes”) para la separación de mezclas gaseosas.

En el contexto industrial actual, los procesos de membrana han recibido una atención considerable como tecnología atractiva para las separaciones de mezclas gaseosas y para los procesos de purificación de gases. En este sentido, la tecnología de membranas podría representar una alternativa de separación interesante a nivel comercial debido a su alta eficiencia, procesamiento sencillo, fácil control y naturaleza compacta, además de un menor coste operacional y energético en comparación con los procesos tradicionales de separación (como pueden ser la adsorción, la condensación a baja temperatura o la destilación criogénica, entre otros)

[3-5]. Sin embargo, existe un compromiso entre los parámetros clave en la separación de gases: permeabilidad y factor de separación, ya que éste último disminuye al incrementar la permeabilidad del componente gaseoso transportado selectivamente [6, 7]. Las principales aplicaciones de las membranas para separación de gases junto con sus porcentajes de valor de mercado referidos al año 2000 [5] se muestran en la Figura 1.1. Entre ellas, la presente tesis doctoral se ha enfocado hacia la purificación de hidrógeno (H_2/CH_4), la captura de dióxido de carbono de mezclas gaseosas y purificación del gas natural (CO_2/N_2 y CO_2/CH_4) y la producción enriquecida de oxígeno y nitrógeno del aire (O_2/N_2), todas de gran importancia en el sector energético y medioambiental.

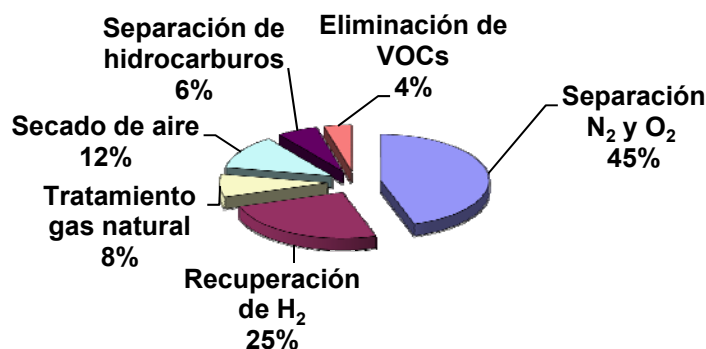


Figura 1.1. Valor del mercado en la separación de gases por membranas [5].

Los módulos comerciales para separación de gases emplean generalmente polímeros como membranas asimétricas no porosas. Los más utilizados en la industria incluyen los elastómeros polidimetilsiloxano (PDMS) o copolímeros de óxido de etileno/propileno-amida y los termorrígidos acetato de celulosa, policarbonato, poliimida y polisulfona [8]. No obstante, las deficiencias que presentan los medios poliméricos puros y los materiales inorgánicos, con inconvenientes de reproducibilidad y escalado a pesar de aceptables propiedades separativas, sugieren la necesidad de proponer y desarrollar nuevos materiales y estructuras de membrana que incrementen el rendimiento permeoselectivo del polímero. A nivel de laboratorio, alguno de estos polímeros se han modificado para producir MMMs con la incorporación de una gran variedad de materiales porosos tales como zeolitas, sílice mesoporosa, sílice no porosa, tamices moleculares de

carbón, nanotubos de carbono, etc., dando lugar a resultados favorables en las separaciones con matriz polimérica termorrígida en comparación con la elastómera.

Conjuntamente, se han identificado dificultades al obtener un buen contacto entre el tamiz inorgánico y el polímero, que delimita el primer factor influyente del éxito de una membrana mixta. Los polímeros termorrígidos, como la polisulfonas o las poliimidas, presentan una estructura rígida y buenas propiedades mecánicas, pero tienen la desventaja de una peor movilidad de sus cadenas durante la formación de la membrana. Esto da lugar a una débil interacción entre las fases si el polímero no es capaz de rodear de forma eficiente al material poroso [3, 9]. Este hecho induciría mayores permeabilidades debido a efecto bypass de los gases que permean alrededor de los materiales inorgánicos acompañado de las correspondientes pérdidas en selectividad. Koros y cols. [2, 3, 10, 11], en sus largas trayectorias investigadoras en este campo, han identificado diferentes cuestiones clave para la formación de membranas híbridas con polímeros termoestables maximizando el contacto entre las fases continua (polímero) y dispersa (relleno inorgánico). Sin embargo, el desarrollo de MMMs con rellenos convencionales ha resultado ineficiente para satisfacer las crecientes expectativas de aplicación industrial, quedando muchos retos al respecto.

En general, para lograr una limitada mejora en selectividad, la carga inorgánica utilizada suele ser excesiva y compromete las propiedades mecánicas del polímero. Esto es así porque el material ni tiene el tamaño de poro y compatibilidad adecuados con la fase orgánica, ni tiene el tamaño ni la morfología deseable, ni está disperso de una forma homogénea en la matriz polimérica, aspectos a dilucidar en el desarrollo de esta tesis doctoral.

Para salvar estas limitaciones, los desafíos actuales a los que se enfrentan las investigaciones sobre MMM están relacionados con la búsqueda de materiales prometedores alternativos a los empleados convencionalmente que ayuden a mitigar los problemas interfaciales entre la matriz orgánica e inorgánica con el fin de alcanzar el rendimiento en la separación deseado. Este trabajo de investigación abarca el estudio de materiales nanoestructurados porosos especiales (materiales mesoporosos ordenados, cápsulas huecas de zeolita y compuestos organometálicos porosos) con morfologías adecuadas que permitan un buen contacto entre las fases y

una dispersión homogénea en la matriz polimérica, obteniendo las posibles sinergias entre ellos.

En el contexto de esta tesis doctoral, y con objeto de enriquecer su calidad, es preciso mencionar que se han realizado dos estancias de cuatro meses en dos centros de investigación de reconocido prestigio en el campo de estudio:

- *Georgia Institute of Technology* (Atlanta, Estados Unidos), bajo la supervisión del profesor William. J. Koros, de avalada experiencia en la síntesis de polímeros con determinados grupos funcionales y grupo pionero en el desarrollo de estrategias para la formación de membranas híbridas (financiada por la Fundación Ibercaja mediante una de las once “becas nacionales de investigación 2009”, Agosto-Diciembre 2009).
- *Delft University of Technology* (Delft, Holanda), en el grupo de los profesores Freek Kapteijn y Jorge Gascón, expertos entre otros temas en la síntesis de compuestos organometálicos funcionales (financiada a través del programa predoctoral FPU del Ministerio de Educación y Ciencia, Octubre 2010-Enero 2011).

Atendiendo a los materiales poliméricos, además de las comerciales polisulfona Udel[®] 3500-P y poliimida Matrimid[®] 5218 (donados por las compañías *Solvay Advanced Polymers* y *Huntsman Advanced Materials*, respectivamente), se estudia el comportamiento de otras dos poliimidias basadas en 6FDA (*dianhídrido 2,2-bis(3,4-carboxifenil)hexafluoropropano*) con grupos funcionales específicos que pudieran mejorar el contacto con el material nanoestructurado: (1) 6FDA-DAM, sintetizada en *Georgia Institute of Technology*, donde el grupo DAM (*2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamina*) presenta alta fracción de volumen libre con cadenas más flexibles que desemboca en mayores permeabilidades; y (2) la copoliimida 6FDA-4MPD:DABA (4:1), en colaboración con el grupo de la profesora Claudia Staudt de *Heinrich Heine University of Düsseldorf* (Alemania). El grupo 4MPD (*2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilendiamina*) tiene similar rigidez estructural que el DAM mientras que DABA (*ácido 3,5-diaminobenzoico*) está relacionado con los grupos carboxilo libres que pueden interaccionar con los grupos hidroxilo superficiales de los materiales inorgánicos porosos. La adición de este monómero da lugar a materiales

más resistentes al hinchamiento de las cadenas, especialmente en términos de plastificación, debido a la formación de enlaces por puentes de hidrógeno entre los grupos de ácido carboxílico [12].

En referencia a los materiales nanoestructurados porosos, se han preparado materiales con morfología, estructura y capacidad de adsorción y permeación adecuados para la formación de membranas híbridas con altas propiedades separativas. Se han sintetizado materiales esféricos de sílice mesoporosa ordenada (MSSs) y materiales huecos con caparazón de silicalita-1 (HZSs) siguiendo procedimientos experimentales previos del grupo de investigación en la *Universidad de Zaragoza* [13]. La hipótesis de trabajo de esta investigación es que materiales esféricos con estrecha distribución de tamaño de partícula (2-4 μm) podrían facilitar la fabricación de membranas híbridas altamente homogéneas minimizando la aglomeración y, por tanto, mejorando la dispersabilidad y la interacción con el polímero por dos razones principales: (i) la forma esférica limita el contacto entre las demás partículas en el seno del polímero y (ii) el tamaño de partícula micrométrico proporciona una relación superficie externa/volumen inferior a la usada en otras investigaciones (donde emplean materiales esféricos de tamaño nanométrico [9, 14, 15] expuestos a aglomeración). Además, atendiendo al transporte de gases y al contacto entre las fases, el uso de materiales meso y microporosos como los estudiados aquí combinan por un lado las superiores propiedades interfaciales de los mesoporosos (MSSs), permitiendo el acceso de las cadenas poliméricas en el interior de los poros, con la selectividad de tamaño y de forma propia de los microporosos (HZSs). De hecho, es la primera vez que se describe la aplicación en fase gaseosa de MMMs utilizando el material HZS como relleno. Igualmente, el tratamiento de Grignard llevado a cabo en las MSS (Mg-MSS) proporciona una mayor interacción con las cadenas de polímero y una mejora significativa en la separación de gases.

Del mismo modo se estudia el comportamiento de MMMs preparadas con compuestos de caparazón organometálico, (MOFs, del inglés “*Metal-Organic Frameworks*”). A fecha de hoy aparecen únicamente publicados alrededor de una decena de artículos de MMMs con MOFs [16-25]. Los MOFs presentan unas propiedades únicas como: elevadísima área superficial (gran porosidad y, en general,

ligereza), afinidad con ciertas moléculas (adsorción preferencial de algunos gases sobre otros) y flexibilidad con la que pueden prepararse en términos de composición química y funcionalidad [18]. En este trabajo se utilizan diferentes tipos de MOFs, los comerciales ZIF-8 y HKUST-1 y el “NH₂-MIL-53”, con excepcionales propiedades de basicidad y flexibilidad (sintetizado en *Delft University of Technology*), sobre el cual se profundiza en su síntesis empleando diferentes metales y procedimientos. Se incluye, por un lado, la funcionalización con grupos amino capaces de adsorber fuertemente CO₂ y, por otro, la presencia de transiciones estructurales de adsorción (denominado “respiración”) capaces de producir ensanchamiento de poro bajo ciertas condiciones de presión y temperatura [26]. Al mismo tiempo se ha explorado, por primera vez, la combinación de zeolitas y MOFs dentro de la misma membrana.

Señalar que la realización de esta tesis doctoral se ha financiado tanto por las becas predoctorales de la Diputación General de Aragón (DGA) y programa de Formación de Profesorado Universitario (FPU) del Ministerio de Educación y Ciencia (MEC), como por los siguientes proyectos de investigación: MAT2007-61028, MAT2010-15870 y CIT-420000-2009-32, del Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN); PI062/2005 y PI035/09, de la DGA y HD2008-0001 (CICYT, acción integrada con Alemania).

Por último, para optar al grado de Doctor Europeo, según la normativa de la Universidad de Zaragoza, es necesario que el doctorando haya realizado una estancia en otro Estado miembro de la Unión Europea. En concreto, esta tesis doctoral se ha visto beneficiada por la calidad humana y científica del Departamento de Ingeniería Química/sección Ingeniería Catalítica en *Delft University of Technology*.

1.2. OBJETIVOS

La Figura 1.2 presenta el plan de trabajo llevado a cabo con la interacción entre los diferentes objetivos hasta la consecución del último, desagregándose a continuación.

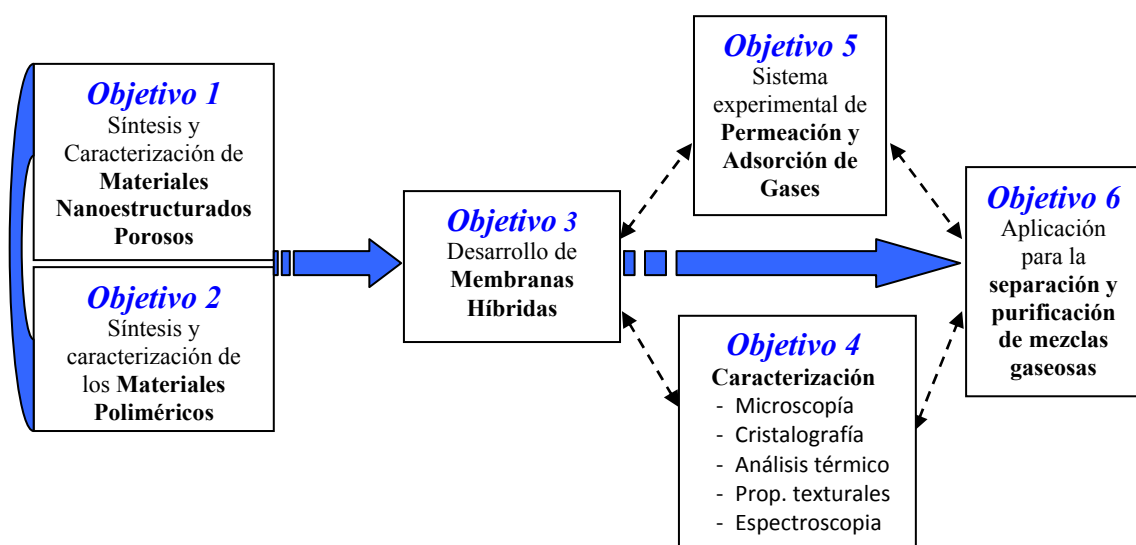


Figura 1.2. Esquema general de los objetivos de la tesis doctoral.

- 1) Síntesis y caracterización de los diferentes materiales nanoestructurados porosos con adecuada morfología y propiedades que maximicen las interacciones con la matriz polimérica en la formación de membranas híbridas (MMMs):
 - a) Materiales mesoporosos ordenados (con estructura tipo MCM-41): esferas de sílice mesoporosa y funcionalización superficial.
 - b) Zeolitas: esferas huecas de silicalita-1, cristales y nanopartículas (semillas) de silicalita-1.
 - c) MOFs: HKUST-1 y ZIF-8 (comerciales) y amino MIL-53 (estudio de las condiciones de síntesis con diferentes metales y procedimientos).
 - d) Combinación de MOF y zeolita en la misma membrana.
- 2) Síntesis y estudio de las propiedades de los diferentes polímeros termorrígidos:
 - a) Comerciales polisulfona Udel[®] y poliimida Matrimid[®].
 - b) Sintetizados 6FDA-DAM y 6FDA-4MPD:DABA (4:1), con prestaciones funcionales adaptadas a las necesidades específicas.
- 3) Estudio de las condiciones de preparación de membranas híbridas a partir de los diferentes materiales inorgánicos y orgánicos para la obtención de películas selectivas con carga inorgánica homogéneamente distribuida.
- 4) Caracterización de las membranas poliméricas e híbridas con diversas técnicas.
- 5) Medidas de adsorción de los materiales y permeabilidades individuales de gases de las membranas preparadas a diferentes presiones y temperaturas.

- 6) Aplicación de las MMMs para la separación de mezclas binarias equimolares gaseosas de interés energético y medioambiental: H_2/CH_4 , CO_2/N_2 , O_2/N_2 y CO_2/CH_4 . Obtención del porcentaje de carga inorgánica embebida en la matriz polimérica que maximice el rendimiento permeoselectivo de las MMMs.

1.3. ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA

Además del presente capítulo, *Contexto, resumen y objetivos*, esta memoria consta de siete capítulos más.

El *Capítulo 2*, Introducción, ofrece una revisión teórica sobre la tecnología de membranas incluyendo su clasificación y aplicaciones, y mecanismos de transporte de gases en materiales de membrana destacando la evolución y el comportamiento de las membranas híbridas desde su origen.

En el *Capítulo 3* se revelan los *Materiales y Sistemas Experimentales* empleados conteniendo los procedimientos de síntesis de los materiales y de preparación de membranas poliméricas e híbridas. Se describen, a su vez, los sistemas experimentales de permeación y adsorción de gases y las técnicas de caracterización de materiales y membranas empleadas.

Los tres siguientes capítulos comprenden los resultados experimentales alcanzados en esta investigación para membranas híbridas fabricadas con los polímeros termorrígidos polisulfona y poliimidas y con diferentes materiales nanoestructurados porosos: materiales mesoporosos ordenados (*Capítulo 4*), modificación de materiales mesoporosos y zeolitas (*Capítulo 5*) y compuestos de caparazón organometálico o MOFs (*Capítulo 6*).

El *Capítulo 7*, *Summary and Conclusions*, incluye el resumen y las conclusiones principales en inglés de acuerdo a la normativa de Tesis con Mención Europea, a lo que le sigue la *Bibliografía*, con las referencias que se han utilizado a lo largo de esta memoria.

Capítulo 2. INTRODUCCIÓN

2.1. TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS

- 2.1.1. Definición y clasificación de las membranas
- 2.1.2. Aplicaciones de las membranas

2.2. SEPARACIÓN DE MEZCLAS DE GASES POR MEMBRANAS

- 2.2.1. Purificación de hidrógeno
- 2.2.2. Separación de aire
- 2.2.3. Tratamiento de gas natural
- 2.2.4. Otras separaciones de interés

2.3. TRANSPORTE DE GASES EN MATERIALES DE MEMBRANA

- 2.3.1. Parámetros de permeación de gases
- 2.3.2. Difusión de gases
- 2.3.3. Adsorción de gases
- 2.3.4. Modelos de transporte en membranas híbridas

2.4. MEMBRANAS HÍBRIDAS POLÍMERO-MATERIAL NANOESTRUCTURADO POROSO

- 2.4.1. Definición de MMM
- 2.4.2. Evolución de las MMMs
- 2.4.3. Morfologías de la interfase orgánica-inorgánica
- 2.4.4. Selección de los materiales nanoestructurados porosos especiales

2.1. TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS

2.1.1. Definición y clasificación de las membranas

Una membrana se define como una barrera semipermeable que permite la transferencia de determinados componentes de un medio al otro y evita o restringe el paso de otros componentes de manera selectiva. El transporte a través de la membrana se da mediante la acción de una fuerza impulsora, es decir, un gradiente de presión, concentración o potencial eléctrico [27-30]. La membrana separa una corriente de alimentación en dos efluentes conocidos como permeado y retenido. El permeado es el fluido que pasa a través de la membrana semipermeable, mientras que el retenido contiene aquellos constituyentes rechazados. La Figura 2.1 muestra el ejemplo de una membrana para separación de gases (CO_2 y CH_4) donde las fuerzas impulsoras corresponden con las diferencias de presión parcial entre el lado del retenido (alimentación) y el permeado.

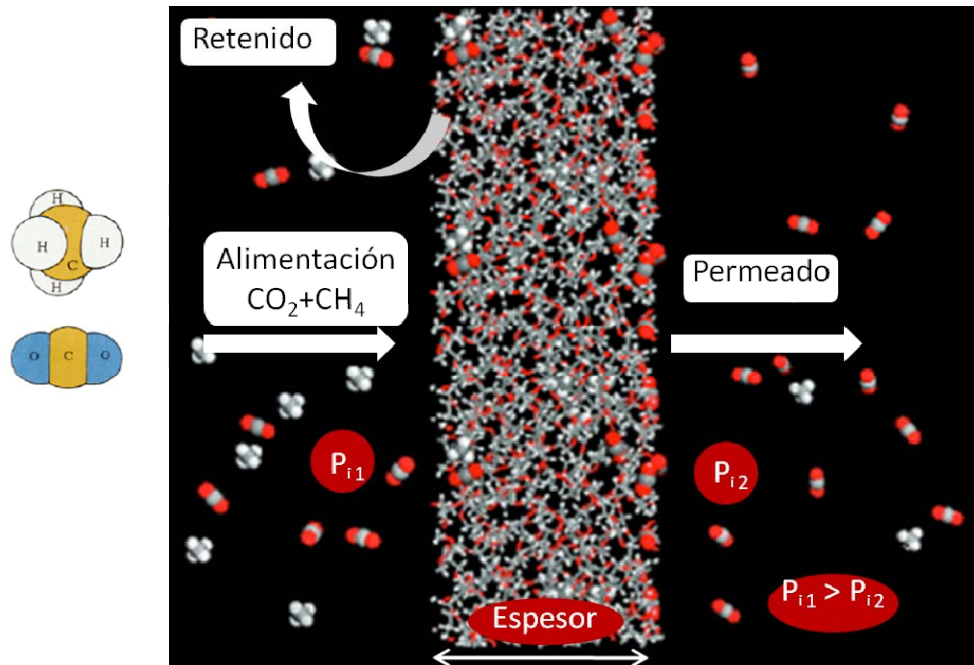


Figura 2.1. Esquema general del proceso de separación de gases a través de membranas. Adaptado de [31].

Las membranas se pueden dividir de acuerdo con dos criterios: (1) la naturaleza del material con el que se elaboran y (2) su estructura, tanto macroscópica como microscópica (Figura 2.2).

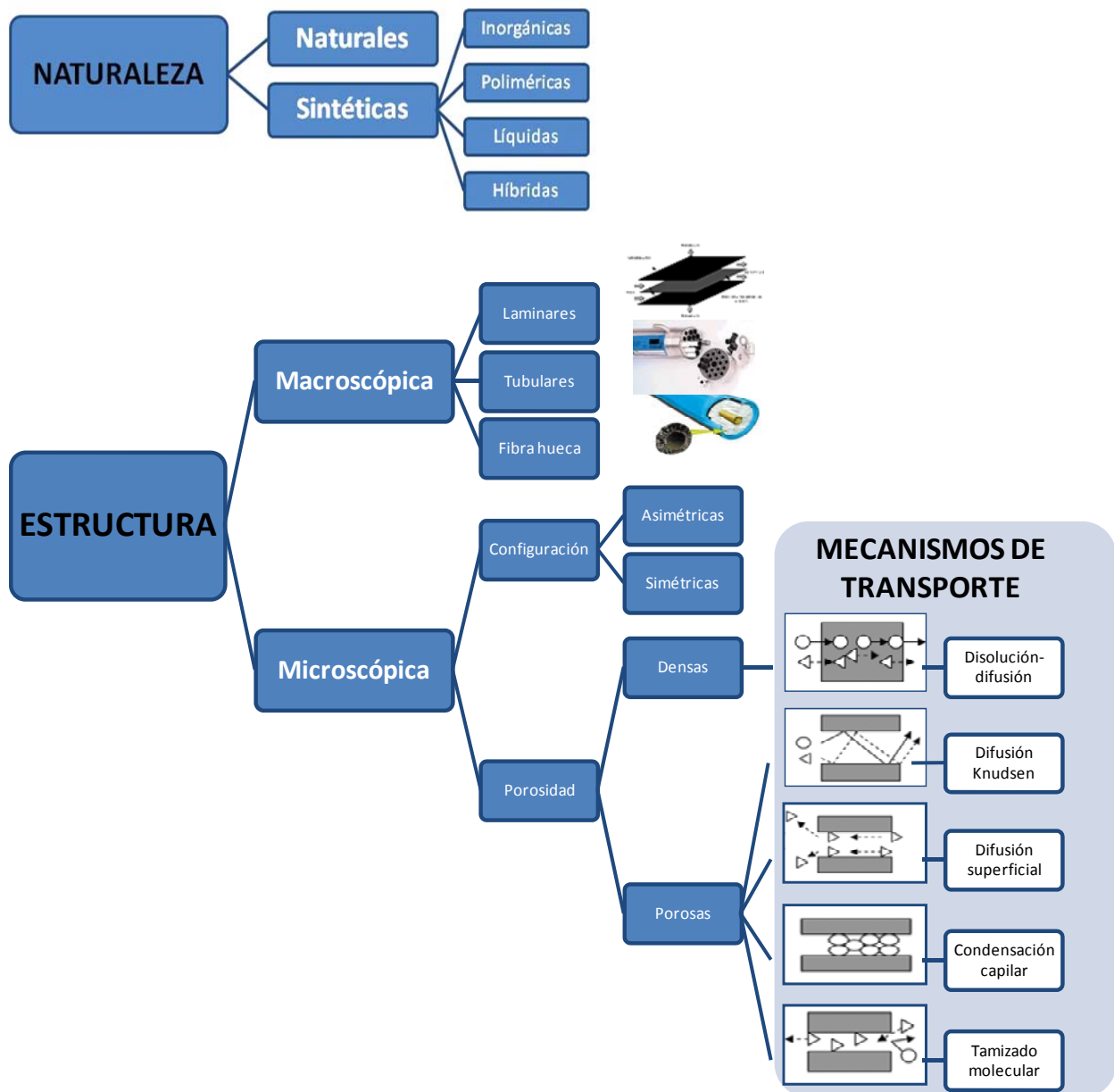


Figura 2.2. Clasificación de las membranas según naturaleza y estructura incluyendo los mecanismos de transporte gaseosos atendiendo a su porosidad. Adaptado de [32].

Según la **naturaleza**, las membranas se clasifican fundamentalmente en naturales o sintéticas. Las *naturales* a la vez se dividen en biológicas (como, por ejemplo, las bicapas lipídicas) y no biológicas (como las arcillas) [33]. Por su parte, el uso de las membranas *sintéticas* ha tenido un crecimiento muy importante dentro de la industria química, alimentaria, farmacéutica y en el tratamiento de aguas residuales, entre otras, evolucionando en función de los materiales y las técnicas empleadas en su fabricación. Se clasifican en inorgánicas, orgánicas, líquidas e híbridas. En esta tesis doctoral se estudian en profundidad las membranas híbridas o mixtas que son las compuestas por una matriz inorgánica dispersa en una matriz orgánica continua. El apartado 2.4 se dedica al estudio de las membranas híbridas.

Su **estructura** puede clasificarse macroscópica o microscópicamente. Teniendo en cuenta la *estructura macroscópica*, pueden encontrarse tres grandes grupos de membranas: membranas planas o laminares, membranas tubulares y membranas de fibra hueca. La Figura 2.3 muestra la relación de área superficial de permeación por volumen de módulo para las tres configuraciones de membrana, donde puede observarse que la de fibra hueca es la que maximiza el área de superficie-volumen disponible para llevar a cabo una separación, al mismo tiempo que maximiza el flujo a su través.

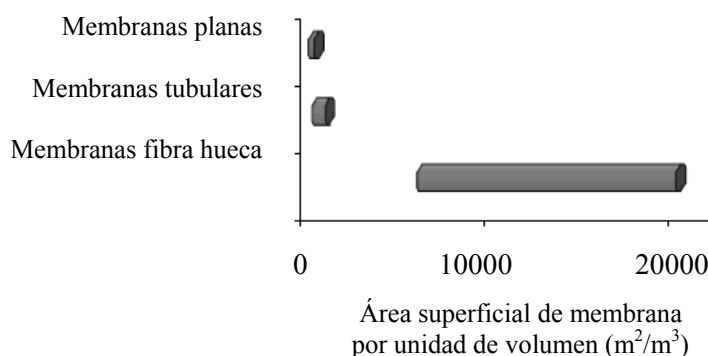


Figura 2.3. Relación de área superficial por unidad de volumen de varias configuraciones de módulos de membrana [34].

En general, las membranas podrían llegar a competir con éxito con las tecnologías tradicionales de separación cuando se puedan tolerar grados de pureza no

muy elevados en las separaciones y cuando se requieran caudales bajos de gas. Esto siempre considerando configuraciones de membrana que maximicen la productividad y el rendimiento de los materiales. En el uso de las separaciones en fase gas, estos factores se podrían lograr con membranas más delgadas o aumentando la superficie activa de la membrana. A nivel comercial, las membranas de creciente demanda y popularidad son las de fibra hueca [35]. Estas membranas tienen una capa selectiva en el exterior de la fibra y una interior, la capa de soporte poroso [30]. La Figura 2.4 representa un esquema de membrana mixta asimétrica de fibra hueca. El área ampliada muestra la zona de interés que contiene el material inorgánico o relleno selectivo en la matriz polimérica.

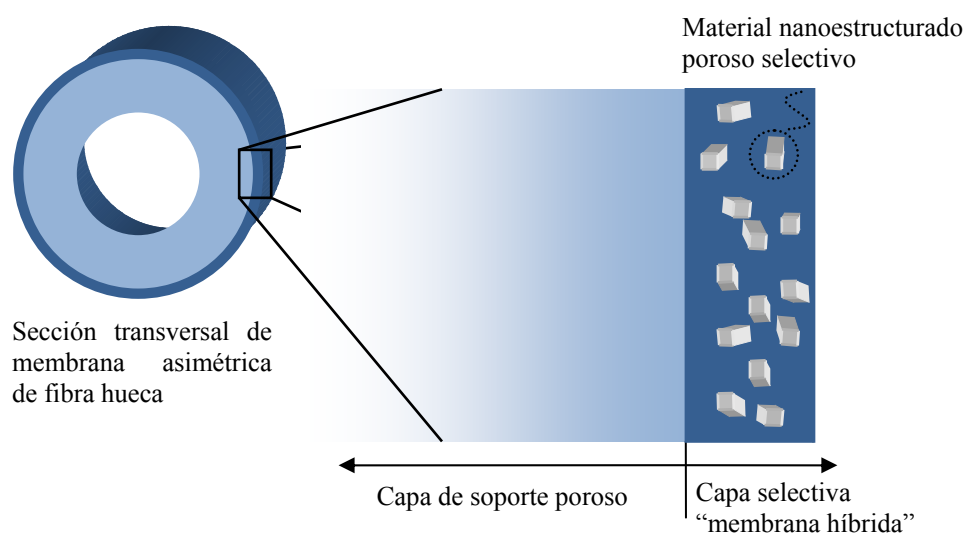


Figura 2.4. Esquema de membrana mixta de fibra hueca. La fase dispersa (material inorgánico) se encuentra únicamente en la capa densa más externa de la membrana asimétrica (capa azul oscura), mientras que la capa interna (azul claro) puede estar compuesta por diferentes materiales porosos [36].

Sin embargo, las membranas mixtas de fibra hueca siempre han sido muy difíciles de reproducir [37, 38]. Para enfrentar este desafío, se precisa avanzar en la comprensión de los factores que afectan al contacto entre las dos fases y encontrar mejoras en términos de permeabilidad y selectividad. En este sentido, se van a presentar unos parámetros eficaces para la preparación de membranas híbridas

planas: método de dispersión, casting y evaporación de disolvente, tratamiento de temperatura y vacío, porcentajes de carga inorgánica, etc. que pueden afectar al contacto entre el polímero y el tamiz inorgánico dentro de la membrana. Estos procedimientos serían más sencillos a nivel de laboratorio, pero permitirían, posteriormente, el trabajar a mayores escalas, por ejemplo, usando membranas de fibra hueca. Para alcanzar un modelo de membrana comercialmente viable se requerirá, por tanto, de una enorme superficie activa y se necesitarán conseguir mejoras tanto en permeabilidad como en selectividad.

Por otra parte, la *estructura microscópica* de las membranas discierne entre su *configuración*: simétricas (membrana con una sola capa homogénea) o asimétricas (superposición de capas de diferentes materiales, como en la Figura 2.4); y la porosidad que presentan (porosas y densas), estando este factor relacionado con su mecanismo de transporte en la separación. Las membranas porosas, aplicadas a la separación de gases, presentan un mecanismo de transferencia de materia basado en la interacción del gas a permear y membrana y/o los tamaños de las moléculas de la sustancia a permear y la dimensión de sus poros. Según la I.U.P.A.C., se clasifican en materiales macroporosos, mesoporosos o microporos cuando poseen tamaños de poro >50 nm, de 2 a 50 nm y < 2 nm, respectivamente. En función de esta clasificación se distinguen diferentes mecanismos de transferencia de gases en membranas porosas. En macroporosas tiene lugar el flujo laminar o viscoso, mecanismo no-selectivo que se da en las membranas cuyo tamaño de poro es mayor al recorrido medio de las moléculas que difunden. En mesoporosas se pueden distinguir tres tipos principales: (1) difusión Knudsen, el gas colisiona más frecuentemente con la pared del poro que con las otras moléculas de gas; (2) difusión superficial, el gas se adsorbe en la superficie y difunde a lo largo de la superficie del poro; y (3) condensación por capilaridad, la interacción entre el gas y la pared del poro produce condensación afectando a la difusión a través del poro. Por último, en las microporosas, el mecanismo tiene lugar por tamiz molecular, donde el tamaño del poro se aproxima al tamaño de las moléculas que difunden restringiendo el paso de las más voluminosas. Las membranas no porosas o densas siguen un mecanismo de disolución-difusión basado en la afinidad entre la sustancia permeante y la membrana. En el caso de membranas densas orgánicas, la estructura química y

los movimientos moleculares son los que determinan la eficiencia en la separación. En primer lugar, las moléculas se disuelven en el polímero y, posteriormente, difunden por la membrana. En el caso de las membranas híbridas, al tener una mayor proporción de matriz polimérica que de material poroso se produce un mecanismo de transporte predominante de disolución-difusión donde se incorpora el transporte de gas por el material inorgánico. Los parámetros más importantes en el estudio de las propiedades de transporte de las membranas se describen en profundidad en el apartado 2.3.



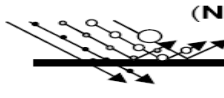
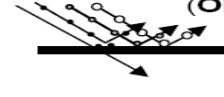
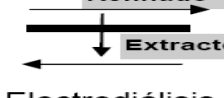


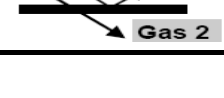
2.1.2. Aplicaciones de las membranas

Las membranas se pueden clasificar también atendiendo a su aplicación. Dependiendo del proceso de separación se requerirá un tipo de membranas concreto. Los procesos más usuales basados en la tecnología de membranas se presentan en la Tabla 2.1, indicándose el tamaño de las sustancias a separar, la fuerza impulsora y la estructura porosa más adecuada. Se puede observar que todos se producen en fase líquida, excepto en pervaporación, cuyo permeado se encuentra en fase vapor, y en separación de gases, cuyo permeado y retenido consisten en fases gaseosas. Éste último constituye el proceso de separación estudiado en esta tesis doctoral.

El transporte de gases a través de membranas, según se ha comentado previamente, está condicionado por la naturaleza y estructura de las mismas, así como por las propiedades físicas y químicas de las sustancias que las atraviesan. Es decir, tanto por la afinidad química con el material de la membrana como por la movilidad de los componentes gaseosos a su través. En las membranas poliméricas las propiedades de transporte están fuertemente influenciadas por algunas de las propiedades intrínsecas del polímero. Éstos son la estereoisometría, la flexibilidad de la cadena, el peso molecular medio, las interacciones entre las cadenas, el estado térmico del polímero (termorrígido o elastómero), la cristalinidad, la estabilidad térmica y química, las propiedades mecánicas, etc. Para ser efectivas en los procesos de separación de gases, las membranas tienen que cumplir unos ciertos criterios: el polímero debe permitir permear el gas a su través, las membranas deben lograr la

separación de los gases deseados y han de ser resistentes química, mecánica y térmicamente, además de poseer una permeabilidad elevada y alta selectividad [39]. En el apartado 2.2 se comentan las aplicaciones potenciales de las membranas para la separación de gases.

Tabla 2.1. Procesos de separación de membranas.

Proceso de separación	Sustancias retenidas (tamaño)	Permeado	Fuerza impulsora	Tipo de membrana
 <p>Microfiltración (MF)</p>	Micropartículas (0,1-10 μm)	Disolventes, disolución diluida	Δ Presión (0,1-5 bar)	Porosa
 <p>Ultrafiltración (UF)</p>	Macromoléculas, partículas (1-100 nm)	Disolventes, iones disolución diluida	Δ Presión (1-10 bar)	Microporosa
 <p>Nanofiltración (NF)</p>	Sustancias diluidas, partículas (0,5-5 nm)	Disolventes, iones disolución diluida	Δ Presión (10-40 bar)	Microporosa
 <p>Osmosis inversa (OI)</p>	Sustancias diluidas, partículas (< 1 nm)	Disolventes (agua, MeOH, EtOH)	Δ Presión (10-200 bar)	Densa
 <p>Diálisis, (ME)</p>	Moléculas, partículas (< 1 nm)	Disoluciones macromoleculares	Δ Conc	Densa o microporosa
 <p>Electrodialisis (ED)</p>	Moléculas, partículas no cargadas (< 1 nm)	Iones	Δ Potencial eléctrico	Densa o microporosa
 <p>Pervaporación (PV)</p>	Agua y sustancias contenidas (< 1 nm)	Vapor (disolventes/ agua)	Δ Pparcial (1-100 bar)	Densa o porosa
 <p>Separación de gas (GS)</p>	Gas inerte 1, moléculas	Gas inerte 2 de forma preferencial	Δ Pparcial (1-100 bar)	Densa o porosa

2.2. SEPARACIÓN DE MEZCLAS DE GASES POR MEMBRANAS

Las membranas poliméricas han constituido el campo más amplio y desarrollado en la separación de gases, tanto desde el punto de vista de la producción industrial como de las posibles aplicaciones. Se componen tradicionalmente de materiales poliméricos sintéticos extensamente utilizados que ofrecen una amplia gama de conformaciones funcionales y estructurales, y son económicos [40]. Para la separación de gases permanentes, estos polímeros suelen ser de naturaleza termorrígida, debido a sus propiedades mecánicas y mejores características de separación por tamaño en comparación con los polímeros elastómeros. Se han investigado diferentes familias de polímeros como materiales de separación de gases (policarbonatos, poliésteres, polisulfonas, poliimidas, y polipirrolidonas) [41], presentando las poliimidas y las polisulfonas, en general, mejores propiedades de transporte que otras familias de polímeros, lo que las hace más comunes en la separación de gases a escala industrial.

La eficiencia en el proceso de separación viene delimitada por el llamado límite superior de Robeson, límite utilizado ampliamente por los investigadores para comparar los resultados experimentales y verificar el rendimiento de las membranas. Este límite fue calculado inicialmente en 1991 [6] atendiendo a más de 300 referencias bibliográficas de membranas poliméricas. Posteriormente ampliado con más resultados y mezclas de gases en 2008 [7], y pone de manifiesto el compromiso existente entre la selectividad y la permeabilidad. La Figura 2.5 muestra el límite superior de Robeson para la separación O_2/N_2 con los resultados de membranas poliméricas puras (puntos negros por debajo o en el límite) y los de las membranas inorgánicas (puntos blancos en la zona superior). Por tanto, el desafío estaría en traspasar ese límite superior y posicionarse en la región atractiva desde el punto de vista comercial, de ahí la posibilidad de las MMMs, al incorporar las dos fases, para mejorar las propiedades permeoselectivas.

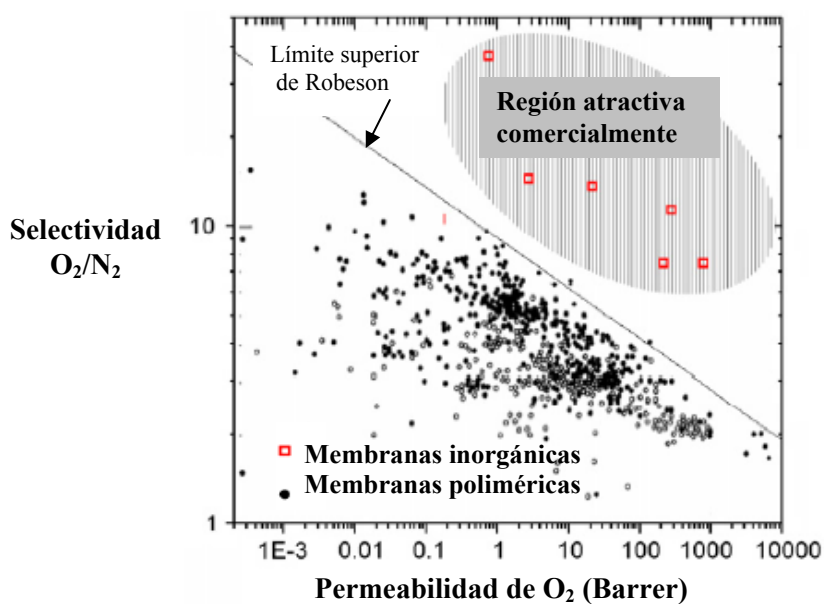


Figura 2.5. Selectividad O_2/N_2 frente permeabilidad de O_2 para diferentes membranas. Adaptado de [42].

La Tabla 2.2 resume las principales aplicaciones de las separaciones de gases a través de membranas divididas por su categoría y la mezcla de gases a separar. Entre ellas, como se introdujo previamente, el estudio de esta tesis doctoral se ha centrado en la recuperación de hidrógeno, la captura de dióxido de carbono y la producción enriquecida de nitrógeno y oxígeno del aire. En las siguientes secciones se detallan algunos de estos procesos de separación.

Tabla 2.2. Aplicaciones potenciales de las membranas para la separación de diferentes mezclas gaseosas [36].

Categoría	Gases	Aplicación separación de gases
Recuperación de hidrógeno	H ₂ /N ₂	Gas de purga de síntesis de amoníaco
	H ₂ /CH ₄	Recuperación de hidrógeno en refinerías
	H ₂ /CO	Ajuste de la relación de gas de síntesis
	H ₂ /O ₂	Pilas de combustible
Separación de aire	O ₂ /N ₂	Nitrógeno enriquecido de aire para su aplicación como inerte
		Oxígeno enriquecido de aire para combustión
		Oxígeno terapéutico
Separación de gases ácidos de gas natural	CO ₂ /CH ₄	Recuperación de CO ₂
	H ₂ S/CH ₄	Vertido de residuos de gas natural
	CO ₂ /N ₂	Tratamiento de gas ácido
Secado	H ₂ O/HC	Tratamiento de biogás
	H ₂ O/Aire	Secado de hidrocarburos
Separación de hidrocarburos	HC/Aire o HC/N ₂	Secado de aire
	HC/HC	Control de contaminación o recuperación de disolvente
Recuperación de helio	He/HC	Mejora del número de metano
	He/N ₂	Recuperación de helio de pozos de gas
		Recuperación de helio de aire de buceo

2.2.1. Purificación de hidrógeno

Las primeras membranas comerciales para separación y purificación de gases fueron fabricadas por la empresa Monsanto (ahora Permea, Inc., propiedad de Air Products and Chemicals) a mitad de los años 70 con el desarrollo de sistemas de fibra hueca [43]. Hoy en día, diferentes compañías como UOP, Air Products and Chemicals, Dow, DuPont y Grace producen unidades de membrana para la separación de gases a escala industrial.

Los sistemas de permeación de gases han ganado popularidad tanto en las áreas ingenieriles tradicionales como en las emergentes. Originalmente, estos

sistemas se desarrollaron para la recuperación de hidrógeno a partir de gas de purga de amoníaco [34, 40]. El pequeño tamaño molecular del H_2 (2,89 Å) da lugar a altas permeabilidades y fácil separación de otros muchos gases de mayor tamaño como el N_2 , CH_4 , y CO .

En estas últimas décadas, el hidrógeno representa un vector energético muy atractivo para paliar los problemas medioambientales y la crisis energética. El hidrógeno purificado tendría uso en pilas de combustible y en aplicaciones industriales y de alta tecnología. Para la producción de hidrógeno de alta pureza, el uso de membranas es uno de los procesos más efectivos, siendo las membranas de paladio y sus aleaciones las que más se utilizan en la actualidad. Sin embargo, desde hace años se están desarrollando nuevas membranas menos costosas y, a la vez, muy efectivas [44, 45].

2.2.2. Separación de aire

A finales de los años 80, se empezaron a realizar separaciones de otros gases con membranas, convirtiéndose especialmente popular su uso para la producción de nitrógeno enriquecido del aire (95-99% de N_2) [46]. Mientras que las técnicas tradicionales tales como la adsorción o la destilación criogénica son todavía necesarias para la producción a gran escala de nitrógeno de pureza ultra alta (> 99,999%), las membranas poliméricas dominan la baja pureza y aplicaciones de baja capacidad debido a su bajo costo y simplicidad [40]. Este nitrógeno de elevada pureza proporciona una atmósfera inerte útil en muchas aplicaciones. Por ejemplo, el recubrimiento de los tanques de combustible en aviones puede reducir la posibilidad de chispa que encienda los vapores de combustible o retardo del deterioro de los alimentos durante su transporte y almacenamiento. Por su parte, el oxígeno enriquecido del aire produce una mayor eficiencia de la combustión y, además, puede utilizarse en la asistencia a personas con capacidad pulmonar reducida. Esta separación de gases es una de las más difíciles hasta el momento ya que los coeficientes de solubilidad y difusividad de los dos gases son similares, lo que

conlleva a parecidas permeabilidades y, por tanto, modestas selectividades que hacen difícil la separación de alta pureza.

2.2.3. Tratamiento de gas natural

La separación del gas natural ha despertado un interés notable en los últimos años. El crecimiento del mercado del gas natural a nivel mundial es importante previendo incluso duplicarse entre 2001 y 2025 [47]. Al igual que con otros combustibles fósiles, el gas natural se debe purificar antes de su uso, una tarea cada vez más difícil por el agotamiento de los pozos. La Tabla 2.3 muestra algunos de los componentes más comunes, sus niveles normales en los pozos, y los niveles necesarios para el transporte por tubería. Más comúnmente, el dióxido de carbono es el principal componente a eliminar ya que puede formar ácido carbónico, lo que lleva a la corrosión de tuberías. El sulfuro de hidrógeno también se debe eliminar, porque es tóxico y causa corrosión [48]. La mayor parte del gas natural se purifica actualmente con ayuda de la absorción de aminas, siendo una alternativa ambientalmente indeseable y costosa. Algunos estudios han demostrado la eficiencia económica de un proceso híbrido en el que las membranas eliminen la mayor parte del dióxido de carbono que finalice pasando la corriente por una columna de disolución de aminas [49]. Sin embargo, algunos yacimientos de gas natural poseen tanto dióxido de carbono que es económicamente inaccesible mediante la tecnología disponible, por lo que el uso de membranas podría hacer económica la recuperación de metano de estos depósitos. Un factor importante en la utilización de membranas para la purificación del gas natural es su capacidad para soportar las altas presiones de alimentación que suelen emplearse. Por otra parte, debido a la variedad de los componentes encontrados en la alimentación de gas natural es preciso tener en cuenta que las membranas deben tolerar esos contaminantes.

Dentro de este apartado es necesario destacar la separación de dióxido de carbono. Además de los requerimientos específicos de tratamiento para la venta de gas natural, el dióxido de carbono es considerado uno de los principales contribuyentes al calentamiento global. Su captura y almacenamiento se ha

identificado como una posible solución para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera. Sin embargo, la captura de dióxido de carbono con disoluciones de aminas, tecnología madura, tiene como se ha indicado, unos costes muy elevados [50]. En este sentido, se necesitarían también tecnologías de separación eficientes, donde las membranas podrían cubrir estas necesidades [51].

Tabla 2.3. Intervalos típicos de composición de alimentación y especificaciones de salida de las corrientes de gas natural [48].

Componente	Composición típica de alimentación (mol %)	Especificaciones de venta (mol %)
CH ₄	70-80%	90%
CO ₂	5-20%	<2%
C ₂ H ₆	3-4%	3 - 4%
de C ₃ a C ₅	~3%	~3%
C ₆ y mayores	0,5-1%	0,5 – 1%
N ₂	~1-4%	<4%
H ₂ S	<100 ppm	<4 ppm
H ₂ O	saturada	<100 ppm

2.2.4. Otras separaciones de interés

Las membranas son potencialmente útiles para muchas otras separaciones, como se ha visto en la Tabla 2.2. Resulta de interés, por ejemplo, la separación de olefinas y parafinas donde no existe una amplia diferencia de tamaño, o en mezclas es deseable eliminar las moléculas de gas grandes que, habitualmente, son los componentes de la alimentación más condensables. Otro ejemplo particular podría ser la separación n-butano/i-butano ya que la producción de isobutano a partir de la isomerización de n-butano ha sido incapaz de satisfacer sus altas demandas como refrigerante y para la producción de mezclas de gasolina de alto octanaje. En las refinerías y plantas petroquímicas, el proceso de destilación requiere el uso de grandes torres con altas relaciones de reflujo para la separación de mezclas gaseosas con temperaturas de ebullición cercanas, como es el caso de n-butano (T_{eb} -0,6 °C) y

de isobutano ($T_{eb} -10\text{ }^{\circ}\text{C}$) [27]. Por tanto, este proceso es costoso y de escasa eficiencia energética, por lo que las membranas podrían realizar un papel importante permitiendo la separación de estas moléculas de gas con mayor selectividad.

2.3. TRANSPORTE DE GASES EN MATERIALES DE MEMBRANA

En el aspecto más general e ideal, un material de membrana debe ser química y físicamente estable en las condiciones previstas de utilización y tener la productividad y la selectividad dictadas por el volumen y la economía de proceso. Además, los materiales de membrana deben adaptarse para llevar a cabo la separación en función del tamaño, la forma y/o las propiedades químicas de los gases a separar.

El transporte de gases por membranas poliméricas viene determinado por las dos contribuciones a la densidad de flujo: (1) la solubilidad de los componentes en la membrana y (2) la movilidad cinética de los componentes gaseosos a su través. El producto de los coeficientes de adsorción y difusión, respectivamente, da una medida de la productividad global intrínseca de la membrana, la *permeabilidad*. Este resultado refleja la base del modelo “disolución-difusión” utilizado para describir la permeabilidad, el cual fue propuesto por primera vez de forma cualitativa por Graham en 1866 [52] y cuantificado por von Wroblewski en 1879 [53]. Mitchell [54] observó diferentes relaciones de permeación para distintos materiales (por ejemplo caucho natural y nitrato de celulosa) y para cada gas, lo que demuestra: (1) que los diferentes gases permeaban a diferentes velocidades, y (2) que se podía alcanzar un factor de separación de uno sobre el otro. Este factor, también denominado *selectividad*, es una medida intrínseca de la eficacia de una membrana al separar un gas penetrante frente a otro. En 1995, Wijmans y Baker [55] publicaron una revisión sobre el modelo de disolución-difusión que a día de hoy cuenta con 500 citaciones.

Las observaciones anteriores reflejan diferencias en la adsorción, difusión, y coeficientes de permeabilidad para diferentes gases. Fick, a mitad del siglo XIX [56],

así como Knudsen [57], Barrer y James [58], a mitad del XX, avanzaron en el campo de la permeación. Fick define, en su famosa ley, el coeficiente de difusión como la constante de proporcionalidad entre el flujo y el gradiente de concentración (potencial químico) [56]. La adsorción de los materiales elastómeros sigue de forma general la ley de Henry. Más recientemente, en 1976, la adsorción de los materiales termorrígidos se comenzó a entender como la suma de la ley de Henry y los dominios de Langmuir, mediante el modelo de “modo dual”, propuesto por Paul y Koros [59]. Estos términos, que definen el comportamiento de los materiales de membrana, se detallan a continuación.

2.3.1. Parámetros de permeación de gases

Las membranas poliméricas se caracterizan típicamente por dos parámetros básicos: permeabilidad (P_i) del componente i , y selectividad, (α_{ij}) del componente i respecto al j . Estos parámetros se han adaptado a membranas inorgánicas. En una separación de gases la permeabilidad de la membrana se calcula mediante la normalización del caudal de gas, Q_i , por el espesor, l , el área de la membrana, A , y la caída de presión parcial a través de una membrana, Δp_i (fuerza impulsora entre el lado de la alimentación o retenido y el lado del permeado); como se muestra en la Ec. 2.1:

$$P_i = \frac{Q_i \cdot l}{A \cdot \Delta p_i} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Las unidades de permeabilidad en polímero se miden normalmente en Barrer, definido como:

$$\text{Barrer} = 1 \times 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

La permeación a través de una membrana polimérica se produce por un mecanismo acoplado de adsorción y difusión [55]. En este aspecto, la permeabilidad

es, a su vez, igual al producto de un coeficiente de difusión efectivo, D_i , y un coeficiente de adsorción efectivo, S_i :

$$P_i = D_i \cdot S_i \quad (\text{Ec. 2.3})$$

donde S_i es el coeficiente de solubilidad aparente del componente i e indica cuanto gas puede retener la membrana en equilibrio con una fugacidad de gas dada, y D_i es una medida de la movilidad de las moléculas penetrantes en la membrana. Estos dos conceptos se tratarán con más detalle de forma separada en los siguientes subapartados.

Para un par de gases i, j la selectividad ideal, $\alpha_{i/j}$, se define como:

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} \quad (\text{Ec. 2.4})$$

La Ec. 2.4 se utiliza cuando las permeabilidades individuales de cada especie se conocen para el material. Normalmente la permeabilidad del gas más lento se utiliza como denominador, por lo que la selectividad es mayor o igual a uno. Cuando la permeabilidad se define según la Ec. 2.3, la selectividad se puede expresar de forma más amplia mediante:

$$\alpha_{i/j} = \left[\frac{D_i}{D_j} \right] \left[\frac{S_i}{S_j} \right] = \alpha_{i/j}^D \cdot \alpha_{i/j}^S \quad (\text{Ec. 2.5})$$

La relación (D_i/D_j) se refiere a la selectividad por difusividad $\alpha_{i/j}^D$, reflejando la diferencia de tamaños moleculares de los gases. El cociente (S_i/S_j) es la selectividad por solubilidad $\alpha_{i/j}^S$.

Cuando las mezclas de gases permean a través de la membrana, la presencia de un gas puede, en algunas circunstancias, influenciar el transporte de alguno de los otros gases. En estos sistemas, la selectividad ideal, determinada como cociente de permeabilidades de gases puros, puede no ser una medida apropiada de la selectividad real, o factor de separación real, de una membrana. La selectividad real,

$\alpha_{i/j}^*$, se determina de igual forma que la Ec.2.4 pero usando permeabilidades obtenidas al separar mezclas.

En el apartado 2.2 se introdujo el límite superior de Robeson y la correspondiente relación entre la permeabilidad y selectividad. Esta curva se desarrolló originalmente como una relación empírica [6], y después mediante una base teórica por Freeman [60]. Robeson proporciona las curvas en términos de los parámetros empíricos k y n siguiendo la Ec. 2.7:

$$P_A = k\alpha_{AB}^n \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Tanto Robeson como Freeman predijeron que el parámetro exponencial, n , está relacionado con la diferencia de tamaño entre los dos gases penetrantes, A y B . El otro parámetro, k , depende de la adsorción relativa de los dos gases y de las propiedades del polímero, como el espaciado entre las cadenas (fracción de volumen libre) y la rigidez de las cadenas poliméricas. Dado un par de gases, las adsorciones relativas son fijas y, por lo tanto, la estructura del polímero es el principal factor que afecta a las propiedades de transporte. A grandes rasgos, un incremento del espacio entre las cadenas aumentará la permeabilidad y un aumento de la rigidez de las cadenas incrementará la selectividad.

2.3.2. Difusión de gases

2.3.2.1. Difusión en polímeros

La difusión en los polímeros se lleva a cabo localmente a través de “huecos” transitorios que surgen a causa de las fluctuaciones térmicas que provocan desplazamientos aleatorios por segmentos dentro de la matriz polimérica densa [30]. Una molécula de gas adsorbida es atrapada normalmente en una cierta posición por los segmentos de polímero que la rodean (estado inicial) hasta un momento en el que se crea un nuevo hueco de tamaño adecuado. Estas fluctuaciones térmicas permiten el desplazamiento de la molécula de gas haciéndola saltar a una nueva posición de equilibrio. El salto se completa mediante el cierre del hueco y el desplazamiento de

la molécula de gas, que queda ahora atrapada en su nueva posición (estado final). La Figura 2.6 ilustra un esquema de este mecanismo.

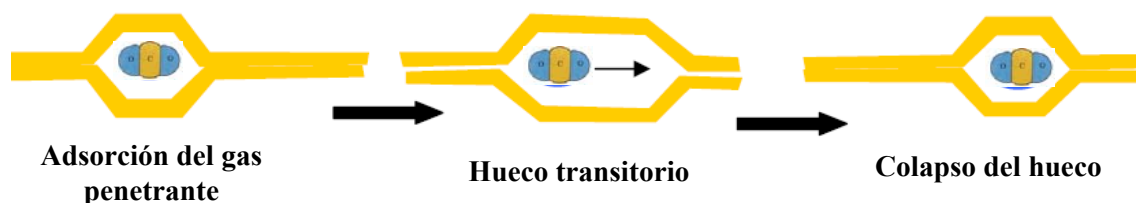


Figura 2.6. Esquema de la difusión de una molécula de gas en una matriz polimérica [61].

Debido a que tanto la frecuencia como el tamaño de estas fluctuaciones se incrementan con la temperatura, los coeficientes de difusión y, por tanto, las permeabilidades de los gases, P , aumentan con la temperatura siguiendo la expresión de Arrhenius (Ec. 2.7):

$$P = P_0 \exp^{(-E_p / RT)} \quad (\text{Ec.2.7})$$

donde P_0 , el factor pre-exponencial; R , la constante universal de los gases; T , la temperatura absoluta; y E_p , la energía de activación. Por lo general, esto favorece a las moléculas más grandes por lo que la selectividad por difusión generalmente disminuye con la temperatura.

2.3.2.2. Difusión en materiales inorgánicos porosos

La difusión en materiales inorgánicos viene determinada por su estructura porosa. Por ejemplo, los materiales zeolíticos poseen estructuras microporosas con dimensiones similares a los tamaños dinámicos de las moléculas de los gases a separar, mientras que los materiales mesoporosos ordenados presentan poros más grandes y su transporte estaría gobernado por la difusión tipo Knudsen.

Cuando una molécula de gas es capaz de atravesar la estructura porosa siendo la otra recluida debido a su mayor tamaño, la selectividad, de forma ideal, podría

llegar a infinito. En los casos en los que los dos gases que permean pueden entrar en los microporos la molécula más grande podría renunciar a algunos grados de libertad rotacional para el tránsito hacia el camino definido por la estructura cristalina, alcanzándose, por lo tanto, una selectividad entrópica adicional. Esto ocurre cuando hay una diferencia de tamaño o forma entre dos tipos de molécula de gas a separar, ya que el número de configuraciones permitidas en el estado de transición será mayor para gases más pequeños [42]. Al igual que los polímeros, el coeficiente de difusión en los tamices moleculares aumenta con la temperatura a medida que disminuye la selectividad por difusión. Esto puede expresarse también mediante la expresión de Arrhenius (Ec.2.7).

2.3.3. Adsorción de gases

2.3.3.1. Adsorción en polímeros

La adsorción de un polímero se describe de forma general por el modelo “modo dual”. Según este modelo, las moléculas pueden adsorberse en uno o dos modos, que comprenden las regiones de la ley de Henry, y regiones de Langmuir [59]. La adsorción C_i del componente i se expresa en términos del coeficiente de la ley de Henry k_D , y de los parámetros de adsorción de Langmuir: b (la constante de afinidad), y C'_H (la constante de saturación del hueco), en función de la presión p_i , según la Ec.8:

$$C_i = k_{D,i} p_i + \frac{C'_H b_i p_i}{1 + b_i p_i} \quad (\text{Ec.2.8})$$

La adsorción de un polímero está correlacionada con la fracción de volumen libre [62, 63]. El modo de Langmuir se produce sólo en los polímeros por debajo de su temperatura de transición vítrea, con un exceso de volumen libre sin estar en equilibrio. La cantidad de sitios de Langmuir depende de cómo de distanciada está la temperatura de transición vítrea de los polímeros y su estado termodinámico actual, como se muestra en la Figura 2.7. Por otro lado, las constantes del coeficiente de la

ley de Henry y las constantes de afinidad de Langmuir aumentan con la condensabilidad del gas que permea [36].

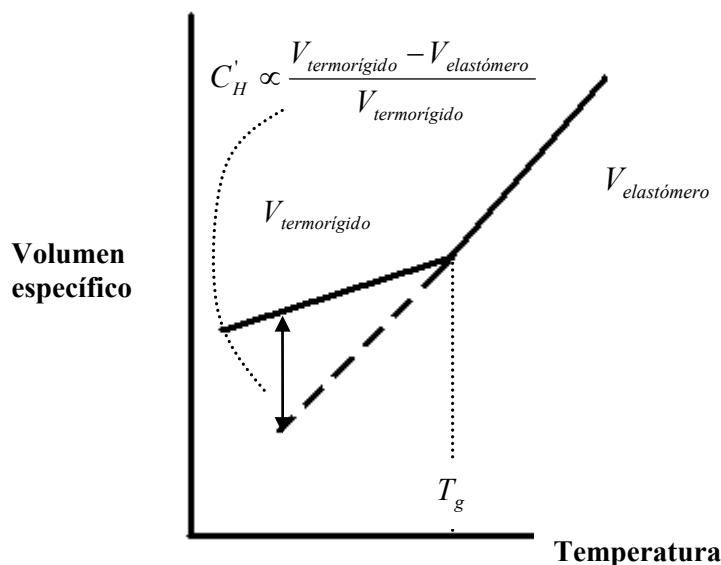


Figura 2.7. Croquis que muestra la naturaleza del volumen libre del polímero sobre la temperatura de transición vítrea del material [36].

La plastificación es un fenómeno que ocurre como resultado de la dilatación o hinchamiento de las cadenas poliméricas de una membrana debido al paso de un gas altamente soluble a altas presiones. Se produce un aumento de la flexibilidad de las cadenas y un mayor espaciado [64, 65] implicando huecos transitorios menos selectivos. Este hinchamiento tiene lugar debido a la adsorción excesiva en la región de la ley de Henry, después de que los sitios estén llenos en la región de Langmuir. Este fenómeno ocurre con más frecuencia con CO_2 a altas presiones que con otros gases de uso común en las separaciones (He , N_2 , Ar , CH_4) puesto que es considerablemente más soluble, particularmente en polímeros termoestables [66]. Sin embargo, también se puede producir por otras especies condensables (con elevadas temperaturas críticas) en condiciones más moderadas (incluyendo compuestos orgánicos, tales como los aromáticos). Operacionalmente, esto se puede ver como un aumento en la permeabilidad de ambos gases con una pérdida de selectividad irreversible al superar la presión de plastificación [64, 67]. La Figura 2.8 representa un boceto de la permeabilidad de CO_2 vs. la presión en una separación CO_2/CH_4 . A

medida que aumenta la presión de CO_2 , se obtienen menores permeabilidades debido a la disminución de la difusión hasta un punto en el que se inicia de plastificación (línea discontinua vertical), que se traduce en una elevada permeabilidad de CO_2 con su correspondiente pérdida de la selectividad estimada de la membrana.

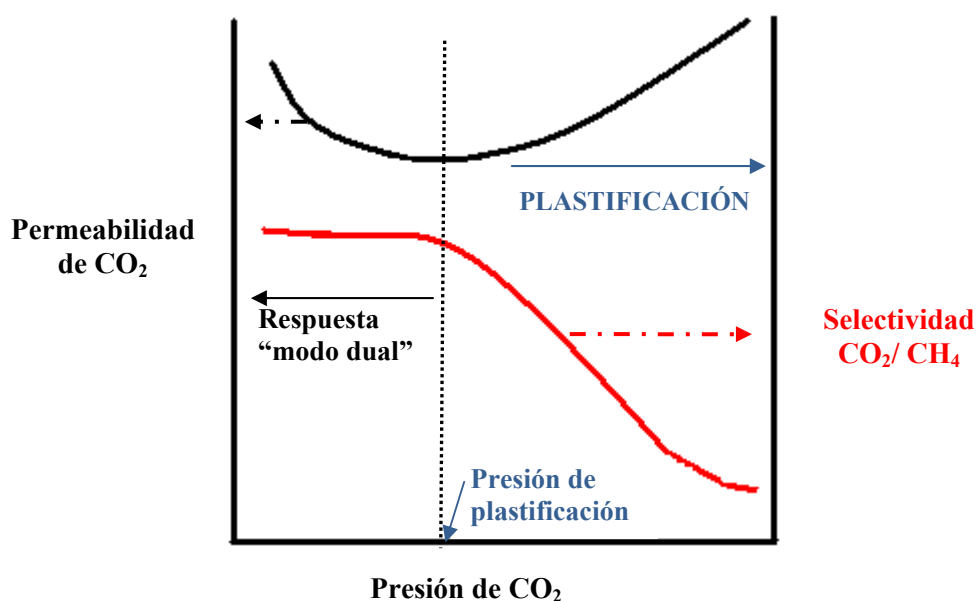


Figura 2.8. Respuesta típica de una membrana con plastificación de CO_2 [68].

Si se necesita trabajar a altas presiones una de las opciones para reducir la plastificación sería el uso de entrecruzamiento químico o el acondicionamiento de la membrana a altas temperaturas, generalmente unos grados por encima de la de transición vítrea del polímero durante un período corto de tiempo [69]. El entrecruzamiento, por ejemplo, crea una red en la que las cadenas poliméricas entrelazadas son mucho menos susceptibles a la influencia de gases penetrantes del exterior. El entrecruzamiento no estabiliza una membrana a una presión de gas de forma indefinida, pero provee de mayor resistencia a la plastificación si se compara con las membranas que no se han tratado [67, 70, 71].

2.3.3.2. Adsorción en materiales inorgánicos

La adsorción en tamices moleculares puede describirse por la Ec. 2.8, con la modificación de la configuración k_D igual a cero ya que no hay regiones de la ley de Henry en los tamices moleculares. Los sitios para la adsorción de Langmuir ocurren comúnmente en el cruce del canal y en cavidades dentro del marco de la estructura del material inorgánico. Por ejemplo, el mecanismo de transporte de los compuestos organometálicos porosos, MOFs, se da preferencialmente por adsorción donde cobraría una mayor importancia su selectividad por solubilidad que por difusividad, puesto que generalmente uno de los componentes a separar presenta mayor afinidad por los centros activos del material bloqueando en cierta medida el paso del otro componente.

2.3.4. Modelos de transporte en membranas híbridas

El mecanismo de transporte de gases en MMMs viene delimitado por los materiales que la conforman. Para predecir las propiedades de transporte sería necesario conocer las propiedades de ambas fases constituyentes de forma independiente. A tal efecto, se han desarrollado modelos de transporte teóricos de MMMs. No obstante, la adhesión entre las fases suele presentar habitualmente alguna configuración no ideal, necesitando de mecanismos donde, además de las fases orgánica e inorgánica, entre en juego una tercera fase relacionada con el contacto entre ellas [1, 38, 72].

En 1873 Maxwell [73] desarrolló un modelo particularmente útil relacionando las ecuaciones que gobiernan el potencial eléctrico y el flujo a través de la membrana, permitiendo la aplicación de esta ecuación para el transporte en MMMs [74]. A continuación se propone un modelo de transporte generalizado para el cálculo de la permeabilidad efectiva de una MMMs ideal:

$$P_{mm} = P_c \left[\frac{n \cdot P_d + (1-n)P_c - (1-n)\Phi_d(P_c - P_d)}{n \cdot P_d + (1-n)P_c + n\Phi_d(P_c - P_d)} \right] \quad (\text{Ec. 2.9})$$

donde P_{mm} es la permeabilidad efectiva para un gas penetrante en una membrana híbrida con una fracción de volumen Φ_d de fase dispersa (d) en una fase continua (c). P_c y P_d representan las permeabilidades en las fases continuas y dispersas, y n es un factor de forma de la fase dispersa que varía de 0 a 1. Para partículas esféricas este factor corresponde a $1/3$, conociéndose como “Modelo de Maxwell”. Su expresión matemática se muestra en la Ec. 2.10 [73]:

$$P_{mm} = P_c \left[\frac{P_d + 2P_c - 2\Phi_d(P_c - P_d)}{P_d + 2P_c + \Phi_d(P_c - P_d)} \right] \quad (\text{Ec. 2.10})$$

Este modelo se ha aplicado por varios investigadores para predecir el comportamiento de la membrana híbrida [3, 75-77]. Parece describir bien la permeabilidad para MMMs ideales con $0 < \phi_d < 0,2$. Sin embargo, mayores valores de fracción de volumen de fase dispersa producen desviaciones significativas respecto de la Ec. 2.10. Además, este modelo no tiene en cuenta ni la distribución de tamaños de partícula, ni la forma de la partícula, ni la agregación de las partículas. Debido a estas limitaciones, se propuso otro modelo similar (inicialmente aplicado para el módulo elástico de compuestos particulados), denominado de Lewis-Nielsen [78], el cual se expresa según la Ec. 2.11:

$$P_{mm} = P_c \frac{1 + 2((\lambda_{dc} - 1)/(\lambda_{dc} + 2))\phi_d}{1 - ((\lambda_{dc} - 1) + /(\lambda_{dc} + 2))\phi_d \psi} \quad (\text{Ec. 2.11})$$

donde

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_{\max}}{\phi_{\max}^2} \right) \phi_d \quad (\text{Ec. 2.12})$$

λ_{dc} la relación entre las permeabilidades P_d/P_c . y ϕ_{\max} es la fracción de volumen de empaquetamiento máximo del relleno de partículas, siendo un parámetro sensible a la morfología de las partículas (ϕ_{\max} es 0,64 para un empaquetamiento cerrado aleatorio de esferas uniformes). También hay que tener en cuenta que cuando $\phi_{\max} \rightarrow 1$, el modelo de Lewis-Nielsen se reduce al modelo de Maxwell. Entre estos dos modelos, el de Lewis-Nielsen es más atractivo cuando se utilizan porcentajes de carga elevados puesto que cubre un amplio rango de ϕ_d (siempre que esté por debajo

del ϕ_{\max}) [79]. En el trabajo de Petropoulos [80] se puede encontrar un resumen comparativo de varios de los modelos.

2.4. MEMBRANAS HÍBRIDAS POLÍMERO-MATERIAL NANOESTRUCTURADO POROSO

Con objeto de alcanzar la región atractiva comercialmente [6, 7], se deben proponer y desarrollar nuevos materiales y morfologías de membrana que presenten alta selectividad sin pérdidas de permeabilidad. Entre las diferentes estrategias que se podrían emplear estarían: *i*) la síntesis de nuevos polímeros con mejores prestaciones, *ii*) la modificación de las propiedades y de la estructura de polímeros ya existentes, *iii*) la combinación de dos polímeros en la membrana (denominadas membranas copoliméricas), *iv*) la obtención de membranas asimétricas de polímero-tamiz molecular o polímero-polímero de altas prestaciones, o *v*) la preparación de membranas híbridas. Esta última estrategia consiste en embeber de forma adecuada “ingredientes” inorgánicos específicos (materiales nanoestructurados porosos) en la matriz polimérica para incrementar el desarrollo permeoselectivo del polímero.

2.4.1. Definición de MMM

Cuando las MMMs (membranas mixtas, denominadas también membranas híbridas) incorporan materiales inorgánicos a matrices orgánicas presentan la ventaja de combinar los aspectos positivos de ambas fases: las propiedades superiores de transporte y mayor estabilidad química y térmica de los tamices inorgánicos con las buenas propiedades mecánicas, bajo precio y fácil procesamiento industrial de los polímeros [1, 81]. En este sentido, la idea de mezclar estas dos fases podría conducir a una mejora en términos de eficiencia selectiva en la separación de gases [1, 37, 79].

En términos económicos, el precio de una membrana polimérica para separar mezclas gaseosas puede rondar los 80 €/m² [82] (ejemplo de membrana aplicada hacia la captura de CO₂). La siguiente generación de membranas para estas mismas

separaciones (pero con mucha mayor selectividad) podrían ser las totalmente inorgánicas de material nanoestructurado poroso, con un precio estimado de 10-100 veces más caro que el equivalente de membranas poliméricas [5]. Esta diferencia de precio podría ser tolerada únicamente en aplicaciones específicas (por ejemplo, en separaciones a alta temperatura) donde las membranas poliméricas tuvieran limitaciones que impidiera su correcto funcionamiento [83]. En concreto, el precio de las membranas inorgánicas estimado fue de 2000 [84] ó 2500 [85] €/m², claramente fuera del alcance que las actuales demandas pueden afrontar. Por tanto, en el aspecto económico, sería deseable una situación intermedia en la que, renunciando a parte de la mejora prometida en cuanto a la selectividad de estas membranas inorgánicas, se alcanzara un coste intermedio. Esta nueva generación de membranas con una situación intermedia la aportarían las ya mencionadas membranas híbridas (o mixtas).

La Figura 2.9 representa un esquema de transporte de gases en una membrana mixta plana donde, atendiendo al diámetro cinético de la mezcla gaseosa a separar (A/B), se reduciría la velocidad de transporte de B (gas más voluminoso) frente a A (gas de menor diámetro molecular). La molécula de gas A es capaz de pasar por los poros del material inorgánico además de atravesar el polímero mediante disolución-difusión mientras que el gas B (gas de mayor diámetro molecular) tiene dificultado el acceso a los poros produciendo una separación preferencial de un gas frente al otro.

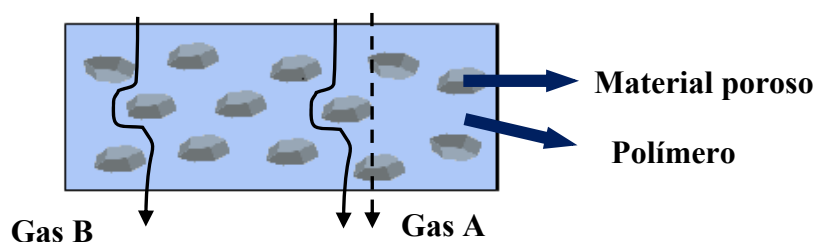


Figura 2.9. Modelo simplificado de separación de gases en una membrana mixta.

2.4.2. Evolución de las MMMs

La incorporación de partículas inorgánicas o rellenos en materiales poliméricos se ha examinado para muchas aplicaciones. Estos rellenos se han utilizado para aumentar las propiedades mecánicas de la matriz polimérica original y para mejorar las propiedades de separación sobre las de los materiales poliméricos en separaciones de líquidos o pervaporación. Por ejemplo, se han integrado partículas o fibras inorgánicas de metal o sílice, como rellenos en polímeros de aplicación industrial para incrementar su resistencia mecánica y rigidez [86, 87]. Asimismo, se han dispersado en matriz polimérica carbón activado u otros adsorbentes mejorando las capacidades de filtración para partículas microscópicas y submicroscópicas como las enzimas [88].

Hace más de tres décadas se empezaron a usar zeolitas, tamices moleculares de carbono o carbón activado en membranas poliméricas buscando mejoras en el campo de la pervaporación. Un trabajo de Hennepe y cols. [89] con bioreactores de membrana en procesos de fermentación mostró aumentos de permeabilidad y selectividad de alcohol en agua usando silicalita-1 (tamiz molecular hidrofóbico basado en silicio) en una matriz del polímero elastómero PDMS. En aplicaciones afines se han usado otras zeolitas (Y y ZSM-5) en PDMS [90], y zeolita 4A y 13X en acetato de celulosa [91]. También han examinado con membranas de silicalita-1 y PDMS otras separaciones, como la eliminación de hidrocarburos halogenados [92, 93] y compuestos aromáticos [94] del agua por pervaporación. Jia y cols. [95] encontraron buenos resultados para la separación etanol/agua, pero mostraron solo pequeñas mejoras en la separación gaseosa de O₂/N₂ para las membranas mixtas de silicalita-1 y PDMS. La pervaporación en MMMs se fue extendiendo a otros polímeros elastómeros y a otras separaciones (metanol/tolueno [75], tolueno/etanol [96], compuestos orgánicos volátiles (COVs) [97], etc.). Además, también se han utilizado zeolitas y carbones activados como adsorbentes dispersos en polímero mejorando la eliminación/recuperación de COVs de agua [98].

Las investigaciones centradas específicamente en el uso de membranas mixtas en separaciones de gases con tamices moleculares comenzaron en la década

de los 70. Paul y Kemp, en 1973 [99], advirtieron un efecto de tiempo de retraso difusional de CO_2 y de CH_4 al añadir zeolita 5A a PDMS. Observaron que había una adsorción por inmovilización de CO_2 y de CH_4 en la zeolita 5A. Posteriormente, Kulprathipanja y cols. [100] observaron que la incorporación de silicalita-1 en acetato de celulosa (hasta el 25% en peso) mejoraba ligeramente la selectividad O_2/N_2 de 3,0 a 4,3. Jia y cols. [101], además del trabajo de pervaporación, examinaron permeabilidades de varios gases, incluyendo O_2 , N_2 , CH_4 y CO_2 con MMMs de silicalita-1-PDMS. Observaron al aumentar la carga de silicalita-1 pequeños incrementos en las permeabilidades de los gases rápidos y disminuciones en las permeabilidades de los más lentos. A sus mayores cargas (70 % en peso de silicalita-1 en PDMS) señalaron una mejora de selectividades O_2/N_2 de 2,14 a 2,92 y CO_2/CH_4 de 3,42 a 8,86. Duval y cols. [102] examinaron una amplia gama de zeolitas (5A, silicalita-1, 13X) y tamices moleculares de carbón comercial para diferentes polímeros elastómeros (PDMS, caucho etileno-propileno, etc.). Para la separación CO_2/CH_4 , utilizando películas mixtas de caucho nitrilo butadieno (NBR) con zeolita KY (46 % (vol.)), reportaron una mejora significativa en la selectividad CO_2/CH_4 de 13,5 a 35. A su vez, lograron ligeras mejoras de selectividad O_2/N_2 de 3,0 a 4,7 para una membrana híbrida de caucho etileno-propileno con el 53 % (vol.) de silicalita-1.

Si bien los primeros trabajos de MMMs se realizaron con polímeros elastómeros (“rubbery polymers”), después se comenzaron a examinar polímeros termoestables (“glassy polymers”). Gür [103], utilizó zeolita 13X como relleno inorgánico en polisulfona (PSF) con la esperanza de mejorar la permeabilidad del gas por la cinética de adsorción favorable y difusión superficial de los poros de la zeolita hasta con cargas del 20 % (vol.). Sürer y cols. [104] mostraron mejoras en selectividad O_2/N_2 de 3,7 a 4,4 al incorporar la zeolita 4A y 13X en otro polímero termoestable, polietersulfona.

En general, aunque se lograron comportamientos favorables empleando zeolitas como fase dispersa para mejorar la permeabilidad y selectividad de varios polímeros [105-109], incluyendo los ejemplos mencionados previamente, estos resultados de selectividad seguían siendo inferiores a los deseables en aplicaciones

industriales por lo que se pone de manifiesto la necesidad de encontrar una ruta alternativa para los materiales poliméricos e inorgánicos existentes [37, 81]. Si bien la evolución inicial de las MMMs para separación de gases comenzó ya en los años 70 con la incorporación de cargas inorgánicas convencionales (zeolitas, tamices moleculares de carbono o sílice) con dimensiones adecuadas para discriminar dos gases a separar, es a comienzos del S.XXI cuando emergió de forma exponencial la investigación del comportamiento de las MMMs incluyendo modificaciones de los materiales convencionales o introduciendo nuevos materiales con mayor nivel de potencialidad que permitan solventar los problemas de adhesión entre las dos fases. Chung y cols. [1] publicaron, en 2007, una revisión con los avances más importantes en MMMs indicando los polímeros y rellenos inorgánicos utilizados junto con los resultados de permeabilidad y selectividad de determinadas mezclas de gases.

En general, muchos investigadores han identificado dificultades en la obtención de un buen contacto polímero-tamiz inorgánico con polímeros termoestables [75, 110, 111] tales como las poliimidas. Hace más de una década, el grupo del Prof. Koros [3, 11] presentó algunas cuestiones clave para la formación con éxito de MMMs con polímeros termoestables. Para enfrentar el problema de los huecos no selectivos que permiten el paso de los gases por la interfase polímero-tamiz, se han propuesto algunas técnicas que han resultado ser eficaces, como por ejemplo, el tratamiento del material con organosilanos que modifique la hidrofobicidad o la creación de una rugosidad adicional que mejore su entrelazado con las cadenas poliméricas. Estos tratamientos superficiales se describirán próximamente en el apartado 2.4.3.

Adicionalmente a la realización de modificaciones superficiales a los rellenos comúnmente utilizados en MMMs en este trabajo se ha hecho un especial hincapié en la selección apropiada de las fases orgánica e inorgánica, incorporando materiales novedosos con propiedades atractivas, denominados como materiales especiales. Entre ellos se encuentran las esferas de sílices mesoporosa ordenada (MSSs), las esferas huecas de zeolita (HZSs) o los compuestos organometálicos porosos (MOFs). Los aspectos de estos materiales prometedores alternativos se expondrán en el apartado 2.4.4.

La Figura 2.10 presenta mediante diagrama de barras el incremento del número de trabajos de investigación publicados de membranas para separación de gases (GS), en color gris. Al mismo tiempo, en azul, se muestran las que corresponden a membranas híbridas polímero-material nanoestructurado, siendo los últimos cinco años los que se han dedicado de forma intensiva a este estudio. De la misma forma, la tabla interior revela el número de publicaciones desde 2007 (cuando se comenzó esta tesis doctoral) hasta el presente* para MMMs con aplicación a la separación de gases en general y las preparadas con los tres tipos de materiales nanoestructurados porosos embebidos en matriz polimérica que van a analizarse aquí.

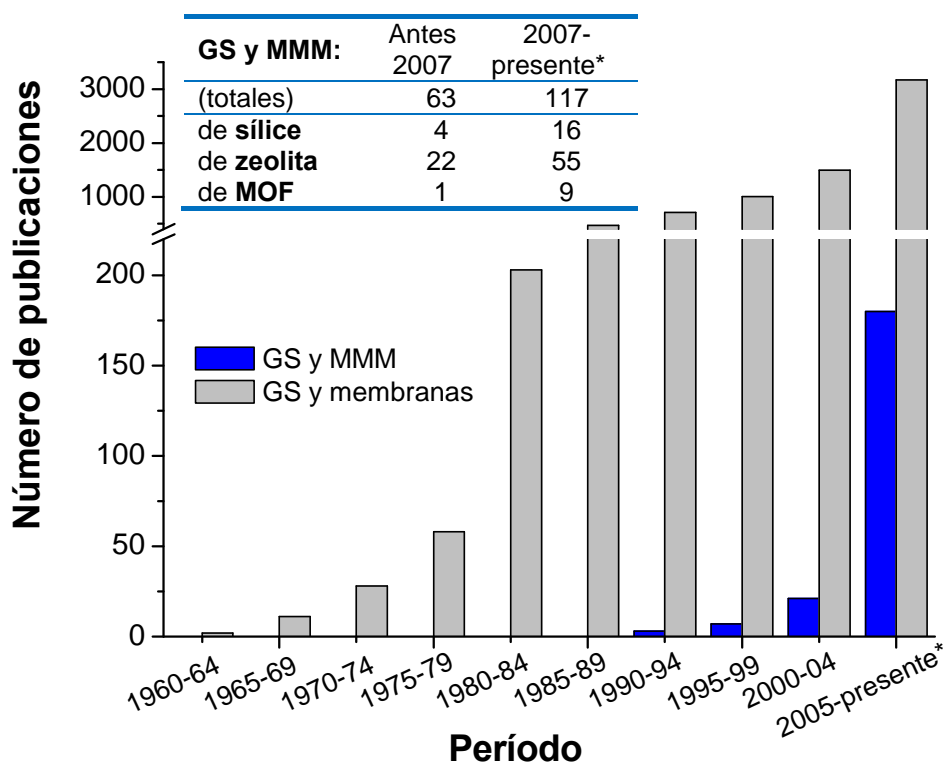


Figura 2.10. Estudio de la evolución del número de publicaciones de “separación de gases (GS) con membranas y con MMMs”, distinguiendo en la tabla interior las dedicadas a MMMs compuestas por sílice, zeolita y MOF en los últimos cuatro años. Los resultados se han tomado de la base de datos Scopus de 1960 hasta el presente (*06/2011).

2.4.3. Morfologías de la interfase orgánica-inorgánica

Para fabricar membranas híbridas de forma eficiente es necesario conocer las variables que más afectan a su rendimiento. Su rendimiento global no consiste únicamente en la suma de las propiedades intrínsecas de cada fase (orgánica e inorgánica) [1]. Los mecanismos de transporte de cada fase establecen, al menos, el punto de partida para predecir el comportamiento esperado de la mezcla de fases. Sin embargo, es preciso tener en cuenta los siguientes factores: (1) la selección de la *combinación apropiada* de los polímeros y las partículas porosas, (2) el *tamaño de partícula* y (3) la *dispersión homogénea* en la fase polimérica. Chung y cols. [1] establecieron que empleando partículas pequeñas el área interfacial polímero/partícula es mayor, lo que afectaría al transporte molecular. Sin embargo, estas partículas podrían tender a una mayor aglomeración ofreciendo una peor distribución donde podrían crearse defectos en la MMM. A su vez, el reparto homogéneo de las partículas inorgánicas en la membrana de polímero está relacionado con sus densidades y con la temperatura de ebullición del disolvente empleado en la preparación de las membranas, ya que las partículas podrían sedimentar y aglomerarse en el fondo, como se explicará posteriormente en la sección experimental (apartado 3.3). Para evitar este efecto podrían prepararse, por ejemplo, disoluciones poliméricas más viscosas para hacer más lenta la sedimentación [61] o controlar las condiciones de secado de la membrana [112].

La interacción entre las dos fases (*morfología de la interfase*) es un parámetro crítico en la determinación de las propiedades de transporte de las MMMs. La Figura 2.11 presenta un esquema general de las diferentes rutas de transporte de gases (haciendo hincapié en la mezcla CO_2/CH_4) atendiendo a la configuración de las interacciones interfaciales entre las partículas (con distinta naturaleza y funcionalidad) y la matriz polimérica [1, 3, 11, 72]. Las flechas indican la tendencia esperada al incorporar al polímero porcentajes crecientes del material (estando en la condición de distribución homogénea de carga). La Figura 2.12 presenta de forma esquemática las configuraciones de transporte de gases diferenciando entre las morfologías de las fases inorgánica y orgánica según: **ideal**, que corresponde a la

predicción del Modelo de Maxwell, y **no ideal**, que presenta algún defecto o desviación de la idealidad.

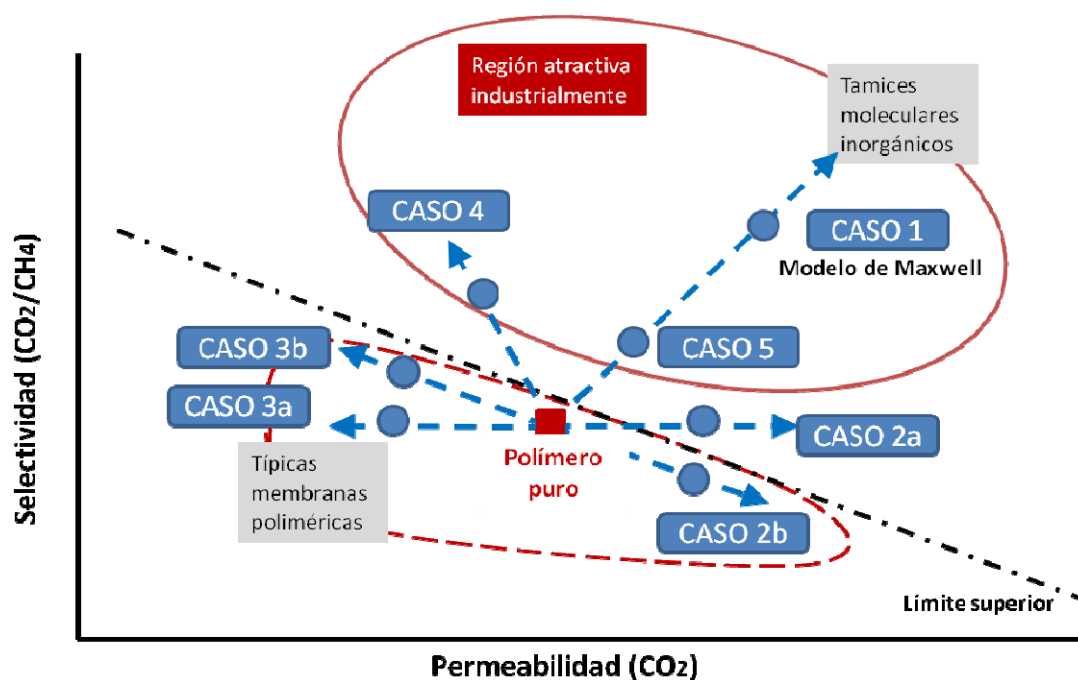


Figura 2.11. Esquema de las rutas de transporte de gases a través de membranas híbridas de polímero-relleno.

Una **morfología ideal** de MMM (CASO 1) implica la no existencia de defectos en las interfases de polímero-partículas inorgánicas, tendiendo con la adición de carga inorgánica al comportamiento permeoselectivo de los tamices moleculares inorgánicos. Sin embargo, es difícil conformar esta morfología en MMMs y habitualmente se crea una **morfología no ideal**, situación en la interfase que necesita resolverse para desarrollar MMMs selectivas con éxito. El mecanismo menos ideal sería el CASO 2 con una *adhesión interfacial polímero-relleno inorgánico pobre*. Los CASOS 3, 4 y 5, aun con *buena adhesión interfacial polímero-relleno*, estarían igualmente dentro de la no idealidad por presentar una

capa de rigidez/adsorción de polímero alrededor del material. No obstante, ofrecen un elevado atractivo en relación a sus parámetros permeoselectivos por solubilidad (ver situación en los cuadrantes de la Figura 2.11). A continuación, se describen los mecanismos de transporte habituales en MMMs atendiendo a los materiales y a la adhesión interfacial entre ellos.

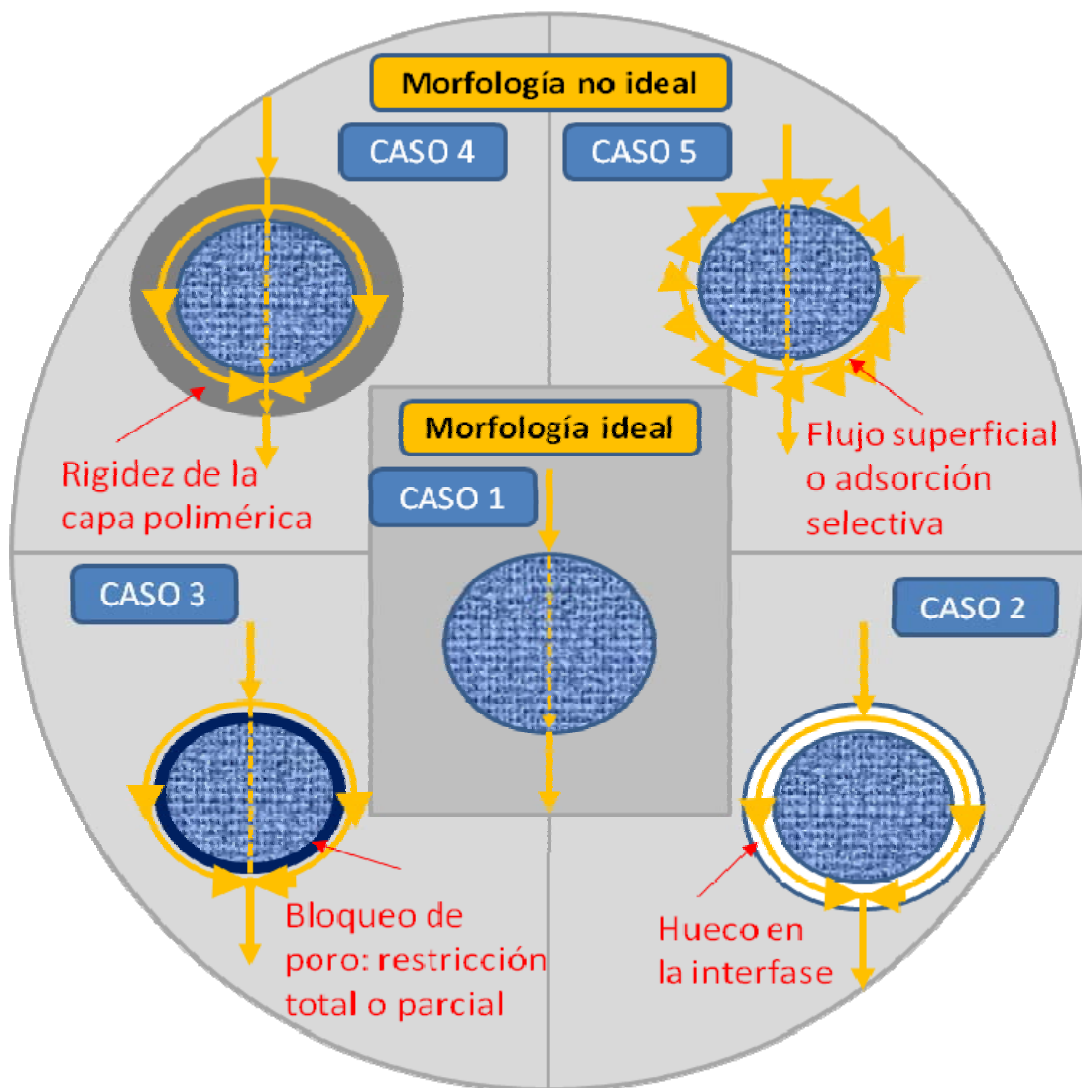


Figura 2.12. Configuraciones de transporte de gases en MMMs atendiendo a su morfología.

- Hueco interfacial (CASO 2)

Este fenómeno es el más perjudicial en el desarrollo de las membranas donde la falta de adhesión entre las fases implica la existencia de huecos alrededor de las partículas (CASO 2a). Esta configuración tiene lugar cuando las dimensiones de los huecos están en el intervalo molecular (alrededor de 5 Å). Barrer y James [58] demostraron estos problemas al mezclar polímero con cristales de zeolita resultando huecos interfaciales. Estos huecos son mucho más permeables que los poros de las partículas y, por tanto, las moléculas de gas pasarían a través de ellos tomando el camino de menor resistencia y creando canales de by-pass de flujo alrededor de las mismas. Este efecto podría reducir aparentemente la selectividad de la MMM e incrementar la permeabilidad [37, 38, 113-117]. Otros materiales, como las nanopartículas inertes no porosas sílice tipo Aerosil [116], fullereno (C₆₀) [118] o partículas poliméricas [16] presentan también este tipo de configuración por su incompatibilidad o débil interacción con las cadenas poliméricas. El incremento de volumen libre en la membrana resultante hace que la selectividad por solubilidad sea el factor más influyente en el desarrollo general de la separación de gases [119]. La preparación de MMMs por el método clásico disolución-volcado-evaporación fue investigada inicialmente por Duval [110]. Vankelecom y cols. [111] postularon que debido a la gran rigidez de las cadenas de poliimida, en comparación con los elastómeros más flexibles, el empaquetamiento del polímero en las proximidades de las partículas zeolíticas se ve perturbado dando lugar a vacíos en la MMM. Otras causas posibles de la formación de huecos interfaciales podrían tener relación con las fuerzas de repulsión entre el polímero y relleno [61] o con diferencias en los correspondientes coeficientes de expansión térmica [117].

Es preciso mencionar que cuando las dimensiones de los huecos son superiores al tamaño molecular ($> 5 \text{ Å}$) se observan factores de separación por debajo del correspondiente al polímero puro [38, 114]. Este caso particular lo constituye la configuración denominada *interfase agujereada* (CASO 2b) [61, 120], con huecos efectivos o región de alto volumen libre de una extensión suficiente que permite el by-pass parcial de los dos gases. Se añade una resistencia no selectiva significativa que indeseablemente afecta al componente gaseoso más permeable.

Para evitar esta configuración no deseada se han realizado diversas investigaciones, a las que contribuirán también las desarrolladas en este trabajo. En general, se sugirió la introducción de una estructura adicional para mejorar la adhesión entre las fases, teniendo en cuenta las propiedades intrínsecas de los materiales. La superficie de los materiales inorgánicos normalmente tiene grupos hidroxilo y, por tanto, adicionando un grupo a las cadenas poliméricas que reaccione con los hidroxilos podría evitarse la formación de huecos interfaciales [10]. Con este procedimiento se pretenden mejorar las propiedades de la superficie de zeolita hidrofílica a hidrofóbica con el objeto de incrementar la afinidad de la zeolita con los grupos funcionales de la matriz polimérica [117]. Una posibilidad interesante sería la adicción de agentes tipo organosilano. Entre los más utilizados están los amino silanos [1]. Así, los grupos amino pueden reaccionar con los grupos funcionales de algunos polímeros (por ejemplo, el grupo imida en la poliimida) y formar enlaces covalentes entre las dos fases [61, 95, 102, 121-123]. Duval y cols. [110] estudiaron diversos organosilanos en silicalita-1 para una serie de polímeros termoestables (Ultem[®], Udel[®], etc.). A pesar de la mejora del contacto de las fases observado por SEM, no obtuvieron mejoras en las medidas de selectividad y permeabilidad de gases. Guiver y cols. [121] reportaron un aumento en la selectividad H₂/CO₂ de 3 a 13 al modificar la zeolita 3A con APTES (3-aminopropil-trietoxisilano) en MMMs, obteniendo mejoras en sus propiedades mecánicas en las MMMs debido a la creación de enlaces covalentes entre el tamiz y la poliimida. Sin embargo, hay que tener en cuenta que los poros de las zeolitas deberían estar disponibles después de la sililación para exponer plenamente sus ventajas en la separación.

Otro protocolo de superficie es el denominado “*priming*”. Este método consiste en recubrir las partículas con una capa ultrafina usando parte del polímero antes de completar la formación de la MMM. Este mecanismo usado por primera vez por Mahajan y cols. [3, 61] produciendo mejoras en selectividad O₂/N₂ en MMMs de zeolita 4A con polímero PVAc. Posteriormente, Vu y cols. [113] continuaron desarrollando el método en MMMs basadas en Matrimid[®] o Ultem[®], donde se obtienen mejoras de selectividad del 40-45 % para CO₂/CH₄. Otro mecanismo propuesto podría ser la fabricación de MMMs con polímeros termoestables tratados por encima de su temperatura de transición vítrea (donde el polímero tendría un

comportamiento gomoso y las cadenas rodearían a las partículas más fácilmente) [61]. Por otro lado, Berry y cols. [124] investigaron técnicas de entrecruzamiento (curado térmico y UV visible) con dos silanos en zeolitas 3A y 13X encontrando evidencias de enlace por espectroscopía de infrarrojos. Asimismo, el uso de zeolitas hidrofóbicas con un alto contenido de sílice, como la Nu(6)-2, ha constituido también una forma eficiente de mejorar la adherencia con el polímero termorrígido PSF [125].

Shu y cols. [126, 127] han identificado un nuevo agente de modificación para crear una estructura en forma de filamentos en la superficie de la zeolita denominando “tratamiento de Grignard”. El aumento de la rugosidad en la superficie del tamiz (observado por SEM) proporciona una mayor interacción en la interfase polímero/partículas a través de la adsorción inducida y del entrelazamiento de las cadenas de polímero en la estructura rugosa.

- Bloqueo de poro (CASO 3)

Esta configuración se produce en rellenos porosos que han quedado bloqueados total (CASO 3a) o parcialmente (CASO 3b). Se podría dar por el uso de una zeolita de poros tan pequeños que pudiera considerarse impermeable (como la zeolita 3A) o por ciertos gases a separar que permanecen (como por ejemplo agua, disolventes orgánicos, agentes de acoplamiento de silano, etc.) que por su polaridad opuesta a la del polímero o gran tamaño no permean a través de los poros internos de los tamices. También puede deberse al bloqueo de las cadenas de polímero en la región superficial del relleno poroso [3, 107, 114, 115, 128, 129]. En MMMs, el bloqueo de poro viene a menudo acompañado por la rigidificación de las cadenas poliméricas, que tiende a disminuir la permeabilidad, ya que se añade resistencia adicional a ambos gases penetrantes, con similar selectividad a la de la carga.

- Rigidificación (CASO 4)

La movilidad de las cadenas de polímero en la región que se encuentra en contacto con las partículas puede quedar inhibida con respecto a la del resto del polímero, lo que se denomina efecto de rigidificación. Este mecanismo afecta de

forma negativa a la productividad debido a la inmovilización de las cadenas poliméricas alrededor de la superficie del sólido, pero, como ocurre a los dos penetrantes de forma similar, podría dar lugar un incremento de selectividad. Moaddeb y Koros [116] investigaron el desarrollo de una serie de polímeros en presencia de partículas de sílice no porosa. La selectividad O_2/N_2 aumentó un 56 % en comparación con la del polímero puro al poner las partículas en contacto directo con el polímero 6FDA-DAM. La mayor selectividad se atribuyó a una mayor rigidez de la matriz polimérica causada por su adsorción a la superficie de la sílice. Normalmente, la región del polímero rigidificado de la partícula puede tener una mayor selectividad por difusividad debido a la menor movilidad de las cadenas de polímero, es decir, se puede ver incrementada la diferencia entre la difusividad de las moléculas de gas más y menos voluminosas. En consecuencia, se puede obtener una mayor selectividad en las proximidades de las partículas con la correspondiente disminución de la permeabilidad de gas, lo que contribuye a una mejora de la selectividad general de la MMM. Una caracterización típica para confirmar la rigidificación de las cadenas sería el análisis de la temperatura de transición vítrea (T_g), donde se obtendrían valores superiores a los de los polímeros puros [113, 116-118]. Para suprimir la rigidificación Shu y cols. [126] han propuesto, al igual que para el caso 2, el mecanismo de modificación superficial.

- Flujo superficial o adsorción selectiva (CASO 5)

La selectividad por flujo superficial puede considerarse como el mejor mecanismo de transporte para la separación de componentes condensables [37]. Un ejemplo de materiales que cumplen este mecanismo podrían ser las nanopartículas de carbón activado [130]. Generalmente, estas partículas muestran adsorción preferencial por el CO_2 (con naturaleza cuadrupolar y alta condensabilidad) creando una mejora en el flujo superficial alrededor de las partículas. En uno de los estudios se utilizaron partículas de carbón activado como fase dispersa en matriz de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) [116]. La MMM resultante mostró un aumento simultáneo de la permeabilidad de CO_2 (40-600%) y de la selectividad CO_2/CH_4 (40-100%) en relación al polímero ABS puro. Li y cols. [131] también proponen un ejemplo de adsorción selectiva empleando un tratamiento en zeolita con

intercambio de iones de metales nobles, tales como Ag^+ y Cu^+ , para modificar las propiedades de adsorción física y química de los gases que se separan en la zeolita.

Este caso presenta un comportamiento en términos globales de permeabilidad y selectividad similar al de morfología de la interfase ideal, pero se ha incluido aquí por poseer una capa en la interfase polímero-relleno inorgánico con adsorción superficial.

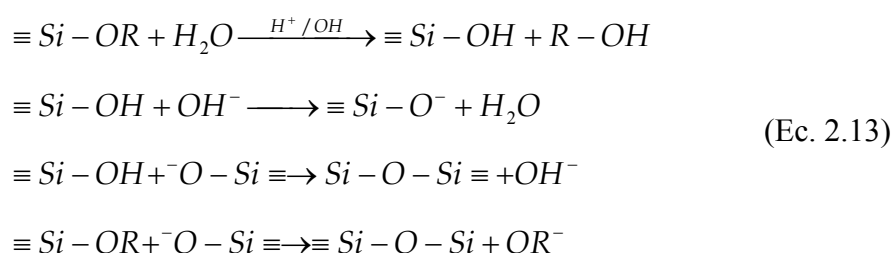
2.4.4. Selección de los materiales nanoestructurados porosos especiales

En este apartado se van a presentar las propiedades de los materiales nanoestructurados especiales estudiados en esta tesis doctoral y las expectativas de contacto interfacial de estos rellenos al embeberse en las matrices de polímero termorrígido.

2.4.4.1. Materiales mesoporosos ordenados en MMMs

Desde el descubrimiento de la familia de M41S (MCM-41, -48 -50) en 1992 [132], se han sintetizado materiales con una amplia gama de composiciones, morfología y estructura de los poros, como por ejemplo, HMS (Highly Microporous Silicate), AlHMS (Aluminum substituted Highly Microporous Silicate) o SBA (Santa Barbara Amorphous) [133]. En la síntesis se emplean cuatro componentes: un agente director de la estructura (un surfactante, el cual controla la tensión superficial del medio en el que se disuelve), una fuente de silicio (silicato de sodio, aerogeles de sílice, TEOS, Ludox), un disolvente (H_2O) y un catalizador que puede ser un ácido (HCl , H_2SO_4) o una base (NaOH , TMAOH) [134]. Cuando se trabaja por encima de la concentración micelar crítica (CMC), los surfactantes, formados por un grupo polar hidrofílico en la cabeza y al menos un grupo apolar hidrofóbico en la cola, se organizan de forma espontánea a través de enlaces no covalentes, puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals o interacciones electrostáticas, en micelas con estructura esférica, cilíndrica o laminar.

Se han propuesto varios mecanismos que explican la formación de MCM-41. Entre ellos, Beck y cols. [132] propusieron dos posibles caminos. En el primero indicaron que se forman micelas cilíndricas agrupadas en un cristal líquido con estructura hexagonal sobre el que se depositan las especies silicato formando las paredes del material MCM-41. En el segundo, consideraron que la adición de la fuente de silicio puede influir en la formación del material activando la posterior agrupación en fase hexagonal de las micelas cilíndricas. Estas micelas ya recubiertas por las especies de silicato se unirían para formar la estructura hexagonal característica del MCM-41. En el mecanismo de formación es necesario conocer las interacciones que existen entre las especies orgánicas e inorgánicas (Ec. 2.13). Estas interacciones pueden llegar a determinar la estructura y simetría del material y la formación de las paredes de sílice [134]. En primer lugar se da la hidrólisis de la fuente de silicio reemplazando sus grupos alcóxidos por OH⁻. Si el gel está en condiciones básicas, las especies obtenidas reaccionarían con los grupos OH⁻ para dar lugar a la pared de sílice -O-Si-O-Si-[135]. En este paso se producen interacciones entre las especies de sílice (cargadas negativamente) y el surfactante (una amina cuaternaria) formando el compuesto meso-estructural. Al eliminar el surfactante por calcinación o extracción se obtiene la sílice con mesoporos ordenados. Es preciso mencionar que en medio ácido el proceso de hidrólisis se acelera frente a la condensación formando estructuras más débiles. Sin embargo, en medio básico se favorecen ambos procesos dando estructuras más condensadas y compactas [134].



Volviendo al grupo M41S, según la estructura de poros estos materiales se clasifican en MCM-41 (hexagonal), MCM-48 (cúbico) o MCM-50 (laminar). La estructura MCM-41 se ha estudiado extensamente con el surfactante bromuro de cetiltrimetilamonio (CTBr). En la Figura 2.13 se observa que al aumentar la

concentración del surfactante las micelas se agrupan en forma de cristales líquidos con estructura hexagonal, cúbica o laminar, dependiendo de la temperatura y concentración del surfactante [134]. Además, empleando diferentes surfactantes (con distinta longitud de la cadena alquílica), añadiendo co-surfactantes o variando las condiciones de síntesis (relación surfactante/fuente de silicio), entre otras, podría modificarse el tamaño de poro (desde 1,5 nm hasta 13,5 nm), obteniéndose la porosidad más adecuada para la función específica a cumplir [134].

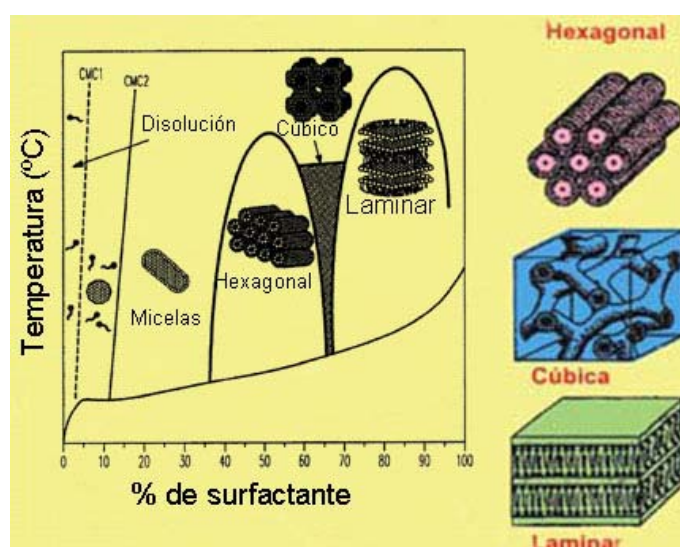


Figura 2.13. Diagrama de fases del surfactante CTBr en agua [136].

Los materiales mesoporosos de sílice tienen interés en aplicaciones industriales, tales como soportes de catalizadores, adsorbentes y separaciones por membranas. Presentan excelentes propiedades de textura como alta estabilidad mecánica y térmica, facilidad de funcionalización química con grupos silanoles reactivos y elevada superficie específica ($> 500 \text{ m}^2/\text{g}$). Están formados por sílice amorfa (a diferencia de las zeolitas que presentan cristalinidad) pero con poros ordenados y bien definidos. La alta mesoporosidad de estos materiales en membranas híbridas podrían favorecer la entrada de las cadenas poliméricas en el interior de los poros ya que las superficies transversales por cadena para polímeros sintéticos son de alrededor de 1 nm^2 o inferiores [137]. Este valor se ha verificado mediante análisis

TEM obteniéndose un diámetro aparente de 0,9-1,2 nm para una cadena individual de polisulfona [138]. Además, la sílice mesoporosa ordenada (como MCM-41 [139] y MCM-48 [140]) tiene espesores de pared en el rango de 1 nm y diámetros de poro de 2-5 nm. El diámetro de poro podría permitir la penetración de las cadenas de polímero, lo que ayudaría a la formación de compuestos íntimos. De hecho, en una única partícula de sílice mesoporosa ordenada, debido al espesor nanométrico de la pared de sílice, se podría transferir la periodicidad desde la sílice al polímero embebido, como sugiere la preparación de carbones mesoporosos ordenados utilizando plantillas de sílice mesoporosa ordenada (MCM-48) [141]. Al mismo tiempo, la sílice mesoporosa ordenada tiene áreas superficiales elevadas con grupos hidroxilos ($2-4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$) [142], los cuales se pueden unir mediante enlaces de puente de hidrógeno a los átomos de oxígeno del grupo éter presentes, por ejemplo, en polímeros del tipo de la polisulfona [9].

En sus inicios, la separación de gases con el sistema mixto sílice-polímero no obtuvo una mejora significativa respecto al límite superior de Robeson. A pesar de ello, se ha reportado ampliamente la mejora en la permeabilidad con la adición de partículas de sílice en la matriz de polímero [116, 143]. Lograron estas mayores permeabilidades como resultado del incremento de la solubilidad (interacción entre los grupos silanol en la superficie de la sílice y los gases polares, como el CO_2) de forma simultánea con la difusividad, debido a la presencia de túneles de alta difusividad y la redistribución de las cadenas de polímero rígido, cerca de la entrada de los poros.

Además, desde el descubrimiento de sus efectos favorables de permeabilidad en la MMM, sin disminución de su selectividad, por su buena compatibilidad con la matriz del polímero [9], las investigaciones reciente se han centrado en mejorar ambos parámetros. Sadeghi y cols. [144] informaron de una mejora de la permeabilidad incrementando 20 veces la selectividad CO_2/N_2 y CO_2/CH_4 en MMMs preparadas por la incorporación de altas cargas de nanopartículas de sílice dentro de acetato de etileno vinilo (EVA) a través de método sol-gel. La sílice embebida en el polímero hizo dominar el mecanismo de solubilidad de gases en las MMMs

aumentando en mayor medida la permeabilidad de los gases más condensables como el CO_2 y CH_4 frente a los no condensables O_2 y N_2 .

En este trabajo se van a sintetizar esferas de sílice mesoporosa (MSSs). Las esferas de sílice provienen de una modificación del método tradicional de síntesis: método de Stöber, que consiste en el empleo de TEOS, etanol, amoníaco y CTABr como agente director de la estructura. A partir de éste se ha generado una gran variedad de métodos con diferentes características [134]: tamaños de poro nanométrico [145-147], micrométrico [148] o de cientos de micras [149], esferas huecas [150, 151] o densas [151], esferas con tamaños de poro de 2-4 nm [145, 146] o con distribución de poro bimodal de hasta 40 nm [152], etc. Este último caso es el que muestra las MSSs sintetizadas aquí, cuya distribución de poros bimodal contiene un sistema de poros similar a los del MCM-41 y el otro con un tamaño mayor [152]. Por otro lado, atendiendo a la interacción relleno inorgánico-polímero, la aplicación de materiales mesoporosos en lugar de microporosos podría mejorar el contacto entre las fases. La selectividad de tamaño y de forma (típica de materiales microporosos) se podría combinar con las propiedades interfaciales de los materiales mesoporosos [153] con el objeto de desarrollar membranas mixtas altamente selectivas. A pesar de que se ha realizado un considerable esfuerzo en la investigación sobre el uso de materiales nanoporosos en MMMs de polisulfona (PSF) [9, 14, 15, 125, 154] y poliimida Matrimid[®] (PI) [4, 16, 153], la optimización de la relación permeabilidad-selectividad para las mezclas de gases H_2/CH_4 , CO_2/N_2 y O_2/N_2 sigue siendo un gran reto [7].

2.4.4.2. Materiales zeolíticos en MMMs

El término “zeolita” deriva de dos palabras griegas: “zeo” (hervir) y “lithos” (piedra). Es el nombre genérico con que, en 1757, denominó Cronstedt el mineral estilbita. Este material desprendía agua al calentarse a la llama y se hidrataba al enfriarse pudiendo someterse a sucesivos ciclos de hidratación/deshidratación.

Los materiales zeolíticos pertenecen a la familia de los tectosilicatos y presentan una red tridimensional cristalina de tetraedros TO_4 unidos entre sí por medio de átomos de oxígeno, donde T representa generalmente a los elementos Si y Al. Para compensar las cargas negativas de los tetraedros de Al trivalente AlO_4 se utilizan cationes intercambiables de los grupos I y II. La estructura presenta canales y cavidades con tamaños de poro característicos (entre 0,5 y 1,2 nm) [155] donde se encuentran estos cationes junto con las moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. La fórmula química de una zeolita por celda unidad puede describirse de la siguiente forma:



donde M es el catión de compensación de valencia n [(Na, K, Li) y/o (Ca, Mg, Ba, Sr)], m es el número de moléculas de agua, y la suma de x e y indica el número de tetraedros de aluminio y silicio por celda unitaria. Este tipo de estructura microporosa da lugar a una superficie interna extremadamente grande, entre 500 y 1000 m^2/g .

Las zeolitas son los materiales inorgánicos más comúnmente propuestos en la fabricación de membranas microporosas. Estos materiales tienen gran consistencia térmica, resistencia mecánica y estabilidad química, pudiéndose utilizar con una alta gama de disolventes orgánicos. Además, las membranas de zeolita presentan buenas propiedades de separación de gases (selectividad de forma atendiendo al tamaño de poro de su estructura), pero a costa de una alta fragilidad y un elevado coste, por lo que es difícil preparar los módulos a escala industrial [156]. A la par, estas membranas inorgánicas podrían presentar defectos intercristalinos, lo que daría lugar a propiedades de transporte considerablemente más bajas que las propiedades teóricas del cristal individual [85]. Conjuntamente a las aplicaciones en la separación de gases y pervaporación, estos materiales se emplean en intercambio iónico, catálisis y adsorción.

Si bien es cierto que algunas zeolitas se encuentran de forma abundante en la naturaleza, las posibilidades de diseño para adaptar sus propiedades han hecho que las zeolitas sintéticas hayan aumentado su interés progresivamente desde 1948, año en el que Barrer sintetizó por primera vez estos materiales. En los últimos años se

han producido importantes avances en la obtención de nuevos sólidos porosos con estructuras ordenadas denominados pseudozeolitas o en general materiales zeolíticos. Todos ellos han dado como resultado propiedades inusuales que han permitido ampliar las aplicaciones más allá de los tradicionales, en áreas que van desde los microsistemas (microrreactores [157], sensores [158]) pasando por la encapsulación de compuestos orgánicos [159], hasta los diagnósticos médicos [160, 161]. La Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) [162] incluye hasta el momento un total de 197 estructuras zeolitas y zeotipos distintos. Si el material presenta P, se denominan aluminofosfatos (AlPO_4), conteniendo exclusivamente fósforo pentavalente y aluminio trivalente en la estructura [163]. Algunos materiales zeolíticos no considerados zeolitas por presentar átomos distintos de Si y Al son los titanosilicatos y materiales relacionados, como ETS-10 [164], ETS-4 [165], o JDF-L1 [166, 167]. Estos materiales presentan estructura tipo OPT (octaédrica-pentaédrica-tetraédrica) constituida por tetraedros [SiO_4] y octaedros [TiO_6] y, en ocasiones, por pirámides de base cuadrada [TiO_5]. En su preparación, a diferencia de los aluminosilicatos, no es necesario el uso de agente orgánico director de la estructura evitando así la calcinación final. Otros materiales interesantes son, por ejemplo, los deslaminados. Estos se emplean generalmente en aplicaciones catalíticas al incrementar el acceso a los centros activos y, al mismo tiempo, preservar su estabilidad térmica, distribución de poros homogénea y carácter ácido de sus correspondientes zeolitas laminares. Algunos ejemplos serían ITQ-2 [168], ITQ-6 [169], ITQ-18 [170] o UZAR-S1 [171], a partir de los materiales porosos laminares MCM22P [172], PREFER [173], Nu-6(1) [174] o JDFL-1 [175], respectivamente.

En este trabajo se va a estudiar la zeolita silicalita-1, en forma de cristales, nanopartículas y esferas huecas. Es una de las zeolitas más utilizadas [176, 177] debido tanto a su tamaño de poro medio (0,55 nm, interesante para aplicaciones industriales) como a su preparación relativamente fácil y sus propiedades de estabilidad química y térmica. La silicalita-1, junto con ZSM-5, tiene la estructura tipo MFI. Esta estructura puede definirse como un sistema con dos tipos de canales (Figura 2.14): canales rectos con sección circular (0,56 x 0,53 nm) a lo largo de la dirección *b* (cara cristalográfica (010)), y canales sinusoidales (0,51 x 0,55 nm) de sección elíptica a lo largo de la dirección *a* (cara (100)). El transporte gaseoso a

través de la dirección c (cara (001)) solo puede darse mediante uso alternativo de canales rectos y sinusoidales. A su vez, en la Figura 2.14 se muestra la forma típica de prisma hexagonal (forma de ataúd) de los cristales de silicalita-1 junto con la identificación de las caras cristalográficas más importantes con sus índices de Miller. Es preciso mencionar que el hábito de crecimiento de los cristales puede alterarse empleando diferentes agentes orgánicos directores de la estructura [178]. Sin embargo, para el caso de la zeolita tipo MFI se observó que el crecimiento más rápido sobre diferentes soportes es en la orientación c , ya que la tendencia a crecer en el eje perpendicular a la superficie del soporte se ve termodinámicamente favorecida [179].

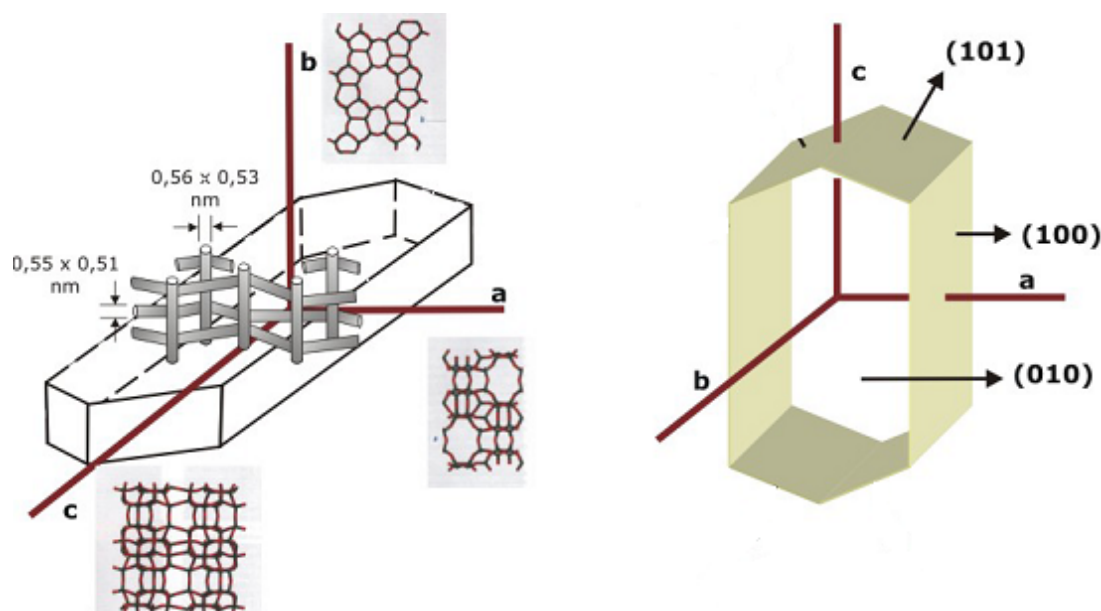


Figura 2.14. Esquema de las caras de un cristal con estructura MFI indicando las direcciones a , b y c a lo largo de sus correspondientes proyecciones (canales interconectados en zig-zag y rectos) y las caras cristalográficas más importantes [180].

Las esferas huecas de silicalita-1 han despertado un gran interés debido a sus inusuales propiedades de baja densidad, gran superficie específica, posibilidad de encapsulación y el poder tener un caparazón permeable con porosidad y propiedades variables [134].

El procedimiento de capa a capa (layer-by-layer “LbL”) [181] se usa ampliamente para la preparación de multicapas de cristales coloidales de zeolita. Esta técnica se basa en interacciones electrostáticas alternando la adsorción de especies con carga positiva (como por ejemplo, el polielectrolito PDDA) con especies de cargas negativas (como las nanozeolitas). Este proceso se realiza a partir del uso de una plantilla cuya forma y tamaño determinará el producto final [182-184]. Como plantilla se han utilizado esferas de polímeros (látex o poliestireno), obteniendo con éxito esferas huecas de nanocristales tipo MFI (silicalita-1, ZSM-5), LTA, BEA o FAU [182, 183, 185]. Después de la deposición de semillas, se procedería a la extracción del polímero mediante una etapa de calcinación.

Asimismo, se puede utilizar como plantilla esferas de sílice [186, 187], donde la deposición de los nanocristales se realiza mediante interacción electrostática entre las esferas de sílice, sobre las que se deposita por LbL los nanocristales de zeolita procediendo, posteriormente, a la síntesis hidrotérmica. El empleo de esta plantilla conlleva claras ventajas frente al uso de esferas de poliestireno. Por un lado las esferas de sílice se consumen durante la síntesis, evitando el paso de eliminación de la plantilla por calcinación que podría dar lugar a fracturas en el caparazón. Por otro lado, los materiales inorgánicos presentan una mayor estabilidad a los cambios ambientales, de solvente, pH, temperatura en la encapsulación de especies huésped además de la facilidad de albergar a éstas en los mesoporos de la estructura silícea [134]. Por ejemplo, Dong y cols. [188] estudiaron la encapsulación de Ag y Fe_2O_3 , o Tao y cols. [189] la de Ni.

Por tanto, las esferas huecas de zeolita van a heredar en gran medida las propiedades de la zeolita que conforma su caparazón. Estas esferas serían un tipo de estructura de tamiz molecular autoensamblada [182] poco explorada que ha encontrado hasta el momento aplicación como encapsulador de moléculas huésped [186, 190], sistema de liberación controlada [191] y adsorbente de materiales [192, 193]. En este trabajo se van a utilizar esferas huecas de silicalita-1 (HZSs), material investigado previamente por Navascués y cols. [13], quienes optimizaron su síntesis.

De entre los materiales zeolíticos incorporados en MMMs la zeolita tipo MFI es de las más versátiles desde el punto de vista de su composición química (relación

Si/Al), tamaño de partícula, forma y posibilidad de adaptación para mejorar la interacción química con el material de polímero. En este sentido, la síntesis de materiales zeolíticos como las HZSs a partir de las esferas de sílice mesoporosa (MSSs) podría ofrecer un gran atractivo en el desarrollo de membranas mixtas. Por un lado, se podrían beneficiar de las ventajas de las zeolitas como tamices moleculares y cristalinos y, por otro, consolidar los aspectos positivos explicados previamente atendiendo a su dimensión y morfología esférica. Hasta la fecha, una comunicación reciente se ha ocupado de la preparación de MMMs de este material con el polímero PDMS para procesos de nanofiltración [194] y se han utilizado esferas huecas síliceas con el fin de obtener membranas compuestas en unas pocas publicaciones [195, 196]. Sin embargo, ésta es la primera vez que se describe de forma detallada la aplicación de separación gaseosa de las MMMs empleando HZSs como relleno.

2.4.4.3. Materiales organometálicos porosos (MOFs) en MMMs

Aunque el campo de los materiales de alta área superficial se considera muy maduro, la necesidad de mejorar estos materiales sigue siendo inevitable. En la actualidad, las zeolitas, óxidos metálicos, y carbones activados dominan este mercado, pero se requieren materiales más avanzados, además de con elevadísima área superficial (gran porosidad y ligereza), que presenten afinidad con ciertas moléculas (adsorción preferencial de algunos gases sobre otros) y flexibilidad en términos de composición química y funcionalidad, orientados hacia una gran variedad de aplicaciones. Estas características principales son las que presentan los compuestos de caparazón organometálicos (MOFs, “metal-organic frameworks”, también denominados polímeros de coordinación). Un punto adicional es la estabilidad, tanto térmica como química, algo requerido para cualquier material que aspira a usarse industrialmente.

Los MOFs han surgido como una nueva familia de nanomateriales porosos cristalinos cuyos primeros trabajos se reportaron a finales de la década de los 90 [197-200]. Se componen de iones metálicos o clústeres coordinados por ligandos

orgánicos multidireccionales que actúan como enlazadores en la estructura de la red. Estas estructuras pueden ser 1-D, 2-D o 3-D. Los iones metálicos y los ligandos se ensamblan de tal manera que forman matrices regulares resultando materiales robustos similares a las zeolitas [201].

La evolución y desarrollo de los MOFs ha dado lugar a materiales con las mayores superficies específicas BET conocidas, como por ejemplo, la del MOF-177 ($4500 \text{ m}^2/\text{g}$) [202], MOF-210 ($6240 \text{ m}^2/\text{g}$) [203] o MIL-101 ($4230 \text{ m}^2/\text{g}$) [204, 205]. Además de una mayor área superficial, el interés particular de los MOF con respecto a las zeolitas se debe al fácil ajuste de su tamaño y forma de poro desde escala microporosa a escala mesoporosa cambiando la conectividad de la fracción inorgánica y de la naturaleza de los ligandos orgánicos [206] para proporcionar materiales adecuados para las aplicaciones dadas. Se ha demostrado que con la elección adecuada del ligando orgánico es posible, para algunos casos, determinar el tamaño, la forma y funcionalidad química de las cavidades de la superficie interna [207]. Por ejemplo, la longitud del ligando orgánico normalmente define el tamaño de poro resultante de un material y determinado la funcionalización de la unidad orgánica se puede facilitar de forma previsible poros funcionalizados [208].

A pesar del gran número de estructuras de MOF que pueden crearse, los procesos de síntesis son muy similares. Básicamente se obtienen mezclando un precursor del metal y el ligando orgánico adecuado mediante tratamiento en condiciones solvotermales o hidrotermales. Tras la síntesis quedan moléculas “huésped” de disolvente retenidas que deben ser evacuadas de los poros de la estructura para obtener el sólido cristalino de elevada porosidad [201]. De hecho, la correcta activación de los MOFs, independiente del ligando orgánico y del metal empleado, es lo que determina la superficie específica y la accesibilidad y volumen de poro. Los dos métodos principales de evacuación de las moléculas de disolvente del interior de los poros tras la síntesis de los MOFs son por vacío o llevando a cabo una etapa de intercambio con disolventes más volátiles [206].

Utilizándose en forma de polvo y debido a sus propiedades, los MOFs ya se han empleado como adsorbentes selectivos y almacenamiento de gases (como por ejemplo de metano [207, 209], hidrógeno [210-214] o CO_2 [215, 216]), o en catálisis

(con elevada concentración de sitios activos metálicos en los poros [26, 217-220]). El MOF podría modificar sus propiedades electrónicas y estéricas con la funcionalización de sus ligandos. El ejemplo más conocido de catálisis selectiva utilizando un MOF fue reportado por Horike y cols. [221]. En ese trabajo un MOF basado en Mn con una superficie BET de 2100 m²/g demostró su comportamiento como catalizador ácido de Lewis con selectividad de forma para la cianosililación de carbonilos en presencia de 1,3,5-benceno-tris tetrazol-5-yl. Otras de las aplicaciones de interés tienen que ver con la liberación controlada de fármacos [222], la luminiscencia [223, 224], los materiales de electrodos [225], los transportadores de nanomateriales [226, 227] y el magnetismo [228]. Sin embargo, al tener un carácter novedoso muchas de sus aplicaciones se encuentran prácticamente sin explorar. En este sentido, la flexibilidad para diseñar estructuras funcionalizadas compatibles con los polímeros podrían hacer a los MOFs especialmente atractivos para la preparación de membranas híbridas para adsorción o separación de gases [24, 229]. Este tipo de membranas constituye una de las líneas de investigación de gran futuro donde se pueda expresarse todo el potencial de los MOFs.

Atendiendo al mayor problema reportado en el rendimiento de las MMMs, la generación de huecos no selectivos debido a la incompatibilidad entre las cargas y el polímero en la interfase, se propuso, por primera vez en 2005 [23], la introducción de MOFs para mejorar la compatibilidad entre las fases. Este tipo de material zeolítico esperaba ser más flexible en el diseño de la química y del tamaño y morfología de poro que permita la exclusión de determinadas moléculas de gas [201, 230, 231]. En efecto, los MOFs podrían ser buenos candidatos para hacer MMMs libres de defectos, ya que además de la alta afinidad por ciertos gases, presentando interacciones entre la superficie del adsorbente y del adsorbato, se ve favorecida su afinidad con las cadenas de polímero al encontrarse los metales inorgánicos conectados con ligandos orgánicos [198, 201, 214, 231].

A partir de esa fecha, se ha comenzado a estudiar exhaustivamente el comportamiento de los MOFs embebidos en matrices poliméricas, contando con limitadas publicaciones (en la Tabla 6.3 del capítulo 6 se muestra un resumen de los materiales y características principales de estas investigaciones). No obstante,

todavía hay muchas cuestiones que deben abordarse para la producción industrial de MMM a gran escala [25].

A continuación, se van a indicar las propiedades texturales más importantes de los tres tipos de MOFs estudiados en este trabajo: HKUST-1, ZIF-8 y MIL-53 con grupos básicos (denominado NH_2 -MIL-53). En este último se como ligando se emplea ácido aminotereftálico en lugar de ácido tereftálico.

HKUST-1

El MOF denominado HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology), junto con el MOF-5, es de los MOFs más estudiados. HKUST-1 (también denominado Cu-BTC o MOF-199), y MOF-5 fueron reportados por primera vez en 1999 [198, 200]. El MOF-5 está compuesto de clústeres de Zn^{2+} con dianiones de ácido tereftálico como ligando orgánico y su área superficial BET es de aprox. $3500 \text{ m}^2/\text{g}$. El HKUST-1 presenta el mismo clúster metálico pero, sin embargo, el ligando no es lineal y deriva del ácido 1,3,5-tri(4'carboxofenil) benceno. El HKUST-1 se sintetiza en condiciones idénticas al MOF-5 pero su superficie es de aprox. $4750 \text{ m}^2/\text{g}$ [232].

El HKUST-1 está formado por dímeros de Cu^{2+} enlazados con trianiones de ácido trimésico formando una estructura cúbica centrada en las caras y un sistema tridimensional de grandes poros de forma cuadrada ($9\text{\AA} \times 9\text{\AA}$) (ver Figura 2.15). Su estructura está compuesta por unidades de tetracarboxilato de cobre dimérico con una separación internuclear de $2,628 \text{\AA}$ [200]. Chui y cols. [200] obtuvieron un área BET de $692 \text{ m}^2/\text{g}$ y área Langmuir de $918 \text{ m}^2/\text{g}$ con volumen de poro de $0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$. Sin embargo, también se han reportado áreas de $965 \text{ m}^2/\text{g}$ [233] y de $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ [234] atendiendo a diferentes procedimientos de síntesis y condiciones [235], siendo sus cristales estables hasta 300°C [233]. Wong-Foy y cols. reportaron que, si el material se maneja de forma apropiada la superficie Langmuir del HKUST-1 es de aproximadamente de $2200 \text{ m}^2/\text{g}$ [232].

Atendiendo al mecanismo de formación de los cristales de HKUST-1, es preciso mencionar que la activación se realiza mediante intercambio en un disolvente con menor punto de ebullición. Posteriormente, se evacúa a vacío a elevada

temperatura generando el material poroso [200]. Antes de la evacuación, las moléculas del disolvente, generalmente agua, cubren los sitios de coordinación axial del Cu^{2+} . Una vez que los ligandos coordinados se eliminan a vacío, el material se vuelve sensible hacia la nueva coordinación del ligando de forma que puede darse una descomposición irreversible al exponerse a la humedad. Esto ocurre generalmente para todos los MOFs basados en cobre, pero no necesariamente con otros metales [208].

En relación a la adsorción y almacenamiento de gases, el HKUST-1 es uno de los más utilizados [25]. La capacidad de adsorción de CO_2 está en valores de 8 mol/kg [233], 10 mol/kg [215] y 12,7 mol/kg [236]; 4,6 mol/kg para el CH_4 y 2,5 mol/kg para el N_2 [236]. Estas capacidades son mayores que las de las zeolitas [233].

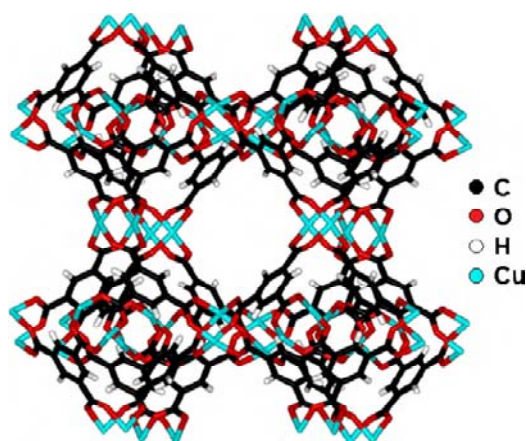


Figura 2.15. Estructura del MOF HKUST-1 [200].

ZIF-8

Los ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks) [237] son una clase de MOFs con estructuras cristalinas de redes de tetraedros que se asemejan a la topología de alguna de las zeolitas. Por ejemplo, los ZIF-8 [237], ZIF-11 [237] y ZIF-20 [238] presentan las topología de las zeolitas tipo SOD, RHO y LTA, respectivamente. El enlace T-O-T de las zeolitas (T = Si o Al) se sustituye por enlaces M-Im-M (M = Zn o Co; Im = grupo Imidazol) en los ZIFs. Se observa un ángulo M-Im-M similar al de O-Si-O (145°) en las zeolitas [237, 239]. En general, la estructura adoptada por los

ZIFs depende tanto del tipo de sustitución (metilo, bencilo, etc) en el grupo imidazol como del disolvente utilizado. Atendiendo a esto cabe esperar una gran variedad estructural de los ZIFs si se tiene en cuenta la funcionalización de los ligandos de imidazol [24]. Además, es preciso mencionar la excepcional estabilidad térmica y química de esta clase de MOFs al usar como ligando grupos de imidazolato, más elevada que la mayoría de MOF, hasta aprox. 500 °C, y su alta área superficial de 1300-1600 m²/g [237].

Entre los diferentes ZIFs, en este trabajo se estudia el ZIF-8, con la topología tipo SOD mencionada anteriormente. Está compuesto de clústeres iónicos de Zn²⁺ coordinados con ligandos de imidazol. A diferencia de la zeolita sodalita que no presenta prácticamente poros accesibles, el ZIF-8 destaca por su capacidad de adsorción por tamizado molecular debido a su apertura de poro de 3,4 Å [237], permitiendo la rápida adsorción de moléculas pequeñas como hidrógeno y dióxido de carbono [22, 240]. La Figura 2.16 representa un esquema de la estructura de ZIF-8.

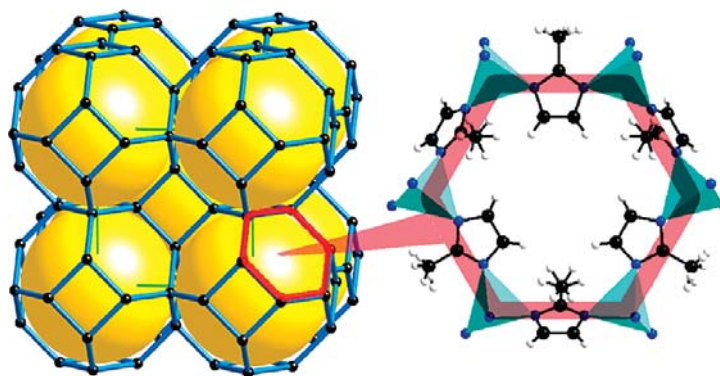


Figura 2.16. Topología tipo SOD (izquierda) y apertura del anillo de seis miembros del ZIF-8 (derecha) [241].

Además, en relación con sus propiedades como material de relleno en membranas mixtas, se puede recalcar que este tipo de MOF tiene la ventaja de poseer un entramado de poros en tres dimensiones, lo cual simplificarían su preparación y, en términos de transporte de gases, no sería necesario que el material estuviera orientado con una dirección cristalográfica determinada.

Amino MIL-53

Férey y cols. [242] han desarrollado una familia de carboxilatos metálicos denominada como MIL-n (MIL: Materiales del Instituto de Lavoisier). Incluyen, entre otros, los MIL-53 (Al) [242], MIL-53 (Cr) [243], MIL-101 (Cr) [244], MIL-47 (V) [245], MIL-100 (Cr) [246, 247], MIL-100 (Fe) [248], MIL-110 (Al) [249], MIL-68 [245, 249], MIL-71 [250], MIL-88 [251], MIL-101 [204]. Entre ellos, MIL-53 y MIL-88 exhiben una flexibilidad excepcional, mientras que MIL-101 muestra un alto volumen de poro y área superficial muy elevada [204, 205].

La estructura del MOF MIL-53 está compuesta por cadenas de octaedros $M_4(OH)_2$ (M es un catión metálico trivalente, como Al^{3+} , Cr^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , etc.) interconectados por los grupos dicarboxilato del ligando 1,4-bencenodicarboxilato, denominado comúnmente como ácido tereftálico (TPA) [242]. La fórmula química está dada por $M(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)$ [242, 252]. Este MOF se ha estudiado ampliamente en el campo de la adsorción de gases [253-255]. Un ejemplo interesante consistió en la adsorción selectiva y separación de isómeros alquiloaromáticos (C_8 , C_9 y C_{10}) [256, 257]. En él se reportó que el MIL-53 presentaba una mayor afinidad a los isómeros orto, entre los componentes alquilo aromáticos, los cuales quedaban retenidos de forma selectiva [258].

Ya se han publicado algunos trabajos de MOFs con grupos amino [259, 260]. En este caso, la síntesis de amino MIL-53 tiene la peculiaridad de emplear como ligando orgánico ácido 2-aminotereftálico en lugar del TPA usado en el MIL-53. Los ligandos de TPA apuntan en cuatro direcciones de forma que se crea una estructura microporosa tridimensional con canales unidimensionales en forma de diamante con diámetro interno libre de alrededor de 8,5 Å, donde las paredes consisten básicamente en anillos aromáticos. Esta estructura de poro se crea una vez que las moléculas de TPA que han quedado sin reaccionar se han evacuado. Para ello, se requiere elevadas temperaturas (275-420°C) para abrir y liberar los poros [261]. El MIL-53 es difícil de purificar debido a que el TPA es insoluble en los disolventes comunes y sublima solo a temperaturas de 402 °C. Se han encontrado resultados eficientes de purificación de MIL-53 mediante calcinación a 300-350°C durante tres días [242, 258]. Sin embargo, el uso de altas temperaturas podría causar la

descomposición o deformación de las estructuras [258, 262]. Otro método alternativo es el tratamiento en disolución, donde generalmente se requiere procesos complejos de varias etapas con altos tiempos de purificación y, por tanto, elevado consumo energético [263]. Por su parte, Haque y cols. [261] describieron un proceso de purificación en una etapa a baja temperatura tratando el MOF con amidas por ultrasonidos. Consistió en una etapa con tiempo de reacción de 1 hora por ultrasonidos en presencia de DMF.

La estructura del MIL-53 (así como el NH_2 -MIL-53) posee un extraordinario comportamiento de “respiración” en la adsorción de gases. Este efecto de flexibilidad reversible de poro es influenciado por la presencia de enlaces de hidrógeno entre las moléculas huésped (como el agua, o CO_2) y los grupos carboxilatos presentes [242, 245, 256]. En la “respiración” se producen transiciones estructurales de adsorción capaces de producir contracción o ensanchamiento de poro durante la adsorción de las moléculas bajo ciertas condiciones de presión y temperatura [264]. La Figura 2.17 presenta la estructura romboédrica típica del NH_2 -MIL-53 [26].

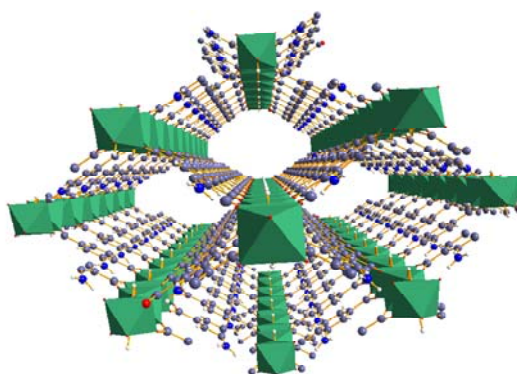


Figura 2.17. Estructura del NH_2 -MIL-53(Al) [26].

Atendiendo a las diferencias de poro, el diámetro libre de los canales romboédricos de MIL-53 es de aproximadamente $8,6 \text{ \AA}$ [243] mientras que para el NH_2 -MIL-53 alrededor de $7,5 \text{ \AA}$ [26, 219, 265]. El NH_2 -MIL-53 tiene un menor volumen de poro debido a la presencia de grupos amino libres apuntando hacia el

interior de los poros y a la contracción parcial de la estructura por su interacción con los grupos hidroxilo. Este efecto también afecta a la capacidad de adsorción de CO₂ en el MOF. De hecho, la cantidad de moléculas adsorbidas por celda unidad en NH₂-MIL-53 (Al) es menor en un factor de ~1,5 si se compara con la adsorción en MIL-53 [253, 265].

Recientemente, se ha demostrado que el NH₂-MIL-53 (Al) muestra una selectividad extremadamente alta en la separación CO₂/CH₄ [219]. Prácticamente no se adsorbe CH₄ y la adsorción de CO₂ es de 0,83 mmol/g, haciendo casi infinita su selectividad con una fuerza impulsora de 1 bar [219]. Para el caso de MIL-53 (Al) se publicaron previamente rendimientos selectivos CO₂/CH₄ ~7 [262], mejorando por tanto, el factor de separación al funcionalizar el MOF con grupos básicos. Este incremento de afinidad de la molécula ácida de CO₂ también ha sido reportado con otros sólidos porosos basados en sílice y zeolitas que presentan funcionalizaciones básicas (tipo amino) en su superficie [266, 267]. Esta fuerte interacción de CO₂ da lugar a mayores entalpías de adsorción: 38,4 kJ/mol cuando el material está funcionalizado con estos grupos básicos, frente a 20,1 kJ/mol para el MIL-53 sin funcionalizar [219]. Además, Stavitski y cols. [268] midieron la adsorción de CO₂ mediante DRIFTS reportando que, a diferencia de otros materiales funcionalizados con grupos amino, en el NH₂-MIL-53 no se forman enlaces químicos entre el CO₂ y los grupos NH₂ de la estructura. Del mismo modo, Couck y cols. [264] ya anticiparon que las interacciones débiles tipo van der Waals contribuían a la adsorción. Podría decirse, por tanto, que los grupos amino solo son responsables de forma indirecta en la mejora del rendimiento selectivo del material [268].

La Figura 2.18 muestra las isotermas de adsorción de CO₂ y CH₄ en NH₂-MIL-53 (Al) a 30 °C [219]. A presiones por debajo de los 5 bar, la isoterma de CO₂ alcanza su primera meseta a ~2,3 mmol/g. En un trabajo previo mostraron que la fuerte adsorción de CO₂ en MIL-53 (Al) resultó en una contracción en la estructura [253, 258] previendo el mismo comportamiento aquí. Según se observa en la Figura 2.18 se necesitan unos 13 bar de CO₂ para reabrir los poros y dar el salto de capacidad de adsorción a 30 °C. Para el material no funcionalizado este salto en la isoterma se produjo a 5 bar, también medido a 30°C. En esta etapa, la fuerte

interacción de CO_2 en $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Al)}$ estabiliza la estructura cerrada en mayor medida con respecto al MIL-53 (Al) explicando la mayor presión necesaria para reabrir la estructura porosa. En esta segunda etapa, se alcanzan capacidades de 6,7 mmol/g. Atendiendo al CH_4 , a presiones por debajo de los 2 bar $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Al)}$ prácticamente no adsorbe nada, a diferencia del MIL-53 (Al) . Esto es debido a que los grupos amino presentes en el anillo aromático del ligando reduce el número de sitios de adsorción apolares llevando a una reducida adsorción de CH_4 . Esta adsorción es prácticamente lineal hasta los 8 bar, dando el salto a presiones mayores de 13 bar. A 30 bar únicamente se alcanza una adsorción de 2,4 mmol/g de CH_4 [269]. Otra diferencia apreciable en la Figura 2.18 es la histéresis pronunciada para CO_2 mientras que para CH_4 las bandas de adsorción/desorción prácticamente coinciden.

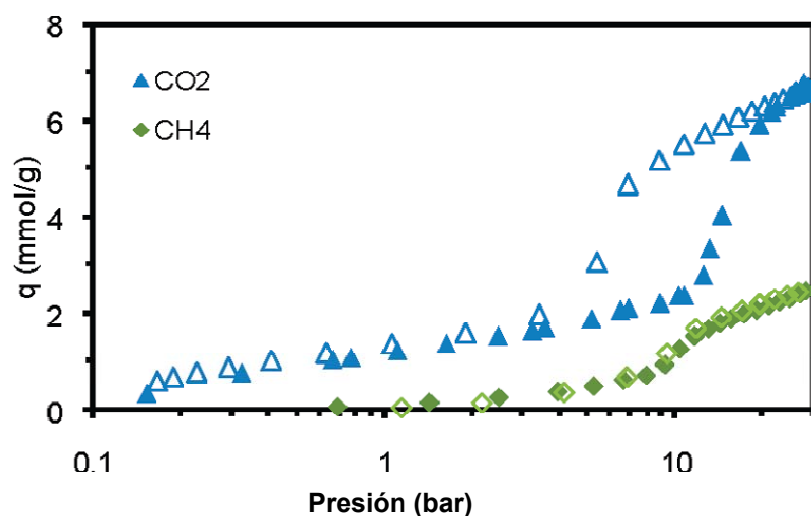


Figura 2.18. Isotermas de adsorción de CO_2 y CH_4 a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ en $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$. Los símbolos cerrados y abiertos muestran la capacidad q de adsorción y desorción, respectivamente $^{\circ}\text{C}$ [219].

Capítulo 3. MATERIALES Y SISTEMAS EXPERIMENTALES

3.1. MATERIALES NANOESTRUCTURADOS POROSOS

- 3.1.1. Formación de esferas de sílice mesoporosa (MSSs)
- 3.1.2. Formación de esferas huecas de silicalita-1 (HZSs)
- 3.1.3. Formación de semillas de silicalita-1 (S1Ss) y cristales de silicalita-1 (S1Cs)
- 3.1.4. Formación de compuestos organometálicos porosos (MOFs)

3.2. POLÍMEROS TERMORRÍGIDOS

- 3.2.1. Polisulfona (PSF) Udel[®] y poliimida (PI) Matrimid[®]
- 3.2.2. Obtención de poliimidas basadas en 6FDA

3.3. PREPARACIÓN DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS E HÍBRIDAS

3.4. SISTEMAS DE PERMEACIÓN Y ADSORCIÓN DE GASES

- 3.4.1. Permeación de gases
- 3.4.2. Adsorción de gases a alta presión

3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS EN POLVO Y MEMBRANAS

- 3.5.1. Microscopía
- 3.5.2. Cristalografía
- 3.5.3. Análisis térmico
- 3.5.4. Propiedades mecánicas
- 3.5.5. Propiedades texturales
- 3.5.6. Espectroscopía

3.1. MATERIALES NANOESTRUCTURADOS POROSOS

3.1.1. Formación de esferas de sílice mesoporosa (MSSs)

Se han preparado esferas de sílice mesoporosa, MSSs, siguiendo el procedimiento desarrollado por Schulz-Ekloff y cols. [152] pero incluyendo pequeñas variaciones en la composición molar del sol de síntesis [13]. Los reactivos empleados son los siguientes:

- Metasilicato de sodio (Na_2SiO_3 , *Sigma-Aldrich*, 95 % en peso), fuente de silicio necesaria para la formación de la pared las esferas.
- Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTBr) ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$, *Sigma-Aldrich*, 95 % en peso) como surfactante, encargado de la forma esférica y de la estructura mesoporosa.
- Acetato de etilo ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, *Sigma-Aldrich*, 99,8% en peso), como iniciador de la formación de las partículas sólidas).

La composición molar del gel es: $1.5\text{Na}_2\text{SiO}_3:1\text{CTABr}:361\text{H}_2\text{O}:7.4\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$. En concreto, la síntesis se prepara añadiendo 1 g de Na_2SiO_3 , 1,96 g de CTABr y 35 mL de H_2O en un recipiente de polipropileno, dejándose agitar hasta su completa disolución. Se obtiene una mezcla transparente donde todavía no se ha producido la condensación del silicio, ni la formación de partículas sólidas. A continuación, se le añaden 3,5 g de acetato de etilo y se agita durante 30 segundos. Este tiempo tiene que ser exacto puesto que según los estudios realizados por Rathousky y cols. [270] un periodo mayor de agitación podría conducir a la obtención de una mezcla de partículas de diferentes formas y tamaños. El sol se deja reposar en un frasco cerrado de polipropileno a temperatura ambiente durante 5 horas alcanzando una dispersión de color blanquecino que indica la condensación de silicio. La hidrólisis del acetato de etilo es lo que provoca la disminución del pH (de 11,8 a 9,1) y la formación de las partículas sólidas [152]. En la acidificación los aniones silicato comienzan a polimerizar formando una capa de sílice en la región interfacial sílice-surfactante y, a continuación, las micelas se unen mediante una reacción de condensación (ver Ec.2.13, pág. 49). En este proceso el ácido acético formado en la hidrólisis del

acetato de etilo reacciona con Na_2SiO_3 para dar lugar $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ transformándose después en $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ durante la reacción de condensación. Posteriormente el recipiente se destapa y se da una etapa de calentamiento a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 50 h en estufa en estático (*Memmert*). Durante el calentamiento se elimina el etanol formado en la hidrólisis, lo que conlleva a un aumento de la concentración del surfactante por encima de la *cmc* (concentración micelar crítica). Esta situación favorece el proceso de formación de micelas y su agrupación. Por tanto, en las condiciones empleadas, las micelas se agrupan formando esferas, de tal manera que el surfactante queda ocluido en los poros. Posteriormente, el producto obtenido se lava y se filtra varias veces en un Büchner y un Kitasato en agua destilada, luego con etanol, y se repite el lavado con agua. El último paso sería su calcinación. Las esferas de sílice se calcinan a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 horas con rampas de calentamiento y enfriamiento de $0,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ para eliminar el agente estructurante de los poros y activar la estructura mesoporosa. Al finalizar cada proceso de síntesis se comprueba que se han sintetizado correctamente las esferas de sílice mediante microscopía óptica (Microscopio óptico marca *Leica*) verificando su forma esférica (Figura 3.1a). Sin embargo, es precisa su medición en microscopio electrónico para alcanzar una mayor resolución (Figura 3.1b), con diámetros de las esferas comprendidos entre $2\text{--}4\text{ }\mu\text{m}$.

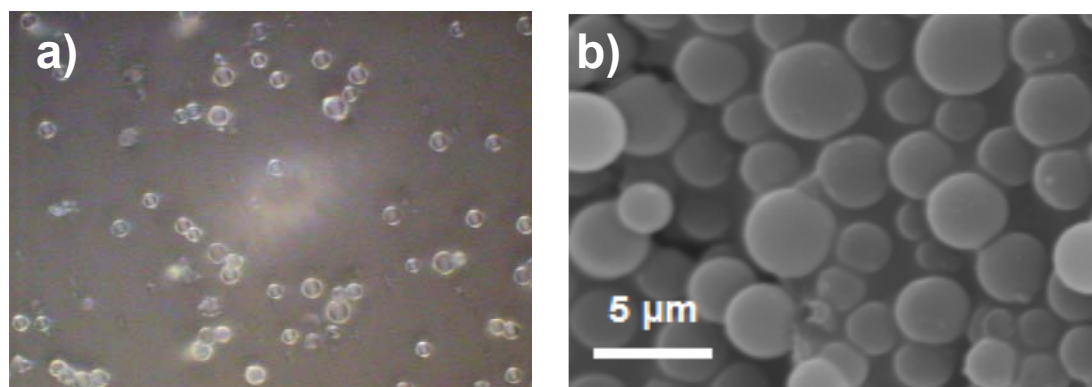


Figura 3.1. Imagen de partículas de MSSs por: a) microscopio óptico (magnificación x1000), b) microscopio electrónico de barrido (SEM).

3.1.1.1. Extracción química a las MSSs

Con el propósito de eliminar el surfactante retenido en los poros y activar la estructura mesoporosa se realiza, como procedimiento alternativo a la calcinación, una extracción química, energéticamente más favorable. En la extracción Soxhlet se emplea una mezcla etanol/HCl/agua que contiene 250 mL de etanol y 9 g de HCl (37% en peso) por gramo de sílice mesoporosa a 55 °C durante 8 h. Algunos de los experimentos se han realizado a 70 °C durante 15 h no observándose diferencias.

3.1.1.2. Tratamiento de Grignard a las MSSs

El tratamiento de Grignard hace crecer unos filamentos de hidróxido de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en la superficie del material inorgánico MSSs (denominándose Mg-MSSs). Esta técnica de modificación superficial fue desarrollada por Husain [271], Shu [72] y Hillock [68] en el grupo de investigación del profesor W. J. Koros. El concepto inicial de este método fue producir la hidrofobicidad de la superficie zeolítica, seguido de reducir la interacción disolvente-zeolita. Por tanto, esto permitiría una interacción polímero/zeolita más favorable en la formación de las MMMs. En la primera aproximación, el hidróxido se disociaría en el disolvente llevando a la formación de partículas cargadas que son electrostáticamente estables. En la segunda, el hidróxido se propone para: (a) reducir la acidez de la superficie del material, y de este modo, reducir la interacción disolvente-partículas y permitir al disolvente básico su desplazamiento de la superficie por el polímero; y (b) incrementar la adherencia polímero-relleno inorgánico mediante efectos entrópicos [72].

A continuación, se describe el procedimiento de modificación de las MSSs con el tratamiento químico de Grignard para dar Mg-MSSs en dos etapas: (1) dealuminación de la superficie zeolítica (se hace reaccionar la superficie con un agente de cloro, cloruro de trionilo) y (2) reacción con un agente Grignard (como es el bromuro de metilmagnesio).

En el caso de materiales silíceos puros, como es el caso de las MSSs, en lugar de la primera etapa de dealuminación es necesario un paso de mezclado en disolución de cloruro de sodio para que se produzca el intercambio iónico. Para ello, se dispersan 0,5 g de MSSs en una disolución de NaCl 3 M y posteriormente se recogen las partículas de sílice mediante filtración (ya no se emplearía cloruro de trionilo, SOCl_2 , simplificando el procedimiento general que se desarrolla en zeolitas [72]). Es muy importante eliminar el agua residual adsorbida en la superficie de las partículas, así como la del material de vidrio empleado en el tratamiento, secándose ambas a vacío durante la noche (a 80 y 150 °C, respectivamente). La Figura 3.2 muestra el esquema de obtención de cristales de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ siguiendo este paso de disolución de NaCl al que se añaden las ecuaciones químicas que representan el segundo paso.

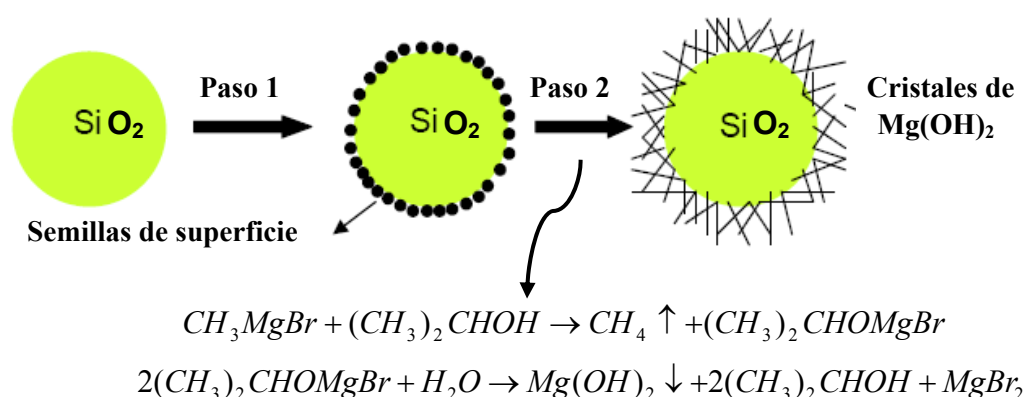


Figura 3.2. Esquema de la obtención de cristales de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en dos pasos [72].

En la segunda etapa, las partículas reaccionaron con NaCl en un matraz de tres bocas donde se coloca, a su vez, un sistema de purga de nitrógeno seco en el sistema (también con el objetivo de eliminar cualquier traza de agua en el mismo). La Figura 3.3 muestra el sistema experimental desarrollado para el tratamiento de Grignard de las MSSs. Al matraz se añaden 8 mL de tolueno anhidro y 1,5 mL de bromuro de metilmagnesio (CH_3MgBr). Este último reacciona vigorosamente con el agua, por lo que hay que asegurarse de que la línea está seca. Se dispersa en ultrasonidos durante 4 horas y se coloca en agitación magnética durante otras 12

horas. Se pone una aguja de jeringuilla abierta a la atmósfera para prevenir crecidas de presión. El siguiente paso es la adición de isopropanol de forma muy lenta (gota a gota) para eliminar el exceso de CH_3MgBr . En este paso el matraz con los reactivos se coloca sobre un recipiente con hielo. A continuación, la mezcla se centrifuga para recoger las partículas. Para eliminar los disolventes residuales, las partículas de sílice se lavaron con isopropanol dos veces y se someten a una serie de tratamientos en ultrasonidos (3 etapas con barra sonicadora durante 30 segundos y reposo de 2 minutos entre las etapas) y centrifugación (con agua destilada a 7000 rpm durante 10 minutos) varias veces hasta que la conductividad del agua de lavado baja de 30-40 μS . Se necesita realizar este proceso un total de 14 veces llegando a una conductividad de 30,5 μS . El paso final es la recogida del producto y secado a 80 °C.



Figura 3.3. Sistema experimental para la obtención de Mg-MSSs.

3.1.2. Formación de esferas huecas de silicalita-1 (HZSs)

Para la preparación de esferas huecas de silicalita-1, HZSs, se requiere un largo proceso dividido en diferentes etapas. La primera sería la fabricación de las esferas de sílice mesoporosa de partida (procedimiento de síntesis de la sección 3.1.1), las cuales actúan de soporte para las dos subsiguientes etapas: (1) deposición de cloruro de polidialildimetilamonio (PDDA), y (2) deposición de semillas de

silicalita-1 (S1Ss). El último paso es el tratamiento hidrotermal de las MSSs sembradas para la obtención de las HZSs y su posterior calcinación. A continuación, se describe en detalle el procedimiento experimental de estas etapas mostrando un esquema de las mismas en la Figura 3.4.

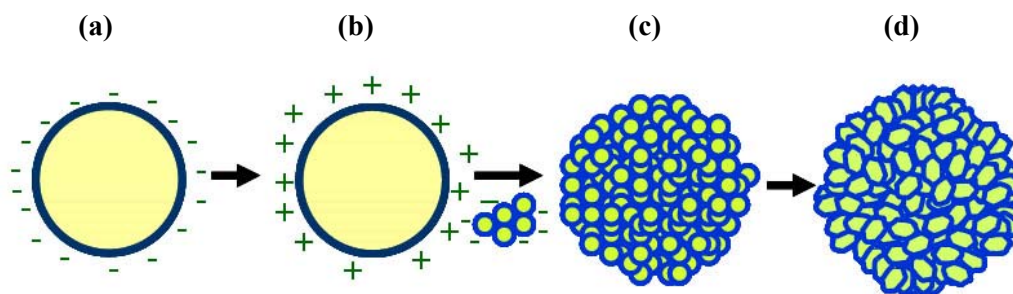


Figura 3.4. Etapas de la formación de las HZSs: (a) MSSs, (b) deposición del PDDA, (c) deposición de las semillas (S1Ss) y (d) síntesis para la formación de las HZSs [134].

3.1.2.1. Etapa de deposición de PDDA

Esta primera etapa se realiza para favorecer la interacción entre las esferas mesoporosas de sílice y las semillas. El punto isoeléctrico de la sílice es $\text{pH} = 2$, por lo que a menores pH presenta carga positiva y a mayores carga negativa [272]. En el caso de las MSSs, Navascués y cols. [134] midieron un potencial Z de $-27,7$ mV en las condiciones de trabajo, estando cargada su superficie negativamente. Al realizar la deposición de semillas, como éstas también están cargadas negativamente, se produciría un fenómeno de repulsión entre ambos materiales. En este sentido, es necesaria una etapa previa a la siembra que consiste en la deposición de un polielectrolito catiónico (PDDA), que dote a las esferas de carga positiva y mejore la interacción electrostática con las semillas de silicalita-1. Se prepararon 2 mL de una disolución acuosa 0,5 M de cloruro de sodio (NaCl, *Sigma-Aldrich*, 99,5 %) con una concentración de cloruro de polidialildimetilamonio (PDDA, *Sigma-Aldrich*, 20 % en peso,) de 1 mg/mL, similar a la empleada por Caruso y cols. [273] para recubrir partículas de poliestireno. Concretamente se prepara una disolución de 0,1 g de PDDA; 0,585 g de NaCl y 19,90 g de H_2O y se deja agitando. La adición de NaCl se realiza con objeto de apantallar las cargas de las cadenas de polielectrolito y evitar, de esta manera, la repulsión entre ellas que dificultaría su deposición sobre la

superficie de las MSSs [274]. Posteriormente, se prepara otra disolución de 0,2 g de MSSs en 2 mL de agua, a la que se le añade 2 mL de la disolución anterior y se agita durante 20 min [275]. A continuación, se procede a eliminar el exceso de polielectrolito. Para ello, disolución obtenida se lava con agua destilada la y se centrifuga a 9500 rpm durante 20 minutos 4 veces. La suspensión resultante se deja evaporar a 100 °C durante varias horas hasta obtener una suspensión de MSSs-PDDA de 2 mL, ya que se comprobó que el secado total de está disolución favorecía la aglomeración final de las esferas [134].

3.1.2.2. Etapa de siembra

En esta etapa las MSSs-PDDA se ponen en contacto con semillas de silicalita-1 (S1Ss), cuyo procedimiento de síntesis se presenta en la sección 3.1.3. Las S1Ss se utilizan en disolución (con una concentración aproximada de 40 mg/L) en lugar de calcinadas para, del mismo modo que en la etapa anterior, evitar la posible aglomeración de las mismas. En concreto, la disolución anterior de esferas con PDDA se contactan con 16 mL de una disolución de NH_4OH diluida a $\text{pH} = 9,5$ que contiene un 0,25 % en peso de S1Ss. Es importante mantener ese pH ya que, de lo contrario, cambiarían las interacciones electrostáticas entre ambas disoluciones. A continuación, se pone la mezcla en agitación durante 20 minutos y se procede a la eliminación del exceso de semillas mediante cuatro etapas de centrifugación a 9500 rpm durante 20 min cada una. Este procedimiento de sembrado “capa a capa” se realiza solo una vez, produciendo, en principio, MSSs sílice cubiertas por una monocapa de silicalita-1 (ver Figura 3.5). La disolución resultante se deja evaporar a unos 90-100 °C hasta obtener unos 2 mL de disolución de MSSs sembradas.

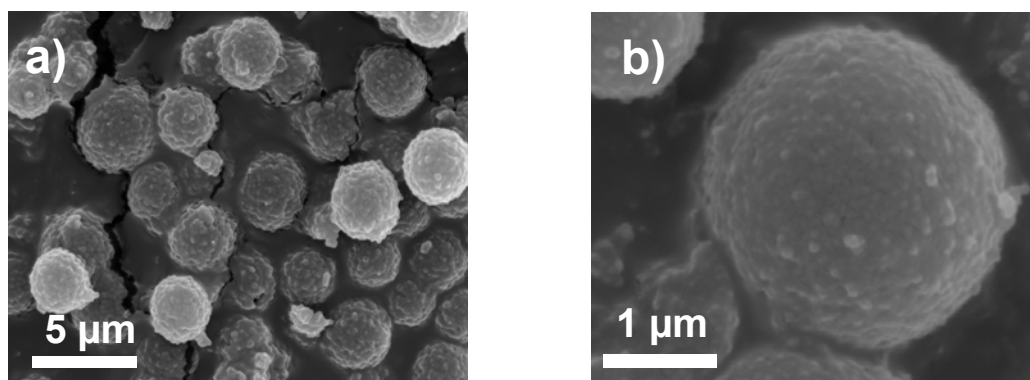


Figura 3.5. Imagen de SEM de MSSs sembradas: a) grupo de esferas, b) esfera individual.

3.1.2.3. Síntesis hidrotermal

Una vez sembradas las MSSs, el siguiente paso sería el crecimiento de las S1Ss hasta formar HZSs mediante un proceso de síntesis hidrotermal. El gel de síntesis está compuesto por:

- Bromuro de tetrapropilamonio (TPABr) $((C_3H_7)_4NBr$, *Sigma-Aldrich*, 98 % en peso)
- Hidróxido de potasio (KOH en pellets, *Merck*, 85% en peso)
- Tetraetilortosilicato (TEOS) $(Si(OC_2H_5)_4$, *Sigma-Aldrich*, 98 % en peso)

y su composición molar es: $1KOH:1TPABr:8SiO_2:2130H_2O$. Para alcanzar esta composición las cantidades del gel de síntesis a añadir en g son: 0,08 KOH + 1,34 TEOS + 0,38 TPABr + 54,5 H₂O. Es necesario tener en cuenta que la composición molar de SiO₂ del gel incluye tanto el Si procedente del TEOS como el de las MSSs. Este gel se deja agitar durante 4 h y, a continuación, se extraen 10 ml al recipiente que contiene los 2 mL de MSSs sembradas. Se dispersa la disolución en ultrasonidos durante 10 min y se introduce en el teflón de una autoclave, añadiendo gel de síntesis hasta la cantidad total de unos 30-35 g (dejando aproximadamente 1-2 dedos hasta el borde superior del teflón). Un autoclave (Figura 3.6a) está compuesto por dos materiales principales: piezas de teflón y piezas de acero inoxidable, siendo las de teflón las que están en contacto directo con el gel de síntesis. Se tapa el cuerpo de teflón y se introduce en el cuerpo cilíndrico metálico cerrándose con la rosca de

sellado del autoclave. Entre el teflón y la rosca de sellado se introducen dos discos metálicos (uno de ruptura y otro anticorrosión), dos piezas que encierran un muelle, que permite soportar al sistema una elevada sobrepresión, y un disco grueso en la base, que facilita la extracción de las piezas de teflón. Este sistema aguanta la presión propia del gel a la temperatura de síntesis sin fugas.

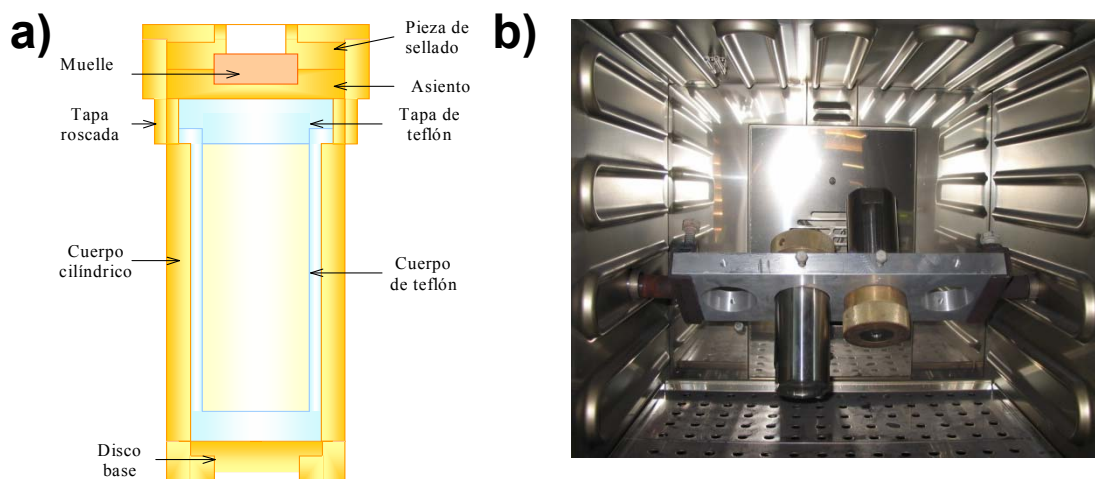


Figura 3.6. Autoclave para la síntesis de materiales nanoestructurados: a) esquema de la sección transversal, b) imagen en estufa de rotación vertical.

El proceso de síntesis hidrotermal se da mediante crecimiento secundario donde las semillas actúan como puntos de nucleación para formar las HZSs, gracias al aporte de nutrientes de las MSSs (durante la síntesis se van consumiendo) y del gel de síntesis [134]. Además de los nutrientes son necesarias unas condiciones determinadas de tiempo y temperatura durante el crecimiento de las semillas y una determinada rotación. La síntesis hidrotermal fue optimizada a 175 °C y 12 horas [134]. Para la rotación se utilizó una estufa rotatoria (Figura 3.6b) con un sistema de rotación vertical del autoclave favoreciendo la mezcla de las esferas sembradas en contacto con el gel de síntesis. Con este procedimiento de síntesis la sílice se convierte en zeolita dando lugar a esferas huecas de silicalita-1 (HZSs). El sólido finalmente se recoge mediante filtración, se lava con agua destilada y se seca a 100 °C. El agente estructurante utilizado (TPABr) se elimina por calcinación a 480 °C durante 8 h con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 0,5 °C/min. La Figura

3.7 muestra una imagen de SEM de un grupo de esferas huecas de silicalita-1 con diámetros comprendidos entre 3,5-4,5 μm .

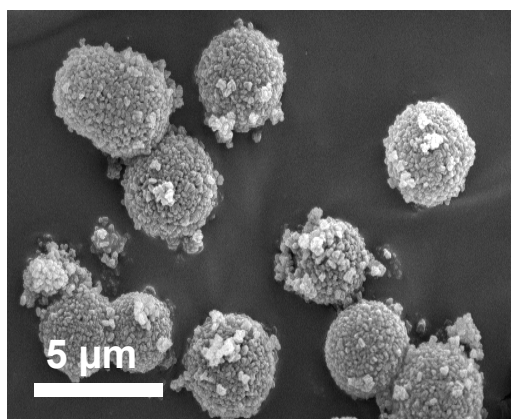


Figura 3.7. Imagen de SEM de HZSs.

3.1.3. Formación de semillas de silicalita-1 (S1Ss) y cristales de silicalita-1 (S1Cs)

Las semillas de silicalita-1 (S1Ss) se han preparado siguiendo el procedimiento reportado por Mintova y cols. [276]. Éste consiste en la preparación de una disolución con composición molar de $9\text{TPAOH}:25\text{SiO}_2:408\text{H}_2\text{O}:100\text{EtOH}$, conteniendo:

- Tetraetilortosilicato (TEOS) ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, *Sigma-Aldrich*, 98 % en peso)
- Hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) ($((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{OH}))$, *Sigma-Aldrich*, 1M)

Se ponen en contacto 18,08 g de TEOS y 31,62 g de TPAOH. La disolución se deja agitando durante 24 h y se lleva a síntesis hidrotermal en un recipiente de polipropileno cerrado de forma hermética a 90 °C durante 20 h. La mezcla obtenida se centrifuga, se decanta y se rellena con agua destilada para ser centrifugada de nuevo. Este proceso de centrifugación se repite varias veces hasta alcanzar un $\text{pH} = 7$ del decantado. Mediante espectroscopía de correlación de fotones se obtiene un

tamaño de S1Ss aproximadamente 100 nm, en concordancia con el tamaño aproximado visto por SEM (Figura 3.8).

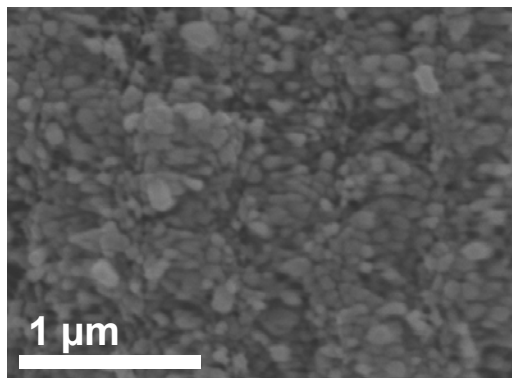


Figura 3.8. Imagen de SEM de S1Ss.

Para poder comparar las propiedades de transporte de las HZSs se sintetizaron cristales de silicalita-1 (S1Cs) con dimensiones alrededor de $0,3\text{ }\mu\text{m} \times 1,0\text{ }\mu\text{m} \times 2,0\text{ }\mu\text{m}$ de acuerdo a un trabajo previo [277]. El crecimiento hidrotermal tuvo lugar a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 20 horas en un gel que contiene los mismos reactivos que para la formación de S1Ss, y cuya composición molar es $1\text{TPAOH}:5\text{SiO}_2:500\text{H}_2\text{O}:20\text{EtOH}$. La disolución resultante se lava mediante cuatro etapas de centrifugación y se calcina a las mismas condiciones que las S1Ss. La Figura 3.9 muestra una imagen de SEM de los S1Cs.

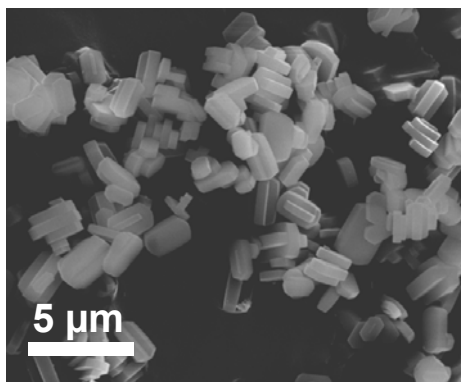


Figura 3.9. Imagen de SEM de S1Cs.

3.1.4. Formación de compuestos organometálicos porosos (MOFs)

Por regla general, los MOFs se sintetizan en condiciones solvotermales o hidrotermales en presencia de una base. Muchos de ellos se preparan en N, N-dietilformamida (DEF) o N, N-dimetilformamida (DMF), que sufre descomposición a temperaturas elevadas para generar lentamente una base de amina que desprotona las funciones orgánicas del ligando y produce los clústeres organometálicos. Las reacciones se llevan a cabo, al igual que los materiales zeolíticos, en teflones en autoclave sellado para impedir la fuga de disolvente. Las disoluciones de reacción se calientan (según los distintos MOF a 50-250 °C) y se forman los materiales cristalinos. Posteriormente, tiene lugar la purificación y activación de los cristales. Para ello es necesario eliminar los componentes no reaccionantes de los poros. Se utilizan principalmente la calcinación o tratamiento en disolución, donde puede emplearse una variedad de disolventes de bajo punto de ebullición (como CHCl_3 , CH_2Cl_2 , metanol, éter) para extraer DEF, DMF, y/o el agua de los poros del material. Por último, se filtran los cristales y la muestra se seca a vacío a temperatura elevada para evacuar las trazas de disolvente completamente. Después de la evacuación, algunos MOFs se vuelven sensibles a la humedad y pueden descomponerse o rehidratarse irreversiblemente en aire. Para aumentar la superficie del material y reducir los defectos de los cristales algunos de los procesos que pueden emplearse incluyen el uso de DEF o DMF fresco (ya que tienden a degradarse con el tiempo o la exposición al aire), la filtración y/o el tratamiento en ultrasonidos de la mezcla antes de calentar, desgasificación del disolvente de reacción con N_2 , etc. [208]. Sin duda, es necesaria la caracterización por difracción de rayos X y análisis de superficie para confirmar la pureza de la fase. En este trabajo se utilizan los MOFs que se presentan a continuación.

3.1.4.1. HKUST-1 y ZIF-8

- HKUST-1 (benceno-1,3,5-tricarboxilato de cobre, Cu-BTC) ($\text{C}_{18}\text{H}_6\text{Cu}_3\text{O}_{12}$, *Sigma-Aldrich*). Nombre comercial Basolite[®] C300 (Imagen de SEM en Figura 3.10a).

- ZIF-8 (sal de zinc 2-metilimidazol) ($C_8H_{12}N_4Zn$, *Sigma-Aldrich*). Nombre comercial Basolite[®] Z1200 (Imagen de SEM en Figura 3.10b).

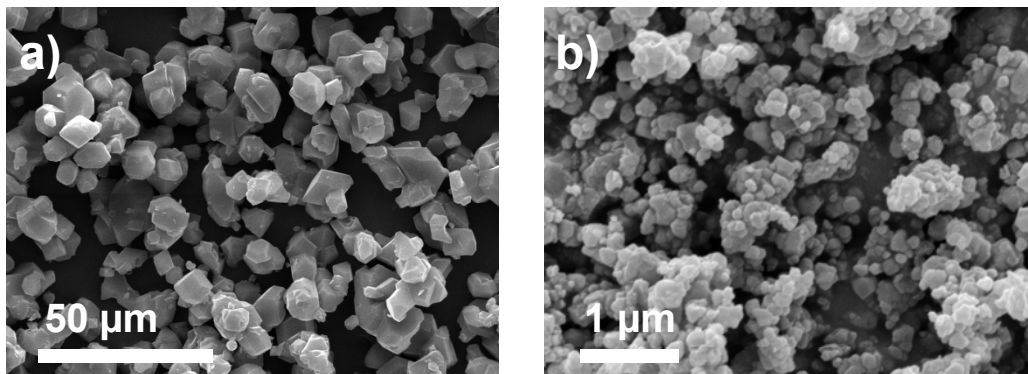


Figura 3.10. Imágenes de SEM de: a) HKUST-1 y b) ZIF-8.

3.1.4.2. Síntesis de NH_2 -MIL-53

Para la preparación de NH_2 -MIL-53 se tomaron como referencia las síntesis con metal coordinado Al, tanto en DMF [26, 278] como en agua [279]. En ambas se emplea una sal del metal, el ligando (ácido 2-aminotereftálico) y el disolvente en las proporciones adecuadas.

Síntesis en DMF

- Nitrato de aluminio ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, *Sigma-Aldrich*, 98 % en peso)
- Ácido 2-aminotereftálico ($H_2NC_6H_3-1,4-(CO_2H)_2$, *Sigma-Aldrich*, 99 %)
- *N,N*-Dimetilformamida (DMF) ($HCON(CH_3)_2$, *Sigma-Aldrich*, >99,9 %)

Se disuelven 0,78 g (ó 0,0021 mol) de nitrato de aluminio en 15 mL de DMF. A continuación, de forma separada se disuelven 0,564 g (ó 0,00312 mol) del ligando a temperatura ambiente. Ambas disoluciones se ponen en autoclave por síntesis solvothermal a 130 °C durante 3 días. El producto final se lava y se filtra con acetona. Después de eliminar la acetona a vacío la disolución se lava con etanol en reflujo a 65 °C durante 12 h. El producto final se seca a 150 °C.

Para realizar la síntesis con otros metales únicamente se cambia la sal del metal: nitrato de galio ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, *Sigma-Aldrich*, >99,9 %) (0,537 g) y nitrato de indio ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, *Sigma-Aldrich*, >99,9 %) (0,632 g) y se realiza el mismo procedimiento solvotermal.

Síntesis en H_2O

- Cloruro de aluminio ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Sigma-Aldrich*, >99,9 %)

Se disuelven 1,97 g de cloruro de aluminio en 10 mL de H_2O destilada. A continuación, de forma separada se disuelven 1,5 g del ligando (ácido 2-aminotereftálico) en otros 10 mL de H_2O destilada, a temperatura ambiente. Ambas disoluciones se ponen en autoclave y se calienta a 150 °C durante 5 h. Para la activación, en primer lugar, el ligando de los poros es intercambiado por DMF a 150 °C (durante 15 h) y, posteriormente, las moléculas de DMF se eliminan mediante tratamiento térmico en aire a 150 °C.

Al igual que en la síntesis en DMF para preparar el MOF con otros metales se cambia la sal del metal y se somete la síntesis a las mismas condiciones. En el caso de Ga e In se emplearon las mismas sales, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (2,087 g y 2,455 g, respectivamente).

Como procedimiento diferente al calentamiento convencional en estufa se realizan, asimismo, las mismas síntesis por microondas (*MicroSynth Plus*), reduciendo considerablemente el tiempo. La relación de síntesis así como las imágenes de SEM de los materiales obtenidos se presentan en el capítulo 6 (Tabla 6.2 y Figuras 6.2, 6.4 y 6.6).

3.2. POLÍMEROS TERMORRÍGIDOS

En relación a la fase orgánica, las polisulfonas y las poliimidas son unos de los polímeros termorrígidos (denominados en inglés “glassy polymers”) más utilizados para la separación de gases por membranas. Varias investigaciones han

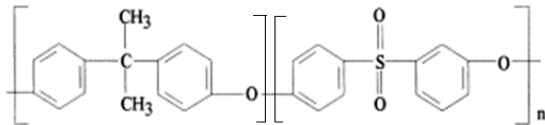
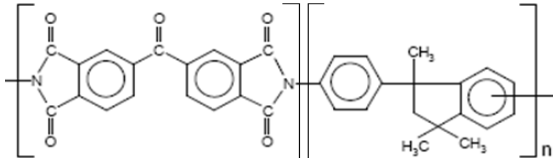
examinado el uso de materiales nanoporosos en MMMs preparadas con polisulfona Udel[®] [9, 14, 15, 103, 125] y con las poliimidas Matrimid[®] [153, 280, 281] y 6FDA-DAM [69, 282, 283] como fase orgánica.

En las siguientes secciones se muestran las características principales de los polímeros utilizados en esta tesis, los comerciales polisulfona Udel[®] y poliimidas Matrimid[®], así como el procedimiento de síntesis de la poliimida 6FDA-DAM.

3.2.1. Polisulfona (PSF) Udel[®] y poliimida (PI) Matrimid[®]

La polisulfona (PSF) Udel[®] P-3500, suministrado generosamente por *General Electric Plastics*, y la poliimida (PI) Matrimid[®] 5218, donada por *Huntsman Advanced Materials* representan un gran potencial debido a su alta selectividad intrínseca asociada con una excelente resistencia mecánica, solubilidad en disolventes orgánicos y disponibilidad comercial. Las estructuras de estos polímeros junto con su temperatura de transición vítrea (T_g) medida en este trabajo se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Estructura de: a) PSF: copolímero a partir de bisfenol A y polietersulfona, b) PI: copolímero a partir de los monómeros diaminofenil y dianhídrido tetracarboxílico-3,3',4,4'-benzofenona.

a) POLISULFONA UDEL[®]		$T_g = 188\text{ }^{\circ}\text{C}$
b) POLIIMIDA MATRIMID[®]		$T_g = 316\text{ }^{\circ}\text{C}$

Estos polímeros comerciales poseen altas selectividades pero bajas permeabilidades. Sintetizando el polímero se pueden ajustar, en cierta medida, las

propiedades de separación atendiendo a los grupos funcionales. Los polímeros que se sintetizan en este trabajo, las poliimidas basadas en el monómero 6FDA, poseen mayor volumen libre entre las cadenas poliméricas. Este efecto dotaría a las membranas (tanto poliméricas como mixtas) de mayores valores de permeabilidad, aunque sacrificando, en cierto modo, sus propiedades selectivas.

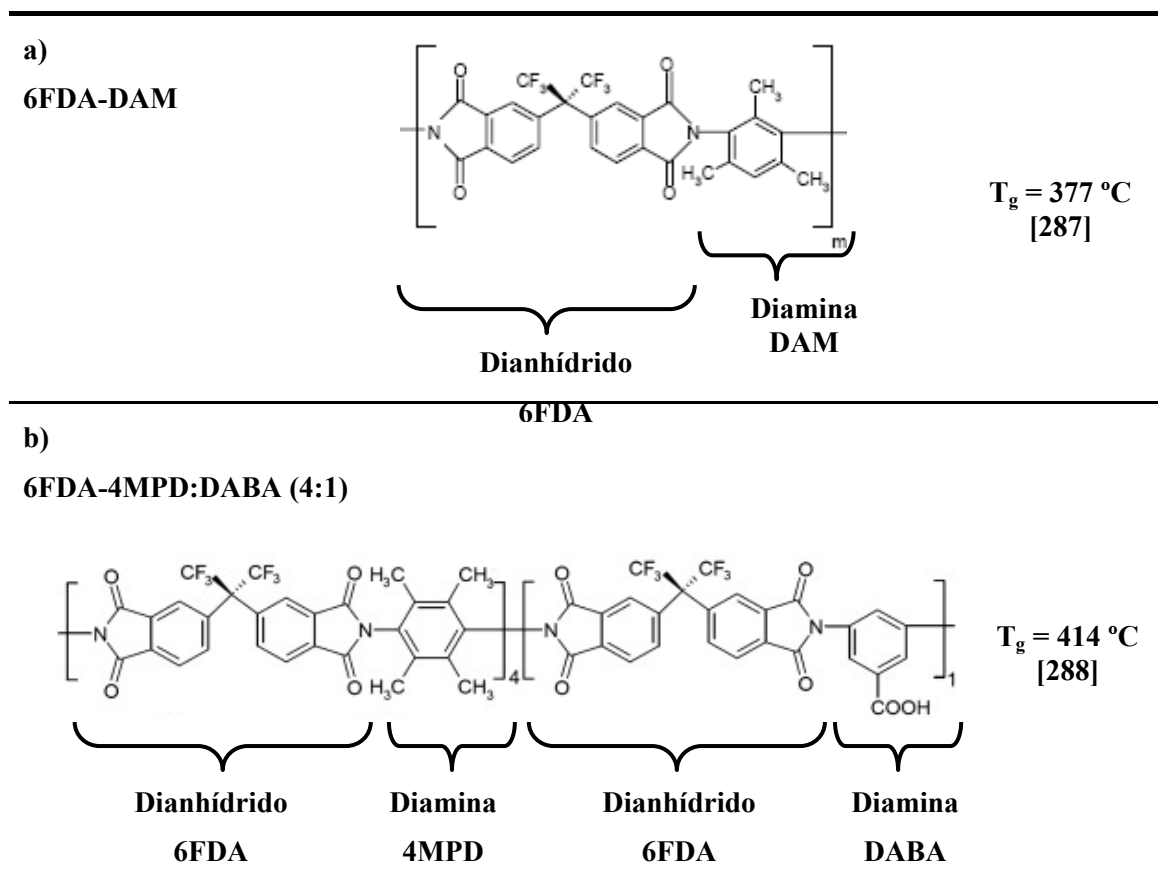
3.2.2. Obtención de poliimidas basadas en 6FDA

Recientemente las poliimidas que contienen fluorinas están recibiendo gran interés por sus propiedades de separación de gases atractivas [284-286]. Estos monómeros que contienen puentes de hexafluoroisopropilideno parecen ser más efectivos para alcanzar una selectividad relativamente alta. Estos grupos de conectores voluminosos producen grupos estéricos entre las cadenas que interrumpen las mismas afectando al empaquetamiento, lo cual llevaría a alcanzar alta fracción de volumen libre y características de permeabilidad atractivas. La poliimida 6FDA-DAM es una de las más prometedoras en membranas para separación de gases debido a sus destacadas propiedades térmicas, físicas y de transporte.

En este trabajo se utilizan dos poliimidas basadas en el dianhídrido 6FDA (*2,2-bis(3,4-carboxifenil)hexafluoropropano*) con grupos funcionales específicos que pudieran mejorar el contacto con el material nanoestructurado: (1) 6FDA-DAM, sintetizada en *Georgia Institute of Technology*, donde el grupo DAM (*2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamina*) presenta alta fracción de volumen libre con cadenas más flexibles que desemboca en mayores permeabilidades; y (2) la copoliimida 6FDA-4MPD:DABA (4:1), en colaboración con el grupo de la profesora Claudia Staudt de *Heinrich Heine University of Düsseldorf* (Alemania). El grupo 4MPD (*2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilendiamina*) tiene similares características a DAM mientras que DABA (*ácido 3,5-diaminobenzoico*) presenta mayor resistencia al hinchamiento de las cadenas, especialmente en términos de plastificación, debido a la formación de enlaces por puentes de hidrógeno entre los grupos de ácido carboxílico[12]. Los grupos DABA están relacionados con los grupos carboxilo que pueden interaccionar

con los grupos hidroxilo superficiales de los materiales nanoestructurados porosos. Las estructuras de estos polímeros junto a su T_g se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Estructura de: a) 6FDA-DAM y b) 6FDA-4MPD:DABA (4:1).

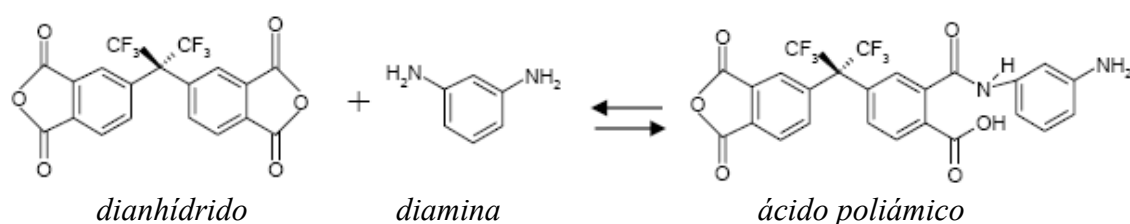


La síntesis de poliimidas basadas en el dianhídrido 6FDA se ha descrito previamente en la literatura [289]. Se trata de un proceso de policondensación en dos pasos. En primer lugar se produce el ácido poliámico de alto peso molecular a partir de la reacción de cantidades estequiométricas de dianhídridos con diaminas. Este precursor se hace reaccionar con trietilamina (TEA) y anhídrido acético (AnAc) en el segundo paso, donde la reacción de condensación produce el cierre del anillo obteniendo la poliimida químicamente estable (ver Figura 3.11).

En la polimerización por condensación, mantener la estequiometría entre el dianhídrido y las diaminas es esencial para el desarrollo de poliimidas de alto peso

molecular. El agua puede hidrolizar los dianhídridos y alterar la estequiometría. Por lo tanto, hay que adoptar estrictas precauciones para minimizar la cantidad de agua en el matraz de reacción. En este sentido, como pasos previos a la síntesis se realiza el secado del material de vidrio de forma exhaustiva (a vacío y con llama de propano) y la purificación de los monómeros por sublimación. A continuación, se explica el procedimiento de síntesis de las poliimidas basadas en 6FDA: 6FDA-DAM (proporción molar 1:1), y 6FDA-4MPD:DABA (4:1) (proporción molar 5:4:1). En el cálculo estequiométrico de los monómeros hay que tener en cuenta que la concentración del sólido (ácido poliámico) en la solución de la reacción debería ser alrededor del 20% en peso. A continuación, tiene lugar una explicación más detallada del procedimiento de síntesis de la poliimida 6FDA-DAM

Etapas 1: Formación del ácido poliámico



Etapas 2: Conversión del ácido poliámico a poliimida (cierre del anillo).

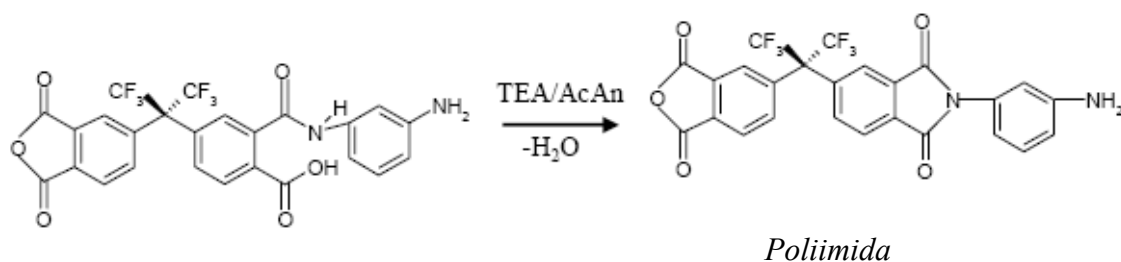


Figura 3.11. Proceso de condensación de la síntesis de poliimida en dos pasos.

En la síntesis de la poliimida 6FDA-DAM el primer paso sería la purificación de los monómeros. Para ello, se coloca en cada sublimador el peso de monómero adecuado y éste se sitúa en un baño de aceite sobre una placa calefactora. A continuación, se conecta la bomba de vacío y las líneas de refrigeración. Se ajusta el baño calefactor a 5 ó 10 °C por debajo del punto de fusión de cada monómero (a 220

°C para 6FDA y 65 °C para DAM y DABA). Este proceso de sublimación se lleva a cabo durante aproximadamente dos días y se realiza las veces necesarias hasta alcanzar la cantidad de monómero estequiométricamente adecuada para la síntesis de la poliimida. La Figura 3.12a muestra una imagen del sistema de sublimación y del monómero purificado.

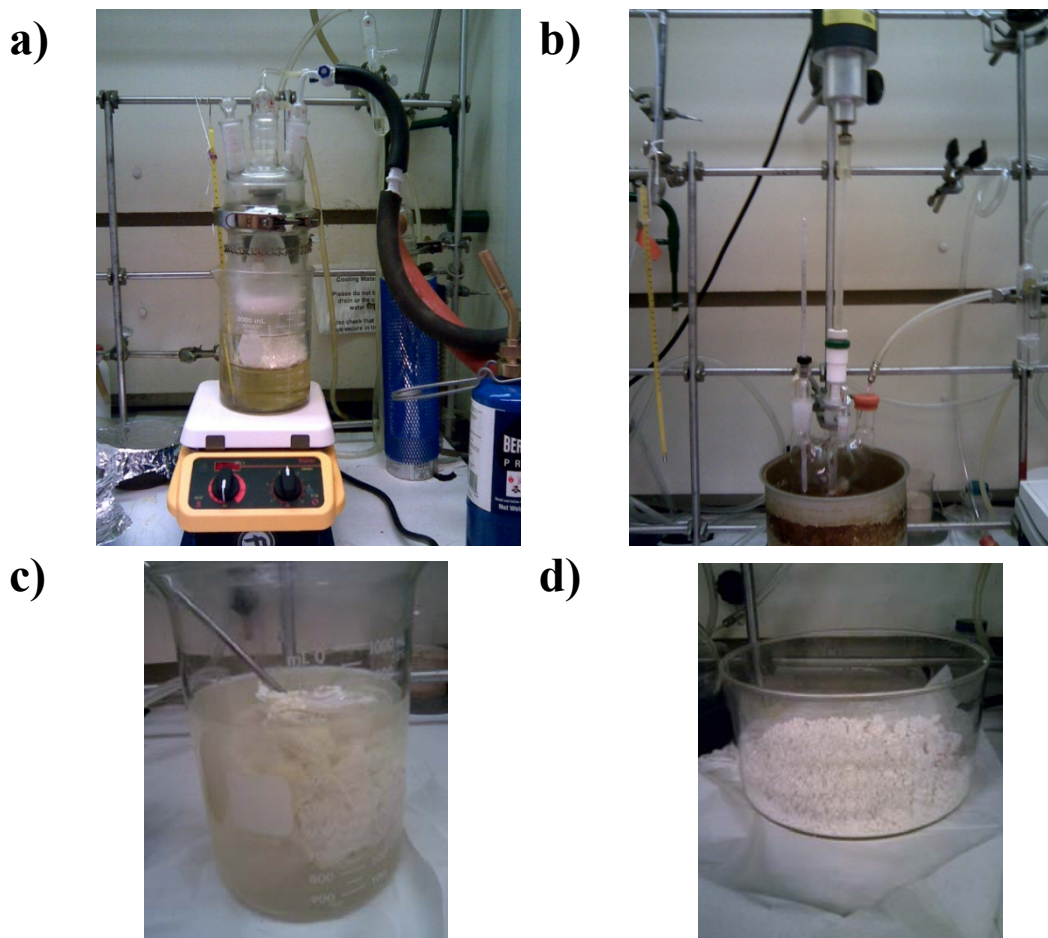


Figura 3.12. Sistema experimental de: a) sublimación de los monómeros, b) etapa de formación del ácido poliámico; y obtención de la poliimida: c) precipitación de la poliimida en mezcla de etanol/agua, d) poliimida resultante.

Etapas 1: Formación del ácido poliámico

En un matraz situado en un baño de hielo (por debajo de los 5 °C) se disuelven en NMP (1-metil 2-pirrolidona, disolvente previamente secado con tamiz molecular, zeolita 4A) las cantidades estequiométricas de dianhídridos y diaminas

calculadas. Se adiciona poco a poco la cantidad de diaminas y se disuelve con $\sim 1/5$ de la cantidad total de NMP necesario para la reacción de la disolución de las diaminas. El siguiente paso es la adición, igualmente en cantidades fraccionadas, del dianhídrido y se disuelve con los $\sim 4/5$ restantes de NMP. Una vez disuelto, se deja reaccionar toda la noche en agitación resultando el ácido poliámico. A las 4 horas ya se puede observar un aumento de la viscosidad de la mezcla. Además, la reacción se lleva a cabo bajo purga de nitrógeno para evitar la condensación de moléculas de agua. La Figura 3.12b muestra el sistema experimental empleado en esta etapa.

Etapas 2: conversión del ácido poliámico a poliimida

El copolímero resultante presentaría una distribución de secuencia de diamina aleatoria, según equilibrio de la reacción y atendiendo a estudios experimentales [290]. En la segunda etapa, la reacción de condensación, la estructura en anillo del ácido poliámico se cierra mediante un proceso de imidización química. Los investigadores normalmente utilizan TEA (triethylamina)/piridina como catalizador de esta reacción de ciclación y AnAc (anhídrido acético) como agente deshidratante.

El TEA es más básico que la piridina (pKa de TEA es 10,7 y el rango de pKa de la piridina es de 4,9 a 6,6). Kudryavtsev [291] observó una menor velocidad de imidización y un mayor período de inducción para el catalizador TEA en comparación con el catalizador de piridina. Además, la trietilamina puede reaccionar con los carboxilos del ácido poliámico para formar estructuras salinas. Para evitar estas complejidades mencionadas en esta investigación se utiliza como catalizador beta-picolina, un derivado de la piridina [292]. Por su parte, el AnAc reacciona con el subproducto de agua condensada, por lo que se debe adicionar la cantidad adecuada atendiendo a los moles de agua que se eliminan en la reacción para asegurar una dirección del equilibrio hacia el producto de reacción.

En el proceso de imidización, la disolución viscosa de ácido poliámico se diluye con NMP y se añade el catalizador lentamente a temperatura ambiente. Una vez disuelto éste se añade también de forma muy lenta el AnAc. Se deja reaccionar a temperatura ambiente durante 24 horas. Completada la imidización, el producto de polímero se recupera añadiéndolo a una mezcla de etanol y agua al 50% en peso

situada en un vaso de precipitados con un núcleo magnético en agitación (véase su aspecto en la Figura 3.12c). A continuación, se muele y se filtra el precipitado de polímero para proceder a la extracción del disolvente y purificación del mismo. El último paso es el secado a temperatura ambiente durante 12 h y en estufa de vacío durante otras 12 h a 200 °C, obteniendo la poliimida final de la Figura 3.12d.

3.3. PREPARACIÓN DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS E HÍBRIDAS

Con los materiales orgánicos e inorgánicos anteriores, se procede a la preparación de membranas híbridas ahondando en la química polímero-material nanoestructurado con objeto de alcanzar las condiciones que maximizan sus interacciones. El proceso de fabricación de las membranas constituye el primer elemento determinante de la estructura de las mismas y uno de los factores que más pueden influir en su comportamiento. A nivel macroscópico se tienen en cuenta propiedades como el espesor, la porosidad de la estructura y la posible asimetría de la membrana, siendo estos valores los que afectan sobre la velocidad de transporte de los gases en la membrana y, por tanto, sobre la selectividad de la misma. Por otra parte, a nivel microscópico son más relevantes otros aspectos como la naturaleza cristalina o amorfa del polímero, la flexibilidad de las cadenas poliméricas, el tamaño de poro, la distribución en tamaños, o la afinidad entre el polímero y el tamiz molecular. Otros factores adicionales que afectan a la morfología y desarrollo de la membrana serían los coeficientes de expansión térmica y temperatura, formación de estrés interno y condiciones de secado y presencia o ausencia de interacciones específicas entre el polímero y el tamiz [36]. Estas interacciones pueden ser debidas a enlaces covalentes (por ejemplo, con agentes acoplados de silicio donde los grupos etoxi se someten a hidrólisis en disolución antes de que el silicio reaccione con los grupos hidroxilo en la superficie de la zeolita [293]), fuerte afinidad (como por ejemplo las interacciones ácido-base entre el polímero y el relleno inorgánico), o simplemente interacciones de van der Waals. La Figura 3.13 muestra de forma

esquemática la formación de membranas mixtas con los principales materiales nanoestructurados porosos empleados en este trabajo.

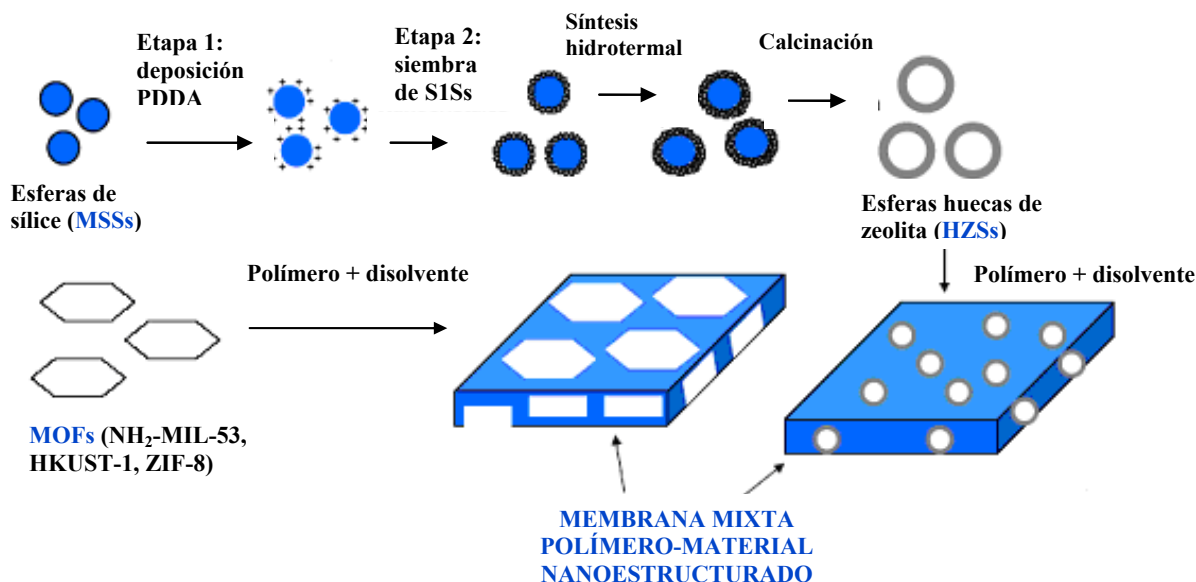


Figura 3.13. Esquema general de la preparación de membranas mixtas con diferentes materiales inorgánicos.

Los polímeros utilizados en este trabajo: PSF Udel[®], PI Matrimid[®], 6FDA-DAM y 6FDA-4MPD:DABA poseen excelentes propiedades mecánicas y térmicas, y presentan buena solubilidad en disolventes como diclorometano, cloroformo o tetrahidrofurano. La Tabla 3.3 muestra las propiedades de disolventes orgánicos compatibles con las disoluciones poliméricas utilizadas en este trabajo. La temperatura de ebullición es uno de los factores más importantes a la hora de seleccionar el disolvente. Este parámetro influye en la formación de la membrana ya que delimita, en cierto modo, la velocidad de evaporación del mismo, y por tanto, la deposición de las partículas inorgánicas las cuales deben repartirse de forma homogénea a lo largo y ancho de la membrana. Entre ellos, el último, NMP, debido a su alta temperatura de ebullición resulta difícil de eliminar completamente de la membrana necesitando condiciones de vacío y temperatura elevadas (que en algunas ocasiones superarían incluso a la T_g del polímero) y, por tanto, el material inorgánico decantaría al fondo de la superficie plana. Los otros tres disolventes se han empleado siendo preferentemente el utilizado en la mayoría de las membranas cloroformo. El

diclorometano presenta una temperatura de ebullición muy baja difícil de manejar según las condiciones climatológicas ambientales y el THF, con punto de ebullición similar es altamente soluble en agua por lo que es más difícil de manipular debido a la humedad.

Tabla 3.3. Propiedades de los disolventes orgánicos típicos empleados en la preparación de membranas poliméricas y mixtas. Datos tomados de las etiquetas de seguridad de los disolventes.

Disolvente	P _m (g/mol)	T _{eb} (°C)	ρ _{específica}	P _{vapor} (mmHg) a 24 °C	η (cP) a 20 °C	Solubilidad en agua a 20 °C
Diclorometano (CH ₂ Cl ₂)	119,4	62	1,48	160	56,3	0,82 %
Cloroformo (CHCl ₃)	84,9	40	1,33	400	0,4	1,32 %
Tetrahidrofurano (THF) (C ₄ H ₈ O)	72,1	67	0,89	145	0,5	soluble
1-metil-2-pirrolidona (NMP) (C ₅ H ₉ NO)	99,1	202-204	1,03	0,29	-	soluble

El primer paso consiste en la eliminación de cualquier traza de agua en los polímeros. Para ello se secan a vacío la PSF Udel® (a 120 °C), la poliimida Matrimid® (a 150 °C) y las poliimidas 6FDA-DAM y 6FDA-4MPD:DABA (a 180 °C) durante la noche. El procedimiento de preparación de membranas se realiza por precipitación por evaporación controlada (en aire o en atmósfera inerte) pero siguiendo alguna pauta específica diferente en dos centros de investigación: **Método I** (en la *Universidad de Zaragoza*, el mismo que se empleó *Delft University of Technology*, ver Figura 3.14), y **Método II** (en *Georgia Institute of Technology*, ver Figura 3.15). Es preciso mencionar que el Método I se ha utilizado para la preparación de membranas mixtas con los polímeros comerciales PSF Udel® y PI Matrimid® y 6FDA-4MPD:DABA (preparado en *Heinrich Heine University of Düsseldorf*), mientras que el Método II se empleó con el polímero sintetizado 6FDA-DAM. En ambos procedimientos, el primer paso es la preparación de membranas poliméricas puras y, a continuación, membranas híbridas con incrementos en porcentaje de carga inorgánica.

Método I. Para preparar membranas únicamente poliméricas se disuelven 0,4 g de PSF o PI o 6FDA-4MPD:DABA en 3,6 ml de cloroformo y se deja en agitación durante un día dando lugar a una solución viscosa. El procedimiento para la fabricación de MMMs es idéntico al anterior pero con una etapa previa de dispersión de la fase inorgánica (MSSs, HZSs, MOFs, etc.), en una proporción de 90/10 % en peso de disolvente/suma de material inorgánico-polímero, mantenido esta relación constante para todos los casos, durante 15 minutos en un baño de ultrasonidos. Posteriormente, se añade el polímero y toda la disolución se deja agitar magnéticamente durante 24 horas, incluyendo tres intervalos de ultrasonidos de 15 minutos para asegurar una buena dispersión de la disolución. En una publicación previa se observó una agregación de partículas de MCM-41 de entre 0,6-0,9 μm en la preparación inicial de la membrana, resolviéndose mediante agitación y tratamiento en ultrasonidos de la correspondiente suspensión varias veces [9]. Consecutivamente, se realiza el casting de las suspensiones de polímero o tamiz-polímero. Éste consiste en verter la suspensión viscosa sobre una superficie plana. El casting se ha realizado en dos tipos de soportes: a) sobre placas de vidrio planas tipo petri o metálicas (Figura 3.14a) y b) sobre el denominado Dr. Blade que consiste en una superficie de vidrio que lleva acoplada una cuchilla que puede ajustar el espesor. Una vez se pasa ésta sobre la disolución de membrana vertida ésta se extiende sobre la superficie (Figura 3.14b) En este sistema de casting interesa que esta disolución de membrana no sea tan diluida para no preparar membranas extremadamente finas ya que esta viscosidad está directamente relacionada con el espesor final. A continuación, se procede al secado por evaporación natural del disolvente en condiciones ambientales. Para ello, la placa petri se tapa parcialmente cerrada (dejando una pequeña rendija) durante toda la noche. Otra forma de controlar la evaporación del disolvente sería el tapado con un embudo y cubierto la parte más estrecha con papel Kimwipe[®], esta técnica se puede utilizar tanto en placa petri como en Dr. Blade. Las películas secas se sitúan durante 24 h en una estufa de vacío VO 200 (*Memmert*) a 10 mbar de presión (incluyendo una rampa de calentamiento y de enfriamiento de aproximadamente 1 h) y 120 °C de temperatura (membranas de PSF), 150 °C (membranas de PI) o 180 °C (membranas de 6FDA-4MPD:DABA) para eliminar el disolvente sobrante.

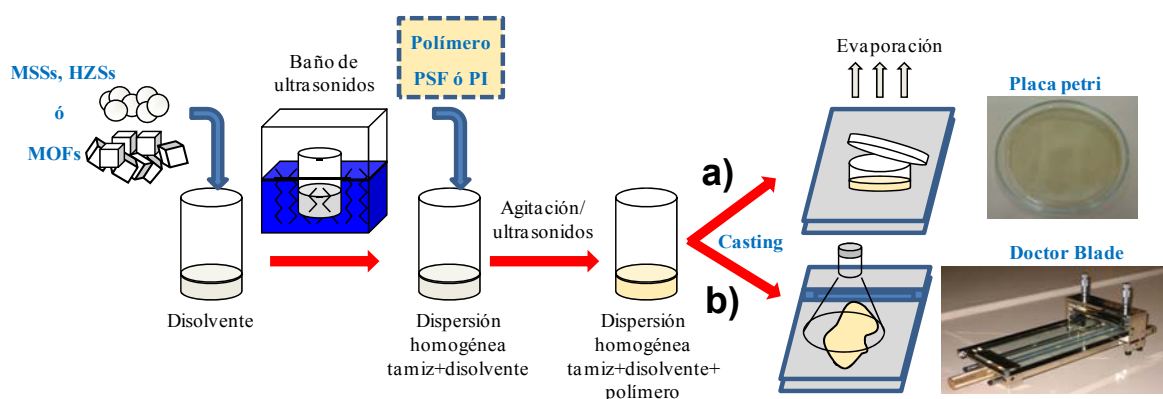


Figura 3.14. Esquema general de la preparación de MMMs por el método I.

Método II. En la preparación de membranas mixtas con el polímero 6FDA-DAM se siguieron los procedimientos de trabajo habituales en *Georgia Institute of Technology*, siendo la evaporación del disolvente más controlada, y colocación en el interior del módulo de permeación más exhaustivo, siguiendo los Se comienza preparando disoluciones viscosas de polímero 6FDA-DAM en el disolvente THF (alrededor del 10-13 % en peso). Para ello se coloca la mezcla polímero-disolvente en un mezclador de rodillo y se hace rodar durante la noche para asegurar su completa disolución. El uso de la rotación en rodillo tiene la ventaja (frente la agitación magnética empleada en la preparación de las membranas anteriores) de que no hay una barra magnética en contacto con la muestra que pueda inducir cualquier tipo de contaminación. En la preparación de membranas poliméricas puras la disolución ya se encontraría preparada para realizar el casting. Sin embargo, la preparación de membranas mixtas requiere igualmente de la etapa de adición y dispersión homogénea de la fase inorgánica. En primer lugar se dispersa la cantidad de material inorgánico apropiada en ultrasonidos con una pequeña fracción de disolvente. A continuación, se adiciona un pequeño porcentaje (entorno al 10 %) de la disolución polimérica preparada previamente y se mezcla mediante rotación. Esta primera dispersión se somete a ultrasonidos. También se probó mediante homogeneización ultrasónica que permite la dispersión y la desaglomeración en equipo de ultrasónicos a mayor potencia, alternando varias veces este proceso de ultrasonidos con el de mezclado por agitación. Cuando se alcanza una buena

dispersión se añade el resto de la disolución polimérica (el 90% restante) obteniendo una disolución final mucho más viscosa. Esta disolución se vuelve a tratar en ultrasonidos y agitación y se dejar rodar durante la noche para proceder al casting al día siguiente. Este método de adición de disolución polimérica en dos etapas, denominado “*priming*”, ya se introdujo en el apartado 2.4.3. (pág. 46) como estrategia de mejorar el mejor contacto de las cadenas poliméricas con el material inorgánico, ya que, en la primera dosis, la mezcla se encuentra en estado más diluido y las cadenas poliméricas pueden rodear con mejor disposición los materiales inorgánicos. En estas membranas se ha empleado el método de casting de Dr Blade pero con un control de la evaporación del disolvente más exhaustivo. Para ello, se coloca la disolución de membrana a verter en el interior de una bolsa de globo especial con guantes, la cual se purga previamente con nitrógeno durante 10 minutos para hacer salir el aire residual y disolvente en la atmósfera encerrada (ver Figura 3.15). Después se satura la atmosfera de disolvente empleado, en este caso THF, lo que ayuda a controlar la velocidad de evaporación del disolvente durante la formación de la membrana. El último paso es el tratamiento de las membranas a vacío a 180 °C durante 24 horas, también con rampa de calentamiento y enfriamiento.

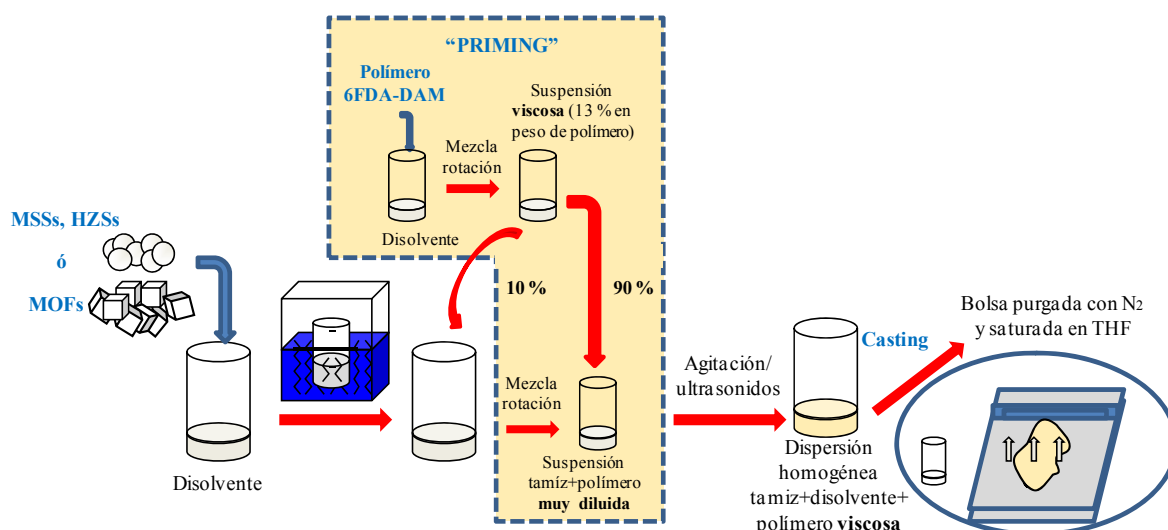


Figura 3.15. Esquema general de la preparación de MMMs por el método II (“priming”+ evaporación más controlada).

Es preciso hacer notar que de todas las membranas preparadas, un total de 84, con MSSs, HZSs y S1Cs y los polímeros PSF y PI, tanto en este capítulo como en el anterior alrededor del 50% ha presentado algún defecto haciéndolas no selectivas. Más concretamente, de 48 MMMs de PSF el 52 % (25 de 48) y de PI el 47% (17 de 36) han sido selectivas (refiriéndose como “selectivas” a aquéllas cuya selectividad es mayor que la Knudsen de la mezcla de gases y presentan alta reproducibilidad con los distintos porcentajes de carga). Contando el resto de materiales: las MSSs funcionalizadas (Capítulo 5.2) y los compuestos de caparazón organometálico o MOFs (que se presentarán en el Capítulo 6) se han fabricado aproximadamente 150 membranas en la presente tesis doctoral.

3.4. SISTEMAS DE PERMEACIÓN Y ADSORCIÓN DE GASES

3.4.1. Permeación de gases

En esta investigación se han empleado dos sistemas experimentales de permeación de gases: (1) Método de tiempo de retardo o “time lag” (en *Georgia Institute of Technology*), el cual permite el cálculo de permeabilidades individuales de gases, y por tanto, selectividades ideales; y (2) Métodos cromatográficos (en la *Universidad de Zaragoza* y en *Delft University of Technology*), con el que además se obtiene la medida de mezclas reales y, por tanto, selectividades reales.

3.4.1.1. Separación de mezclas de gases

Se han analizado las separaciones de cuatro mezclas de gases diferentes equimolares: H_2/CH_4 , CO_2/N_2 , CO_2/CH_4 y O_2/N_2 . La Figura 3.16 muestra un esquema de la instalación para la separación de mezclas de gases. En ella se pueden observar varias líneas de gases. Las corrientes de H_2 y CH_4 (para la mezcla H_2/CH_4) se unen a la salida de los controladores de flujo másico para alimentar al módulo de permeación, donde se encuentra la membrana. Es de gran importancia la introducción de un gas de barrido inerte en el caudal de permeado (para esta mezcla de gases Ar) que diluya la corriente gaseosa que se dirige al cromatógrafo. Con este

sistema, alimentando un solo gas, se pueden medir también permeabilidades individuales.

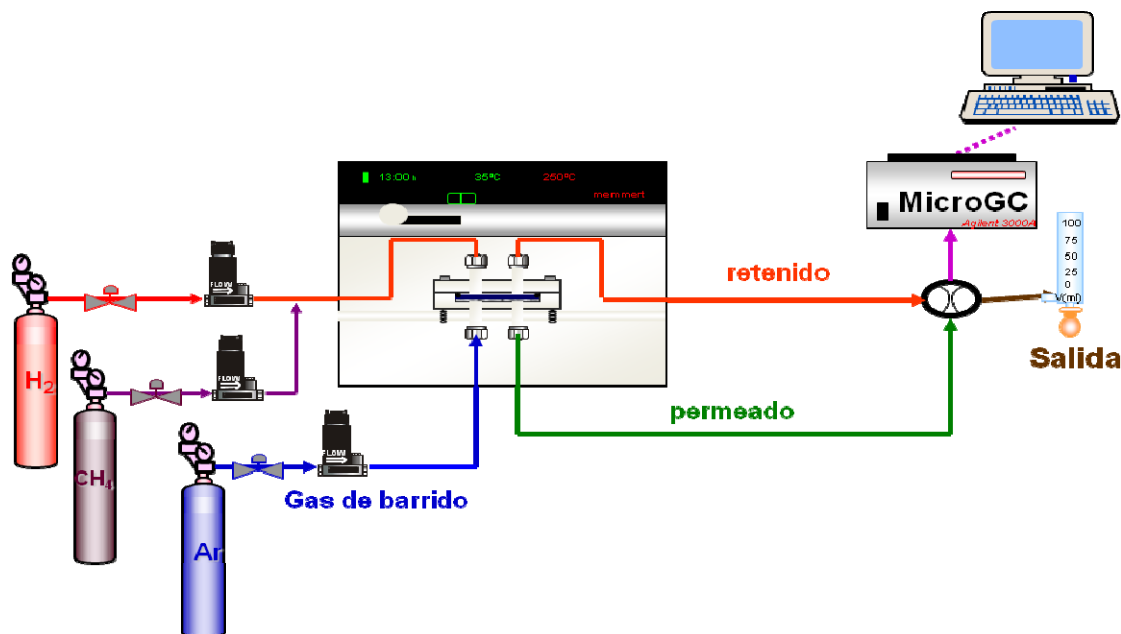


Figura 3.16. Esquema del sistema de permeación de mezclas de gases.

La Figura 3.17 presenta una fotografía del equipo de permeación de gases de la *Universidad de Zaragoza*. En la planta de permeación, a través de dos controladores de flujo másico (MC-100SCCM-D, *Alicat Scientific*) se introducen al 50 % los gases a separar (mezclas H_2/CH_4 , CO_2/N_2 , CO_2/CH_4 o O_2/N_2) con un caudal total de alimentación de 50 cm^3 (STP)/min (25 cm^3 (STP)/min de cada gas) a una presión determinada de alimentación ($P_r \sim 3 \text{ bar}$, en la zona del retenido), y controlada mediante una válvula micrométrica. La mezcla de gases recorre la membrana situada en el interior del módulo de permeación produciendo la corriente de permeado. En el lado del permeado, la membrana se encuentra a una presión menor que la anterior (presión de la zona del permeado, $P_p \geq 1 \text{ bar}$), ligeramente superior a la atmosférica para evitar posible flujo de retorno, de modo que se genera la fuerza impulsora necesaria (diferencia de presiones parciales $\Delta P = P_r - P_p = 2 \text{ atm}$) que permite el transporte de los gases por la membrana. Como se ha comentado previamente es necesario un gas de barrido de arrastre ($0,7\text{-}5 \text{ cm}^3$ (STP)/min),

medido igualmente a través de otro controlador de flujo másico (MC-5SCCM-D, *Alicat Scientific*). Según las mezclas a separar se han utilizado un gas inerte de barrido u otro. Para H_2/CH_4 se ha empleado Ar mientras que para el resto de mezclas (CO_2/N_2 , CO_2/CH_4 o O_2/N_2) He. La elección del gas de barrido está íntimamente relacionada con el gas portador utilizado en la columna cromatográfica donde se analiza la corriente de forma que se obtenga el mayor límite de detección posible.



Figura 3.17. Equipo de permeación para la separación de mezclas gaseosas en la Universidad de Zaragoza.

Las mezclas de gases se analizan en dos microcromatógrafos de gases *Agilent 3000A* con detectores de conductividad térmica (TCD), uno de ellos manejado con el software *SOPRANE* y el otro con *Cerity Networked Data System (NDS)*. Uno de ellos está provisto de dos columnas: una tamiz molecular y una PLOT-U, mientras que el otro únicamente dispone de tamiz molecular. La medida de la mezcla H_2/CH_4 se ha realizado en la tamiz molecular con gas portador Ar y la mezcla O_2/N_2 en la otra tamiz molecular con gas portador He. La columna PLOT-U se ha empleado para el análisis de las mezclas que contienen CO_2 : CO_2/N_2 y CO_2/CH_4 , ambas con gas portador He. Los resultados de permeabilidad se calculan en unidades Barrer ($1 \text{ Barrer} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$), siguiendo las ecuaciones del apartado

2.3.1, una vez que los valores de composición de salida de ambos gases se han estabilizado. Para asegurarse de ello, para cada membrana y cada mezcla se realiza una serie de medidas en continuo cada cierto tiempo hasta que no se observa variación. Esta condición se consigue al dejar pasar los flujos de la mezcla de gases y de gas de barrido anteriormente citados durante tiempos mayores de 3 h (con los polímeros PSF Udel® y PI Matrimid®, con área efectiva de alrededor de 15,2 cm² y espesores de membrana en el intervalo aprox. de 75-150 µm, como se verá próximamente. Si se utiliza otro polímero más permeable, por ejemplo 6FDA-DAM o 6FDA-4MPD:DABA, la membrana se estabiliza antes, lo mismo que si se aumenta el área o se reduce el espesor de la misma.

El procedimiento de separación de gases seguido en *Delft University of Technology* es el mismo con la diferencia de que el cromatógrafo está provisto tanto de detectores TCD como de FID (detector de ionización a la llama). El módulo de permeación, en ambos centros de investigación, se encuentra localizado en el interior de una estufa, donde fue posible la realización de medidas de separación gases a diferentes temperaturas.

La Figura 3.18 presenta una imagen del sistema de separación de gases utilizado en *Delft University of Technology*. En él se introduce la alimentación de la corriente a separar (abriendo las válvulas correspondientes de gases en el panel de la izquierda) y llega mezclada a la estufa donde se encuentra el módulo de permeación. El permeado se dirige al cromatógrafo *Interscience compactGC* para proceder al análisis de sus picos, manejado con el software *EZChrom Elite*. Como paso intermedio se puede llevar la corriente a un sistema de burbujímetros para medir los caudales totales tanto de la zona de permeado como de la de retenido.



Figura 3.18. Equipo de permeación para la separación de mezclas gaseosas en *Delft University of Technology*.

La Figura 3.19 muestra la fotografía de los módulos de permeación con sus accesorios empleados en ambos centros de investigación. En general, el módulo consta de dos piezas de acero inoxidable con una cavidad para alojar a la membrana. Además, incluye un disco poroso *316LSS* de 20 μm de tamaño de poro nominal (*Mott Corp.*) como soporte macroporoso y dos anillos de vitón[®] como juntas para asegurar la buena adhesión de la membrana dentro del módulo de permeación. La membrana recortada al tamaño del área del módulo de permeación: en el módulo empleado en la *Universidad de Zaragoza* (ver Figura 3.19a), un área de 15,2 cm^2 como se ha indicado previamente, y en el módulo utilizado en *Delft University of Technology* (ver Figura 3.19b) un área de 4,4 cm^2 . Los espesores de estas membranas, preparadas mayoritariamente en placas tipo petri, estuvieron comprendidos, entre aprox. 75 y 150 μm , medidos con un micrómetro digital.

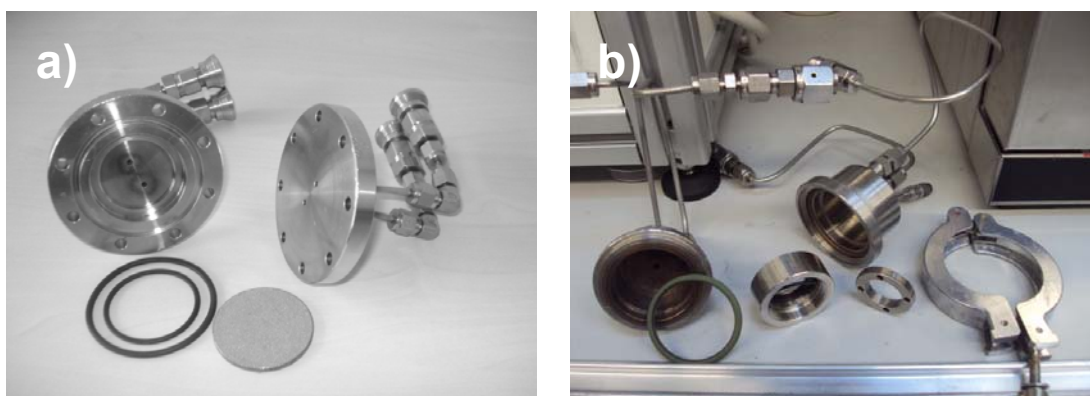


Figura 3.19. Módulo de permeación empleado en el sistema de permeación de gases: a) en la *Universidad de Zaragoza*, b) en *Delft University of Technology*.

3.4.1.2. Medida de gases individuales

La permeabilidad de un gas dado y la selectividad ideal de un par de gases se determinó utilizando la técnica de “time lag” o tiempo de retardo, una técnica de volumen constante y presión variable [294-296], donde el incremento en el estado estacionario en la presión de permeado, $\left[\frac{dp}{dt} \left(\frac{\text{Torr}}{s} \right) \right]$, es directamente proporcional a la permeabilidad:

$$\begin{aligned} \text{Permeabilidad (Barrer)} = & \left[\frac{dp}{dt} \left(\frac{\text{Torr}}{s} \right) \right] \times \frac{\left(\frac{101325 \text{ Pa}}{760 \text{ Torr}} \right) [V_D (m^3)]}{\left(8,314 \frac{\text{Pa} \cdot m^3}{\text{mol} \cdot K} \right) [T(K)]} \times \\ & \left\{ \frac{\left(8,314 \times 10^6 \frac{\text{Pa} \cdot cm^3 \text{ STP}}{\text{mol} \cdot K} \right) (273,15 K)}{(1 \text{ atm}) \left(\frac{101325 \text{ Pa}}{\text{atm}} \right)} \right\} \times \quad (\text{Ec. 3.1}) \\ & \frac{[\ell (cm)] \left(\frac{14,696 \text{ psia}}{76 \text{ cmHg}} \right)}{[A (cm^2)] [p_F (psia)]} \times \frac{1 \times 10^{10} \text{ Barrer}}{\frac{cm^3 \text{ STP} \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot cmHg}} \end{aligned}$$

Los términos en corchetes son conocidos, con sus unidades dadas en paréntesis: volumen del reservorio de permeado, $V_D (m^3)$; temperatura, $T (K)$; espesor de la membrana, $\ell (cm)$; área de la membrana, $A (cm^2)$; y presión de alimentación, $p_F (psia)$. Los términos en llaves convierten las unidades de mol a cm^3 (STP).

En un experimento de “time lag”, la presión en el lado de la alimentación de la membrana se incrementa hasta p_0 en un tiempo $t = 0$ y a partir de ese momento la cantidad de gas permeado que surge del otro lado de la membrana se mide en función del tiempo. La Figura 3.20 muestra una gráfica típica. En ella se representa la presión del permeado (p) y el tiempo de retardo (θ), el cual se obtiene extrapolando la curva del estado estacionario con el eje del tiempo (t). Cabe decir que normalmente el estado estacionario se alcanza para $t > 6\theta$.

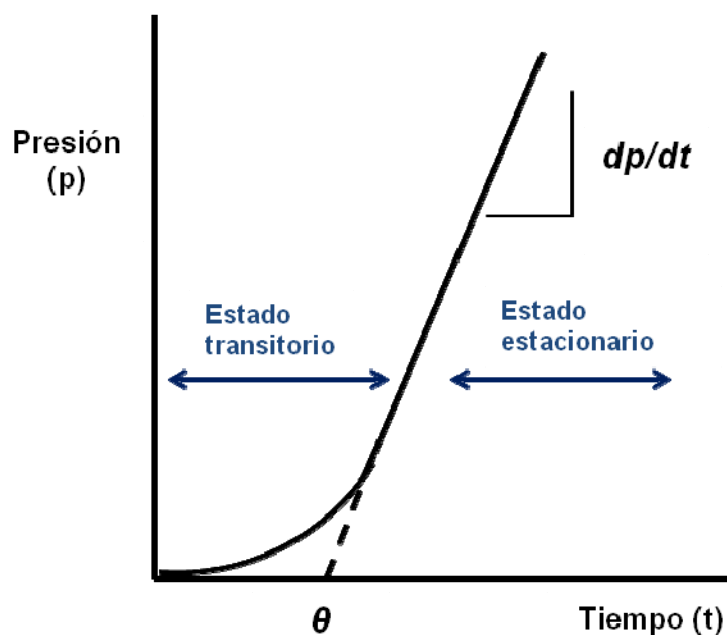


Figura 3.20. Representación para la determinación del tiempo de retardo (θ).

El tiempo de retardo está relacionado con el espesor de la membrana y los coeficientes de difusión del gas penetrante “A”, D_A , a través de la membrana (cm^2/s) mediante la siguiente expresión:

$$\theta_A = \frac{\ell^2}{6D_A} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

A continuación, se describe el sistema experimental en detalle y el método de colocación de la membrana en el interior del módulo de permeación empleado para la medida de las MMMs preparadas de 6FDA-DAM.

El sistema experimental (Figura 3.21), fabricado por el grupo del profesor W. J. Koros, se encuentra en el interior de una caja aislada que regula la temperatura a 35°C . Se utiliza una cinta calefactora como fuente de calor (4) y un ventilador (3) para asegurar la uniformidad de temperatura en la caja. Una vez colocado el módulo de permeación en el sistema se hace vacío para asegurar que los gases adsorbidos en la membrana o en el interior del sistema se eliminan. Se introduce el gas en la

alimentación y se purga a través de la válvula de ventilación para limpiar cualquier tipo de contaminante. La membrana se mantiene a vacío durante el equilibrio de la corriente del gas de alimentación. Tras el equilibrado, la válvula media se cierra y la de la celda de aislamiento se abre para permitir que el gas se ponga en contacto con la membrana. Se cierra rápidamente la válvula de vacío y se va produciendo el aumento de presión en el depósito de permeado debido al inicio de la permeabilidad del gas individual a través de la membrana. Este procedimiento se realiza para la medida de cada gas evacuando de nuevo el sistema para desorber el gas retenido antes de la medida del siguiente gas. La presión de entrada se mide con un medidor de 0-1000 psia (6) *Dresser Instruments*. El transductor de corriente de la zona de permeado (1) es un manómetro de capacitancia del tipo 10 Torr *Baratron*® 622. Estos transductores están conectados a un *PDR-5-B*, que proporciona energía y un lector digital del voltaje de salida. Este voltaje de salida se puede convertir fácilmente a la presión. El voltaje se registra con un panel de adquisición de datos *Keithley KCPI-3107* instalado en los equipos que ejecutan el software *LabVIEW* de *National Instruments*®.

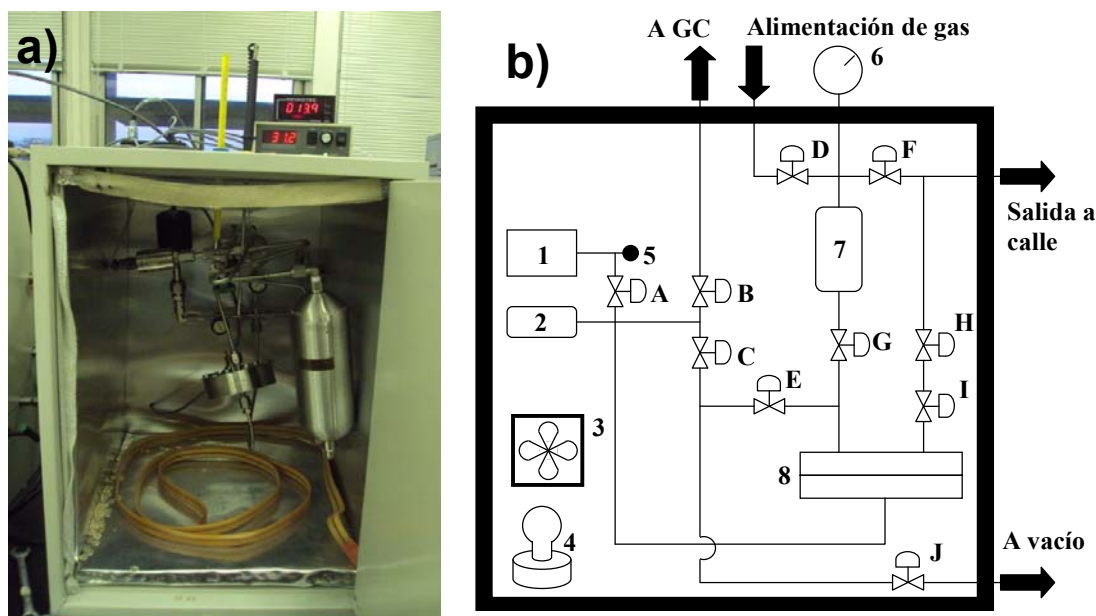


Figura 3.21. Sistema experimental de Georgia Institute of Technology: a) imagen del equipo de “time lag”, b) esquema de la instalación: (1) Presión del transductor zona permeado, (2) Reservorio del permeado, (3) ventilador, (4) calentador, (5) válvula de ruptura, (6) presión del transductor zona retenido (alimentación), (7) reservorio de la alimentación, (8) módulo de permeación; (A) válvula de aislamiento de la presión de la zona de retenido, (B) válvula

inyección a GC, (C) válvula de vacío de zona permeado, (D) válvula de alimentación, (E) válvula posición media, (F) válvula de salida a calle, (G) válvula de aislamiento de la celda de permeación, (H) válvula de zona retenido, (I) válvula de desconexión zona retenido y (J) válvula de desconexión de vacío [36].

El módulo de permeación (8) (Figura 3.22), al igual que los de la Figura 3.19, está compuesto por dos caras: zona de retenido y zona de permeado, según muestra la imagen de la Figura 3.23. La cara de la zona de permeado es plana, con la excepción de una ranura para una junta de vitón[®], que ofrece resistencia térmica y química. En la cara posterior de apoyo de la membrana se coloca un disco metálico poroso. A continuación, se realiza un método de colocación de la membrana en el módulo de permeación denominado como método de enmascaramiento que fue elaborado por Zimmerman [77] para membranas extremadamente frágiles. En primer lugar, se prepara la membrana en forma de “sándwich” (ver Figura 3.22). Para ello se corta dos piezas de cinta adhesiva de aluminio *Fasson[®] 802 (Avery Denison Specialty)* con diámetro interno de aproximadamente 2 cm. Posteriormente, se recorta un área de membrana con área mayor de forma que se sitúa entre las dos piezas pegadas entre ellas. A continuación, la membrana se enmascara en el propio módulo con un tercer adhesivo de aluminio. En este método se coloca una capa de resina epoxi *Devcon[®]* en la cara superior del sándwich para evitar cualquier camino directo entre la alimentación y la zona de permeado. Además, la resina se puede utilizar para cubrir cualquier defecto de la membrana (restando luego esa zona de su área de membrana efectiva). La resina se deja secar a temperatura ambiente con el módulo ya cerrado (ver Figura 3.23). Es preciso notar que este tipo de membranas con el polímero 6FDA-DAM se utilizan áreas de permeación más pequeñas (aprox. algo menores de 2 cm²). Por un lado, este polímero es altamente permeable y no se precisa de áreas elevadas para detectar con precisión las áreas de permeado; y por otro, cuanto más pequeña es el área existe una mayor probabilidad de presenciar zonas sin defectos en la membrana. El área de la membrana se mide una vez analizadas sus propiedades de transporte colocándola sobre un escáner y midiendo el área expuesta de la misma (en el interior de la zona de epoxi) mediante el software *Scion Image* (Scion Corporation) o empleando *Adobe Photoshop*.

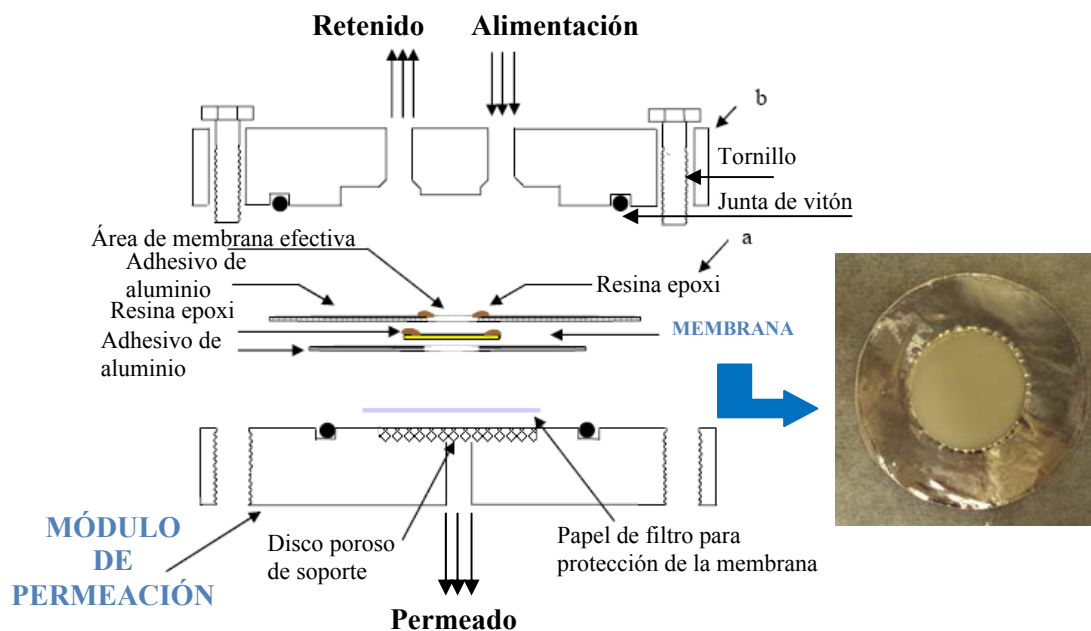


Figura 3.22. Esquema del módulo de permeación donde se aloja a la membrana en el sistema de “time lag”: a) elementos de fijación de la membrana al módulo, b) celda de permeación de acero inoxidable [297].

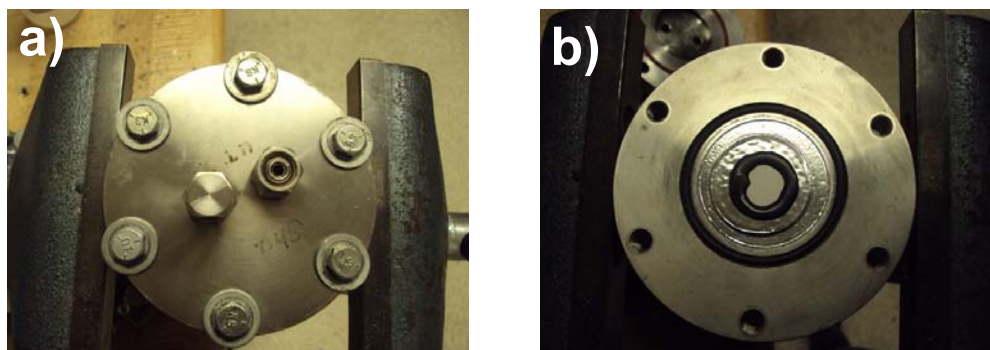


Figura 3.23. Imagen del módulo de permeación utilizado en *Georgia Institute of Technology*: a) zona de retenido, b) zona de permeado.

3.4.2. Adsorción de gases a alta presión

La medida de adsorción de membranas poliméricas de 6FDA-DAM y de los materiales nanoestructurados de sílice y silicalita-1 se realizó en el equipo que se presenta de forma esquemática en la Figura 3.24, desarrollado en el seno del grupo

del profesor W. J. Koros. El método de la decadencia de presión es útil para medir la adsorción de los gases a presiones superiores a 1 atm [66].

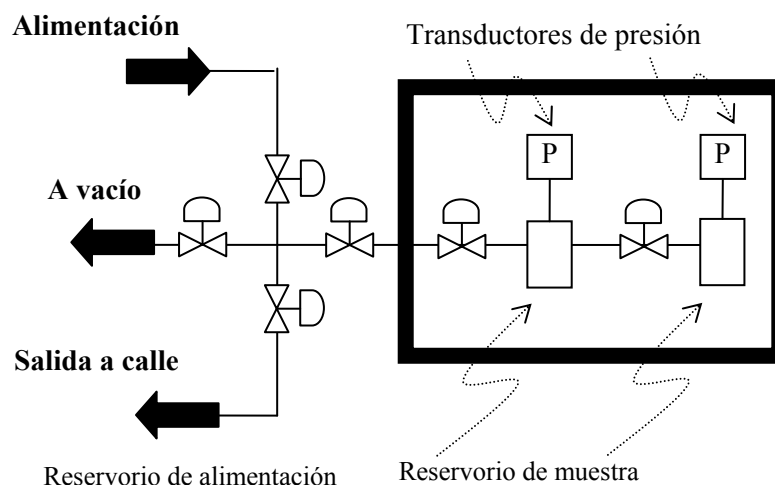


Figura 3.24. Sistema experimental de adsorción de gases con el módulo de adsorción y la colocación de los transductores de presión y reservorios de alimentación y de muestra [36].

La Figura 3.25 muestra una imagen del sistema de adsorción y del soporte de la muestra empleado. Se introduce gas en el reservorio de alimentación de volumen conocido después de la evacuación completa de ambos reservorios. A continuación, se espera a que la presión del depósito de alimentación se estabilice durante unos minutos, se abre la válvula entre la muestra y el reservorio de alimentación durante 2-3 segundos y se cierra, para permitir que el gas pase al depósito de la muestra. La presión del reservorio de alimentación debería de estabilizarse rápidamente mientras que la del reservorio de la muestra decaerá una pequeña cantidad debido a la adsorción que se produce. Una vez que la muestra alcanza el equilibrio con el gas en el reservorio de muestra, se realiza un balance de moles antes y después de la expansión, que da la cantidad de gas adsorbida en la muestra. En los cálculos hay que tener en cuenta los factores de compresibilidad de los diferentes gases a la temperatura de operación que da cuenta de la no idealidad de la fase gaseosa. Por último, se aumenta la presión en el depósito de alimentación a un valor superior. Este ciclo se repite para cada punto hasta obtener los puntos suficientes para obtener la

curva de adsorción. Los datos se registraron utilizando el software *Labview*[®] interconectado con un multímetro *Keithley Instruments 2700*. Generalmente este equipo se utiliza para el cálculo de la adsorción de polímeros, en cuyo caso se adiciona la muestra directamente al reservorio de muestra. Sin embargo, para la adsorción en materiales inorgánicos se adiciona la muestra en polvo en un recipiente metálico con forma (ver la ampliación de la derecha de la Figura 3.25). A continuación se envuelve con papel de aluminio y se enrolla con un alambre. Las tres piezas se calibran cuidadosamente ya que el volumen no ocupado en el reservorio de muestra es un parámetro muy importante en el balance de moles.

La adsorción a alta presión medida en el MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$, la membrana de PSF pura y MMMs con diferentes porcentajes de carga de $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ en PSF se obtuvo en un equipo de *BEL Japan (Besorp HP)* en *Delft University of Technology*, el cual mide automáticamente todos los puntos de proporcionando las curvas de adsorción-desorción de la muestra hasta altas presiones (25 bar). Antes de cada medida el adsorbente fue regenerado incrementando la temperatura a 100 °C con una rampa de 10 °C/min a vacío y manteniendo la temperatura durante 2 h. En ambos sistemas experimentales la cantidad de muestra para su análisis ha sido de 0,5 g aproximadamente.

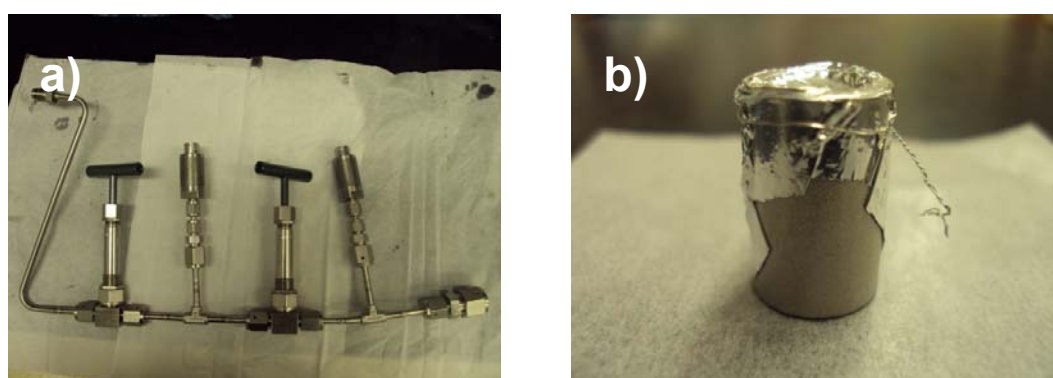


Figura 3.25. Sistema de adsorción de gases: a) módulo de adsorción, b) muestra preparada para introducirse en la celda.

3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS EN POLVO Y MEMBRANAS

3.5.1. Microscopía

3.5.1.1. Microscopía óptica

Un microscopio óptico emplea fotones de luz visible, que tras interactuar con la muestra, se recogen por una lente, convirtiendo el objeto en imagen y produciendo un aumento de ella. La resolución de un microscopio óptico es mucho menor que la de un microscopio electrónico, ya que el primero utiliza un haz de luz en el rango de las longitudes de onda del visible, mientras el segundo emplea un haz de electrones de muy corta longitud de onda.

El microscopio óptico utilizado es de marca *Leica (Instituto de Nanociencia de Aragón, Edificio I+D+i)* con objetivos de 50x10 y 100x10. Esta herramienta se empleó como test rutinario para cotejar el tamaño y esfericidad de las MSSs.

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

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles que permite la visualización de la estructura tridimensional y la textura de superficies de muestras sólidas. Se basa en la utilización de un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Este haz barre la superficie de la muestra a inspeccionar y produce electrones retrodispersados y secundarios que proporcionan información sobre la morfología y topología de la muestra. Posee una gran profundidad de campo y una alta resolución (3,5 nm).

Esta técnica se empleó para caracterizar la morfología de los materiales en polvo y las membranas preparadas. Las imágenes de SEM se han realizado en diferentes microscopios: (1) *JEOL JSM 6400* operando a 20 kV (*Servicio de Microscopía Electrónica, Universidad de Zaragoza*); (2) *FEI FEC F-Inspect* capaz de proporcionar desde 10 hasta 300000 aumentos y tensiones desde 0,2 a 40 kV

(*Instituto de Nanociencia de Aragón, Edificio I+D+i*) y (3) *Philips XL20* operando en el rango 15-30 kV (*Departamento de Ingeniería Química, Delft University of Technology*).

La preparación de las muestras es relativamente sencilla ya que solo requiere que éstas sean conductoras. Para ello, se recubren previamente las muestras con una lámina delgada de oro (aprox. 15 nm). Se ha utilizado una unidad de evaporación en alto vacío *NED 010 Balzers* (*Servicio de Microscopía Electrónica, Universidad de Zaragoza*). En este estudio se observa, en primer lugar, la morfología de los materiales inorgánicos sintetizados para la posterior preparación de MMMs. Para verificar el contacto entre las fases orgánica-inorgánica se visualizaron las secciones transversales de las membranas. Para ello, antes de la deposición de la capa de oro, es necesario fracturar la membrana en seco después de su inmersión en nitrógeno líquido.

3.5.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM, “Transmission Electron Microscopy)

En un microscopio electrónico de transmisión se transmite un haz de electrones de alta energía (100-400 kV) obteniendo la imagen de los electrones que atraviesan la muestra. Debido a que los materiales sólidos son altamente absorbentes para favorecer la transmisión de una fracción apreciable de un haz de electrones la muestra debe ser ultrafina.

El microscopio empleado es un modelo *JEOL-2000 FXII* (*Servicio de Microscopía Electrónica, Universidad de Zaragoza*) que opera a 200 kV. Para analizar las muestras en polvo, éstas se dispersan en agua y se depositan unas gotas de la suspensión en una rejilla de Cu con recubrimiento de película de C. Sin embargo, para visualizar la buena adherencia en las MMMs entre la fase dispersa (tamiz inorgánico) y continua (el polímero) se requiere el corte de la sección transversal de las membranas lo suficientemente delgado como para ser transparente al haz de electrones. Para ello, es necesario incrustar un trozo de la membrana en una resina *Epofix* (*Electron Microscopy Sciences*) de forma que quede fijada en la

misma. Se mezclan (en proporciones medidas en volumen) 15 partes de resina y 2 partes de endurecedor y se deja secar durante alrededor de 8 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, se cortan rodajas entre 30-60 nm de espesor utilizando un ultramicrotomo *RMC MT-XL (RMC Products)* con una cuchilla de diamante estándar de 45 °, 3 mm (*Drukker, ElementsixTM*). Las rodajas extraídas se colocan igualmente en las rejillas de Cu y se procede a su medida a alta magnificación.

3.5.2. Cristalografía

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

Para establecer las fases cristalinas presentes en una muestra se hace incidir un haz de rayos X colimado sobre una muestra con diferentes ángulos 2θ . En función del espectro de difracción producido y comparando con los espectros simulados o patrones se determina la cristalinidad de del material.

Por esta herramienta se caracterizaron los materiales en polvo y las membranas utilizando un difractómetro *D-Max Rigaku X-ray* con ánodo de cobre y monocromador de grafito con radiación $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ ($\lambda = 1,540 \text{ \AA}$) (*Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza*), con el que se recogieron datos desde $2\theta = 2,5^\circ$ a 40° a una velocidad de $0,03^\circ/\text{s}$.

La ley de Bragg (Ec. 3.2) permite determinar la distancia entre los planos de la red cristalina (d) que generan la difracción sobre la superficie de un cristal:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \text{seno } \theta \quad (\text{Ec. 3.2})$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. Se debe de enfatizar que el espaciado d calculado no se relaciona explícitamente con las dimensiones de poro, pero indica distancias entre los átomos de los grupos contiguos y los átomos de esqueleto o distancias entre los átomos centrales en los planos próximos. En este sentido, los resultados de difracción de rayos X pueden dar evaluaciones cualitativas

y comparativas del grado de empaquetamiento de los materiales porosos y de las membranas estudiadas en esta memoria.

3.5.2.2. Difracción de rayos X a temperatura programada (TP-XRD, “Temperature-Programmed X-Ray Diffraction”)

Exclusivamente para las muestras del MOF NH₂-MIL-53 se utilizó un difractómetro de rayos X *Bruker-AXS D5005* (*Departamento de Ciencias Materiales e Ingeniería, Delft University of Technology*), equipado también con un monocromador de grafito con radiación CuK _{α 1,2}, para estudiar la estabilidad del MOF a temperatura programada. Se midió el mismo intervalo de 2θ pero con una velocidad de 0,02 °/s. La evaluación de los datos se realizó con el programa *Bruker EVA*. Los difractogramas se tomaron en flujo de N₂ isotérmicamente en intervalos de 50 °C desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada en rampa de calentamiento y de enfriamiento.

3.5.2.3. Difracción de rayos X de ángulo bajo (LA-XRD, “Low Angle-X-Ray Diffraction”)

Además, para conocer el grado de ordenación de los materiales mesoporosos se llevaron a cabo medidas a menores ángulos. Se empleó un difractómetro *Philips X'Pert* (*Servicio de Difracción de Rayos X, Universidad Complutense de Madrid*) en el intervalo 2θ de 0,6 ° a 8 ° con una velocidad de 0,02 °/s.

3.5.3. Análisis térmico

3.5.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA, “Thermogravimetric analysis”)

Mediante termogravimetría se registra la variación en masa de una muestra en continuo en una atmósfera definida y durante un programa de temperaturas (con rampa de calentamiento, isoterma y/o enfriamiento).

Se utiliza una termobalanza modelo *TGA/STDA 851^e Mettler Toledo* (*Instituto de Nanociencia de Aragón, edificio de I+D+i*) para la medida de la estabilidad térmica de todas las muestras preparadas tanto en polvo como en forma de película. El equipo está provisto de un termostato *Julabo F34-HD* para enfriar el horno y la balanza, un robot de muestras Universal *TSO801RO* que permite la programación para el análisis de una secuencia de muestras y un controlador de flujo másico por el que se pasar una corriente de arrastre de aire o nitrógeno. En este estudio de eliminación de los compuestos orgánicos con la temperatura se colocan las muestras (alrededor de 10 mg) en crisoles de alúmina de 70 μL . Para los materiales en polvo se emplearon rampas de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 30 $^{\circ}\text{C}$ hasta 850 $^{\circ}\text{C}$ con flujo de aire de 30 mL(STP)/min mientras que para las membranas poliméricas e híbridas se utilizaron mayores rampas de temperatura (10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) y flujo de aire (50 mL(STP)/min).

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

Esta técnica se basa en la diferencia de la cantidad de calor requerida por una muestra y una referencia para incrementar su temperatura. Esta técnica se aplica principalmente en el estudio de transición de fases que involucran cambios de energía o de capacidad de calor detectándose con gran sensibilidad. Se puede medir, por ejemplo, el punto de fusión, el punto de descomposición exotérmico o la temperatura de transición vítrea de polímeros (T_g), propiedad que se calcula para las membranas poliméricas y mixtas en este trabajo.

El equipo empleado es un instrumento *Mettler Toledo DSC822^e* (*Instituto de Nanociencia de Aragón, edificio de I+D+i*). Aproximadamente se transfieren muestras de membrana (10-15 mg) a unos recipientes de aluminio de 40 μL con tapa y se cierran herméticamente. Las muestras se midieron desde temperatura ambiente hasta 250 $^{\circ}\text{C}$ (para MMMs de PSF) o hasta 400 $^{\circ}\text{C}$ (para MMMs de PI) con una rampa de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Este método se ejecutó dos veces consecutivas para cada una de las muestras. La T_g se tomó como punto medio de la pendiente de transición en las curvas de DSC medidas en la segunda ejecución del método y se

calcularon como valores promedio de un mínimo de tres muestras para las MMMs con cada porcentaje de carga de relleno nanoestructurado poroso.

3.5.4. Propiedades mecánicas

3.5.4.1. Ensayos mecánicos (DMA, “Dynamic Mechanical Analysis”)

Para caracterizar el comportamiento de un material elástico, como es el caso de las membranas poliméricas y mixtas, se midió su resistencia mecánica al aplicar una fuerza. Se utilizó un analizador dinámico mecánico *DMA (-01dB) MetraviB (Instituto Tecnológico de Aragón)* trabajando a una frecuencia de 2 Hz. Para ello, se fijaron en la mordaza tiras de membrana con dimensiones aproximadas de 0,1 x 5 x 10 mm. A continuación, se aplicó una pretensión (desplazamiento estático de 75 μm) para ondular la tensión de operación (desplazamiento dinámico de 25 μm). Teniendo en cuenta la rigidez y la geometría de la muestra se calcularon los módulos de Young.

3.5.5. Propiedades texturales

3.5.5.1. Adsorción-desorción de gases

La adsorción-desorción de gases es una técnica que permite determinar diferentes propiedades texturales de materiales porosos como son el área superficial (o área específica del sólido) y el volumen y la distribución de tamaño de poros. Esta técnica permitió clasificar las isothermas de las muestras analizadas dentro del tipo I (típica de materiales microporosos, < 2 nm) o del tipo IV (típica de materiales mesoporosos, 2-50 nm) según la clasificación de la IUPAC.

Para determinar estos parámetros se realizan medidas de adsorción de un gas (N_2 , CO_2 , Ar, etc.), las cuales consisten en conocer los moles de gases adsorbidos en una cantidad determinada de sólido. Para ello, se hace pasar una corriente de gas a través de la muestra sólida, previamente desgasificada, haciendo un barrido de

presiones a una temperatura constante (77 K para N₂, 273 ó 298 K para CO₂, o 847,3 K para Ar, etc.), obteniendo de esta forma la isoterma de adsorción, es decir, la cantidad de gas adsorbida a cada presión relativa. El gas mayoritariamente empleado es el N₂ ya que cubre un amplio intervalo de porosidad interaccionando de forma muy débil con la mayoría de los sólidos. Sin embargo, cuando resulta complicada la adsorción de N₂ (diámetro cinético de 3,64 Å), como puede ser, por ejemplo, el caso de algunos MOFs con estructura de poro más estrecha, pueden emplearse CO₂ (3,3 Å) o Ar (3,4 Å) para obtener información sobre su microporosidad.

Se han empleado dos equipos: (1) el analizador de porosidad *TriStar 3000* con tres puertos de análisis, permitiendo analizar tres muestras de manera simultánea, y un desgasificador de muestras *VACPREP 061* con seis puertos de calentamiento; y (2) un *Micromeritics ASAP 2020*, que consta de dos zonas: una de desgasificación (2 puertos) y otra de análisis (1 puerto), ambos en el *Instituto de Nanociencia de Aragón*. A partir de los datos se obtuvieron las superficies específicas BET (Brunauer-Emmet-Teller), las isotermas y las distribuciones de tamaños de poro por el método Barret-Joyner-Halenda (BJH) para los materiales nanoestructurados porosos de este trabajo. Para todas las muestras se realizó una desgasificación a vacío con el objeto de eliminar cualquier impureza que pudiesen tener adsorbida. Normalmente se llevó a cabo a 350 °C durante 8-10 h con rampa de calentamiento de 10 °C/min (materiales de sílice y zeolitas), estando limitados térmicamente los MOFs a la temperatura que pueda soportar el ligando orgánico de la estructura. En el caso de las MMMs molidas de PSF la desgasificación se realizó a diferentes temperaturas: 110, 175, 200 y 250 °C durante 10-24 h.

3.5.5.2. Ángulo de contacto (CA, “Contact Angle”)

El ángulo de contacto se midió para relacionar el comportamiento hidrofílico/hidrofóbico de las MMMs de PSF preparadas con diferentes rellenos porosos. El cálculo del ángulo se midió en la superficie superior de las membranas al depositar con una microjeringa gotas de agua destilada (5 µL). Se realizaron un mínimo de cinco medidas en diferentes zonas de las películas para obtener su valor medio.

3.5.5.3. Medidas de espesor

Para el cálculo de las permeabilidades en las separaciones de gases es necesario conocer los espesores de las membranas. Éstos se calcularon como valor medio de aprox. 10 medidas tomadas con un micrómetro digital *Quickmike Serie 293-IP-54* (con precisión de $0\text{-}30\text{ mm} \pm 0,001\text{ mm}$, *Mitutoyo Corp.*) en distintas zonas de las membranas. Estos valores fueron corroborados posteriormente por SEM para algunas de las membranas.

3.5.6. Espectroscopía

3.5.6.1. Espectroscopía infrarroja (IR, “Infrared Spectroscopy”)

En la espectroscopia infrarroja la muestra es irradiada por un haz de radiación electromagnética infrarroja, cuya energía no es suficiente para producir transiciones electrónicas a diferencia de lo que ocurre con la radiación de rayos X. No obstante, si la frecuencia de radiación coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de la molécula tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular. La espectroscopia en el infrarrojo tiene su origen en estas vibraciones moleculares.

Se realizaron medidas de infrarrojos tanto a las muestras en polvo como a las membranas para determinar las vibraciones fundamentales y estructura rotacional vibracional. En las muestras de sílice, zeolita y los MOFs HKUST-1 y ZIF-8, así como sus membranas, se utilizó un espectrómetro *Bruker Vertex 70 FTIR* (*Instituto de Nanociencia de Aragón, edificio de I+D+i*) equipado con un detector de sulfato de triglicina deuterado (DTGS) y un accesorio *ATR Golden Gate* (“Attenuated Total Reflectance”) de diamante. Las muestras se prepararon en forma de pastilla con KBr. Los espectros se registraron con un promedio de 40 exploraciones en los números de onda comprendidos entre 4000 y 600 cm^{-1} y con una resolución de 4 cm^{-1} . La evaluación de los espectros se ha realizado con el software *OPUS* (*Bruker Optics*). Sin embargo, para el MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ y sus MMMs se empleó un espectrómetro FTIR *Thermo Nicolet Nexus* (*Departamento de Ingeniería Química, Delft University*

of Technology), equipado con detector MGT enfriador de N₂ y una celda DRIFT (“Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform”) de alta temperatura con ventana CaF₂. Los espectros se recogieron después del registro de 128 escaneos y con resolución de 4 cm⁻¹. Las diferentes muestras en polvo fueron pretratadas en el equipo a 200 °C durante 1 h recogiendo los espectros a esta temperatura mediante el software OMNIC. Para la medida de las membranas de NH₂-MIL-53 se utilizó el espectrómetro Bruker IFS66 (Departamento de Ingeniería Química, Delft University of Technology) en el modo de transmisión con el programa OPUS.

3.5.6.2. Espectroscopía fotoelectrónica emitidos por rayos X (XPS, “X-Ray Photoelectron Spectroscopy”)

Esta técnica espectroscópica se utiliza para estimar la estequiometría, el estado químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en un material. Los espectros se obtienen al irradiar la muestra por rayos X al tiempo que se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado.

El análisis de XPS permitió estudiar a nivel atómico las energías de enlace de Silicio en la superficie de las MMMs. Estas medidas se realizaron con un eje *Ultra DLD* (Kratos Tech.) (Instituto de Nanociencia de Aragón, edificio de I+D+i). Los especímenes se montaron sobre la barra de la muestra, colocada en la cámara de pretratamiento del espectrómetro y, posteriormente, se evacuaron a temperatura ambiente. Los espectros fueron excitados en su paso por la fuente monocromadora de AlK_α (1486,6 eV) funcionando a 15 kV y 10 mA. Previo a su medición, se limpiaron las superficies mediante pulverización de la muestra con un haz de iones de Ar⁺ operando a 5 keV de energía incidente y con una corriente de 20 mA. Los picos se analizaron con el software *Casa XPS* utilizando la suma ponderada de los componentes Lorentzianos y Gaussianos después de la eliminación del ruido de fondo. Como energía de enlace de referencia estándar se tomó la del C 1s (284,9 eV).

3.5.6.3. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX, “Energy-dispersive X-ray Spectroscopy”)

Esta técnica permite examinar la composición química atómica de las muestras. Se trata de un analizador de energía dispersiva acoplado al microscopio electrónico de barrido (*Servicio de Microscopía Electrónica, Universidad de Zaragoza*). Para el análisis elemental las muestras se recubrieron con carbono en lugar de oro.

3.5.6.4. Espectroscopía de dispersión de luz (DLS, “Dynamic Light Scattering”)

Se utilizó un espectrómetro *ALV/LSE-5000* (*Departamento de Ingeniería Química y Biomolecular, Georgia Institute of Technology*) para medir las fluctuaciones en la intensidad de la luz dispersada en dispersiones diluidas de polímero. Mediante esta técnica es posible tener información sobre la estructura y la dinámica molecular del medio dispersante. Para evitar que las moléculas de disolvente interfieran en la medida se filtraron las disoluciones poliméricas con filtros de 0,2 Å (*Fillex®-FG Syringe Driven Filter, Milipore corp.*). En el cálculo de los radios hidrodinámicos entran en juego diferentes parámetros como la temperatura, el coeficiente de difusión y la viscosidad del medio. Además, hay que tener en cuenta el índice de refracción.

Capítulo 4. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE ESFERAS DE SÍLICE POROSA ORDENADA

4.1. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ESFERAS DE SÍLICE MESOPOROSA (MSSs)

4.2. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE MSSs Y POLISULFONA UDEL[®] (PSF)

4.2.1. Caracterización de las membranas

4.3. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE MSSs Y POLIIMIDA MATRIMID[®] (PI)

4.3.1. Caracterización de las membranas

4.3.2. Separación de gases de MMMs de PSF y PI

4.4. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE MSSs Y POLIIMIDA 6FDA-DAM

4.4.1. Caracterización de las membranas

4.4.2. Estudio de las membranas de 6FDA-DAM

4.4.3. Permeaciones individuales y selectividades ideales

4.4.4. Separación de mezclas de gases

4.4.5. Comparación de MMMs basadas en 6FDA con las de PSF y PI

4.5. CONCLUSIONES

En este capítulo se van a presentar los resultados experimentales de membranas híbridas de esferas de sílice mesoporosa (MSSs) embebidas en las diferentes matrices poliméricas. La hipótesis de trabajo es que el tamaño de poro mesoporoso podría facilitar la penetración de las cadenas de polímero y mejorar con ello la interacción con el relleno inorgánico. Además, la ventaja principal, en comparación con resultados de investigaciones previas utilizando MCM-41 [9, 15] o MCM-48 [14], está relacionado con el uso de MCM-41 en forma de esferas de 2-4 μm , lo que minimizaría la aglomeración y mejoraría la dispersabilidad e interacción con el polímero en la membrana híbrida por dos razones: (1) la forma esférica limita el contacto entre las partículas de sílice, y (2) las partículas esféricas de diámetro micrométrico proporcionan una relación superficie externa/volumen inferior al utilizado en otras investigaciones (por ejemplo, con partículas de aproximadamente 80 nm de MCM-41 [15]).

4.1. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ESFERAS DE SÍLICE MESOPOROSA (MSSs)

Las esferas de sílice mesoporosa (MSSs) preparadas poseen diámetros de $3,1 \pm 0,6 \mu\text{m}$ (medido por SEM para más de 30 partículas). La Figura 4.1 muestra una imagen de SEM de las MSSs sintetizadas siguiendo el procedimiento presentado en el apartado experimental [13, 152]. La superficie específica BET para las MSSs es de $1023 \text{ m}^2/\text{g}$, superior a la reportada para el material BMS-3 ($689 \text{ m}^2/\text{g}$), que corresponde a esferas de sílice mesoporosa preparadas de la misma forma [152], y está próxima a los valores correspondientes a MCM-41 altamente ordenada [298]. La Figura 4.2 muestra la isoterma de adsorción de N_2 de las MSSs de tipo IV, típica de materiales mesoporosos (tamaño de poro de 2-50 nm) según la clasificación de la IUPAC. El análisis BJH, proporcionado en la misma Figura, pone de manifiesto una estructura de poros bimodal de las MSSs con poros de 2,7 y 9 nm atribuidos a las fases mesoporosas de MCM-41 y no-MCM-41, respectivamente. En el capítulo 5 (apartado 5.1.1) se amplía la caracterización de este material mesoporoso ordenado

calcinado, realizándose una comparación con el mismo material sin calcinar y una vez eliminando el surfactante mediante extracción química.

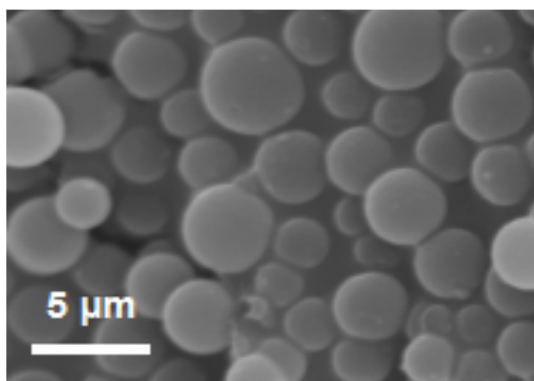


Figura 4.1. Imagen de SEM de las esferas de sílice mesoporosa.

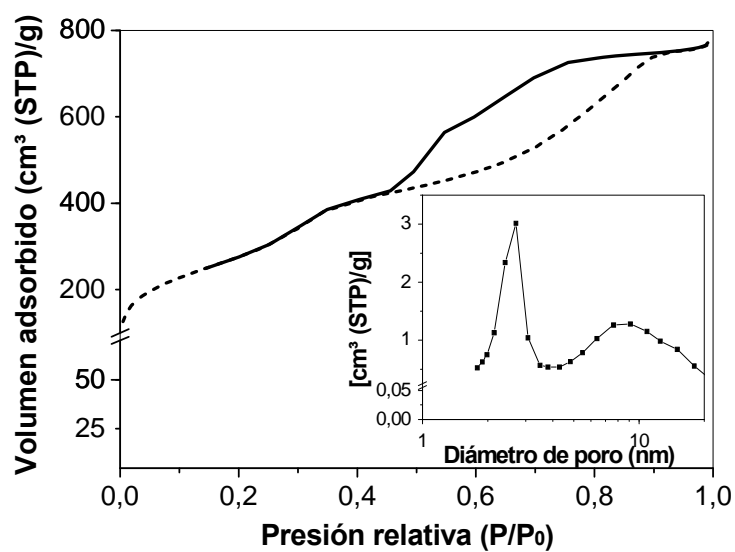


Figura 4.2. Isotermas de adsorción (línea continua) y desorción (línea discontinua) de N₂ de MSSs. El inserto se corresponde con la distribución de tamaño de poro.

4.2. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE MSSs Y POLISULFONA UDEL[®] (PSF)

En este apartado se van a desarrollar de forma detallada los resultados de las técnicas de caracterización del material nanoestructurado poroso, las esferas de sílice, con uno de los polímeros, la polisulfona Udel[®] (PSF). En los siguientes apartados de membranas híbridas de MSSs se presentarán los resultados de caracterización más relevantes con el resto de polímeros, poliimida Matrimid[®] (apartado 4.3) y 6FDA-DAM (apartado 4.4). Atendiendo a la separación de gases, los resultados de las membranas preparadas con los polímeros comerciales PSF y PI se muestran conjuntamente el apartado 4.3, y los de las membranas de con 6FDA realizadas durante la estancia en *George Institute of Technology* (como se señaló en el Capítulo 1) se muestran en el apartado 4.4. Según se van mostrando los resultados del relleno de sílice mesoporosa con los diferentes polímeros se van ampliando, progresivamente, las mezclas estudiadas de gases permanentes comenzando con H₂/CH₄, y siguiendo con CO₂/N₂, O₂/N₂ y CO₂/CH₄.

4.2.1. Caracterización de las membranas

4.2.1.1. Caracterización morfológica y estructural

Las membranas mixtas (MMMs) conteniendo diferentes cargas 0, 4, 8, 12, 16 y 32 % en peso de MSSs se examinaron por SEM con objeto de observar la dispersión del material nanoestructurado poroso en el polímero (Figura 4.3a-f). Atendiendo a las imágenes la carga inorgánica se encuentra distribuida de forma homogénea y su presencia en la membrana es cada vez más evidente con el aumento de porcentaje en peso. Asimismo, con cargas hasta del 16 % se puede observar una distribución de las MSSs en la matriz polimérica continua, mientras que con el 32 % se aprecia una evidente discontinuidad. En general, las irregularidades observadas son, por un lado, consecuencia del polímero, con estructura rígida y, por otro, de las esferas de sílice, donde se aprecian cavidades esféricas de similar tamaño y forma vacía/sobresalida según se hayan quedado en una u otra parte de la membrana al realizar su fractura transversal en nitrógeno líquido.

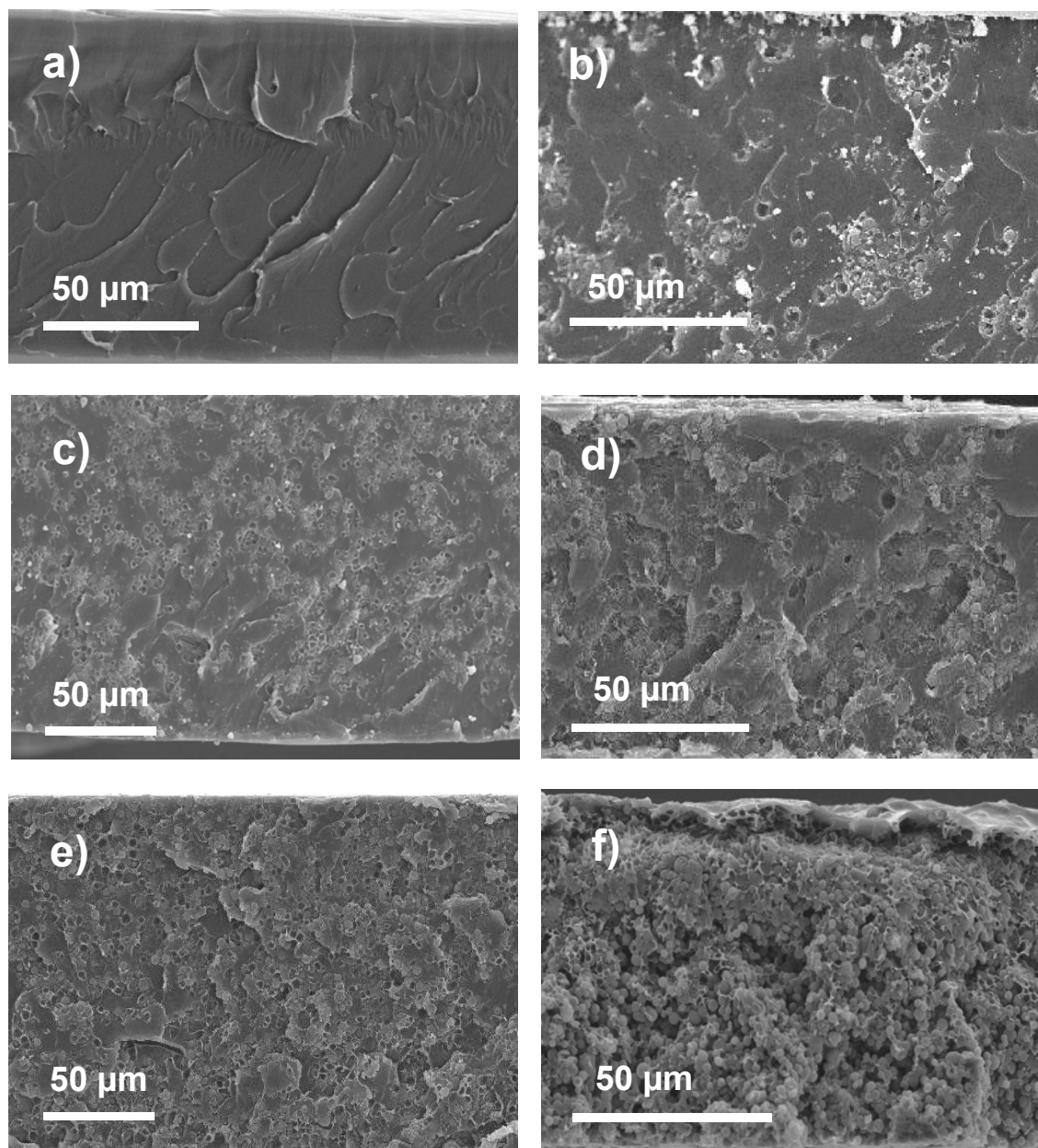


Figura 4.3. Imágenes de SEM de la sección transversal de las diferentes membranas mixtas que contienen PSF y MSSs con las cargas en masa del material disperso: a) 0 %, b) 4 %, c) 8 %, d) 12 %, e) 16 % y f) 32%.

Asimismo, la Figura 4.4 muestra la falta de homogeneidad de la membrana con altas cargas. En ella se puede observar la distribución de las MSSs en la matriz polimérica por sus dos modos fundamentales de interacción del haz incidente y la muestra: a) electrones secundarios (donde se ve la morfología tridimensional, como lo observado en el resto de imágenes que se presentan en este trabajo) y b) electrones

retrodispersados (que revelan las diferencias de composición química por diferencias de contraste ofreciendo una visión más clara de los huecos creados en alguna de las zonas de la membrana entre el polímero y el material mesoporoso). Este efecto sugiere una cantidad insuficiente de polímero capaz de rodear a las MSSs de forma eficiente, pudiéndose apreciar en la Figura 4.4c-d a mayor magnificación.

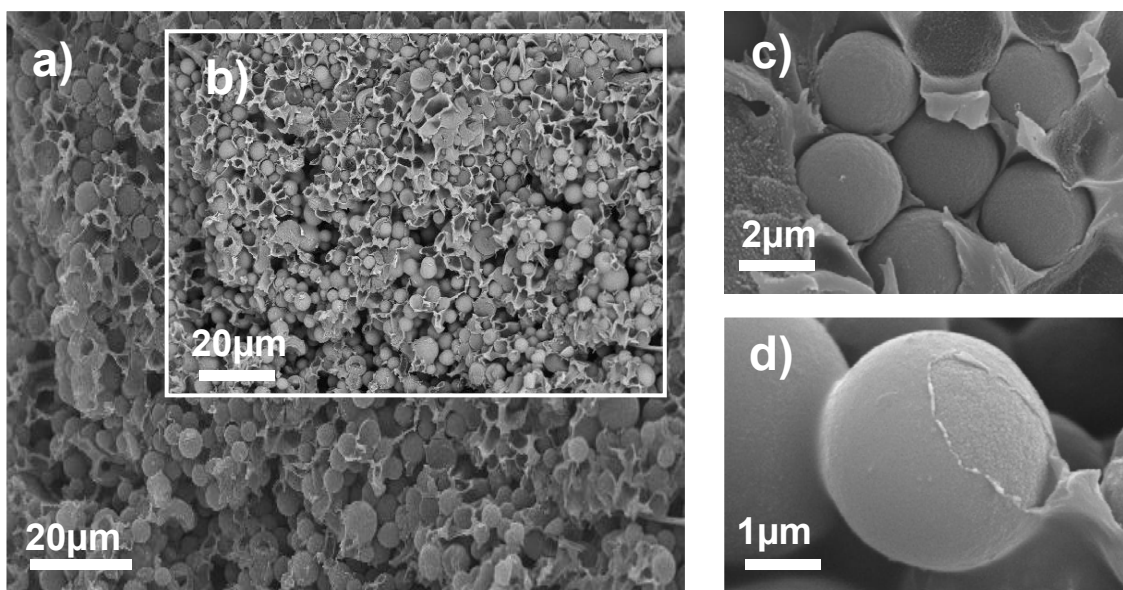


Figura 4.4. Imagen de SEM de la sección transversal de la membrana del 32 % en peso de MSS en PSF donde se aprecian los huecos existentes entre las fases orgánica e inorgánica debido a la falta de polímero en la membrana compuesta para altas cargas de MSS: a), c), y d) por electrones secundarios; b) por electrones retrodispersados.

El área específica BET por adsorción de N_2 se midió a 77 K tanto en el material inorgánico en polvo como en las membranas mixtas preparadas. Esta técnica se aplica ampliamente para caracterizar sólidos porosos y raramente se ha empleado para caracterizar materiales poliméricos, ya que son considerados sustancias no porosas [299]. En la Tabla 4.1 se muestra una comparación de los valores de superficie específica de las MSSs, membrana polimérica de PSF y membrana mixta MSSs-PSF a diferentes temperaturas de desgasificación, apreciándose amplias variaciones en el área BET. En efecto, las membranas de PSF no presentan áreas superficiales relevantes después de una desgasificación moderada a 175 °C, inferior a su temperatura de transición vítrea (T_g , 188 °C para PSF pura, según se analizará

posteriormente mediante DSC). Por el contrario, los compuestos híbridos formados por el 16 % en peso de MSSs en PSF exhiben una superficie BET óptima de 50,4 m²/g después del mismo procedimiento de desgasificación a 175 °C, lo que supondría un 4,9 % de acceso del nitrógeno a la mesoporosidad del material. Es preciso mencionar que el acceso a la mesoporosidad se calculó dividiendo la correspondiente superficie específica BET entre la obtenida para la muestra de MSS calcinada. Según se puede observar en la Tabla 4.1, una temperatura de desgasificación (110 °C) inferior a la T_g del polímero no fue lo suficientemente eficaz para eliminar los restos de disolvente o de agua absorbida permaneciendo la mayoría de los enlaces entre las cadenas del polímero intactos en su estado vítreo. Además, se aprecian variaciones de acceso a la mesoporosidad de la misma muestra molida en dos diferentes tamaños de partícula, partículas grandes de aproximadamente 5 x 5 mm² y pequeñas próximas a 0,15 x 0,15 mm². Estos valores pasaron de 0,2 % a 3,7 %, siendo más eficaz al estar fraccionado en el menor tamaño. Sin embargo, temperaturas de desgasificación superiores a la T_g del material híbrido (200 °C y 250 °C) produjeron progresivamente ablandamiento del polímero, siendo capaz de ocasionar una deformación adicional de entrecruzamiento en las cadenas poliméricas, lo que podría reducir el acceso a la mesoporosidad del material.

Tabla 4.1. Superficie específica BET y porcentaje de accesibilidad a los mesoporos de las MSSs, membrana de PSF y MMM del 16% en peso de MSS. Las áreas de las MMMs están asociadas a la masa de MSS. La desviación estándar que se muestra con la superficie específica BET es la proporcionada por el equipo de adsorción.

Muestra	Temperatura de desgasificación (°C)	S _{BET} (m ² /g)	Mesoporosidad accesible (%)
MSS calcinada	350	1023±9	100
Membrana de PSF (trocitos de ~ 5x5 mm ²)	175	0,4±0,0	-
	200	0,1±0,0	-
16 % en peso de MSS en MMM de PSF (trocitos de ~ 5x5 mm ²)	110	1,7±1,2	0,2
16 % en peso de MSS en MMM de PSF (membrana molida con tamaños de partículas de ~ 0,15x0,15 mm ²)	110	38,3±0,1	3,7
	175	50,4±0,3	4,9
	200	35,9±0,2	3,5
	250	2,2±0,1	0,2

Por tanto, el valor máximo de acceso de mesoporosidad fue el obtenido al desgasificar los menores tamaños de membrana molida a temperatura próxima a la T_g de la PSF y estaría relacionado con la penetración de las cadenas poliméricas de PSF en los mesoporos según se ha especulado anteriormente. En este sentido, la penetración de las cadenas en el interior de la mesoporosidad del material daría lugar a un compuesto nanoporoso real formando una interfase entre ambos materiales de contacto óptimos. Fortaleciendo este argumento, la Figura 4.5a representa la correspondiente isoterma del material híbrido analizado en comparación con la que se obtuvo para el material inorgánico en polvo. Se observa un menor pero significativo volumen de adsorción-desorción, lo que refleja el efecto del material híbrido de MSSs en la matriz polimérica. Por su parte, la Figura 4.5b presenta la distribución de tamaño de poro BJH, donde los poros más pequeños desaparecieron y disminuyeron respectivamente, es consistente con la penetración de las cadenas de polímero dentro de la mesoporosidad del relleno.

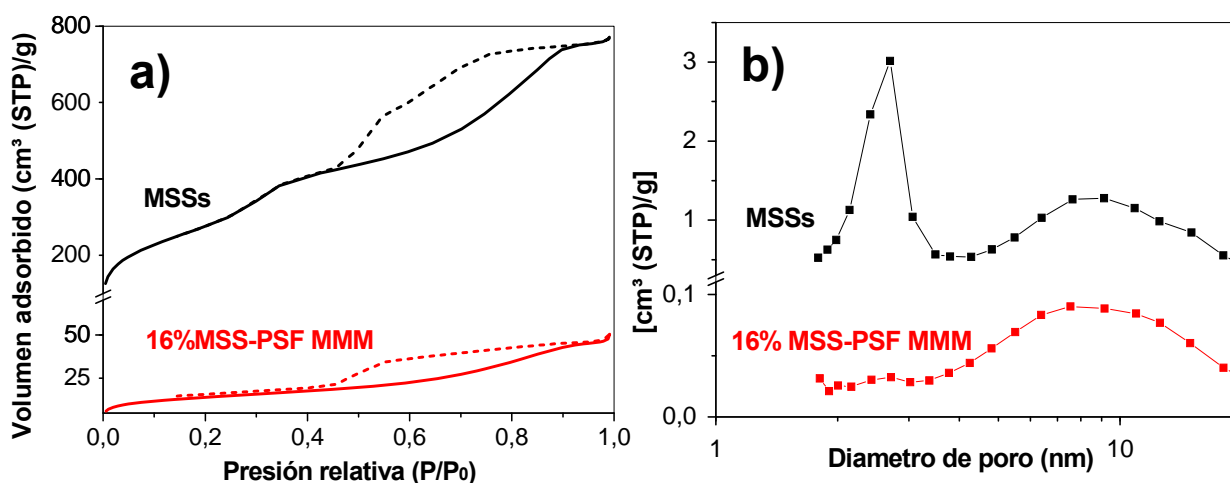


Figura 4.5. Comparación de MSS y MMM molida con tamaños de partícula de $\sim 0,15 \times 0,15 \text{ mm}^2$ (y desgasificada a 175°C) del 16% en peso de MSS y PSF a) Isotermas de adsorción (línea continua) y desorción (línea discontinua) de N_2 , b) Distribución de tamaños de poro BJH. El volumen de la MMM está asociado a la masa de las MSSs.

La periodicidad de la sílice se trasladaría también al compuesto. En las imágenes de SEM y TEM de la Figura 4.6 se observa una ausencia total de discontinuidad, a pesar de los rasgados en el corte de las rodajas transversales de

membrana 30-60 nm por ultramicrotomía con cuchilla de diamantes (Figuras 4.6b-c). En particular, la imagen de TEM de la Figura 4.6b permite descartar la aglomeración de las partículas inorgánicas en la matriz polimérica, un fenómeno en el que la esfericidad de las partículas, minimizando el contacto entre ellas, desempeña un papel decisivo. Además, se aprecia un grupo homogéneo de MSSs dispersas y bien definidas rodeadas por el polímero. Además, en la imagen de grandes aumentos de TEM (Figura 4.6d) se revela un contacto íntimo entre las fases inorgánica y orgánica.

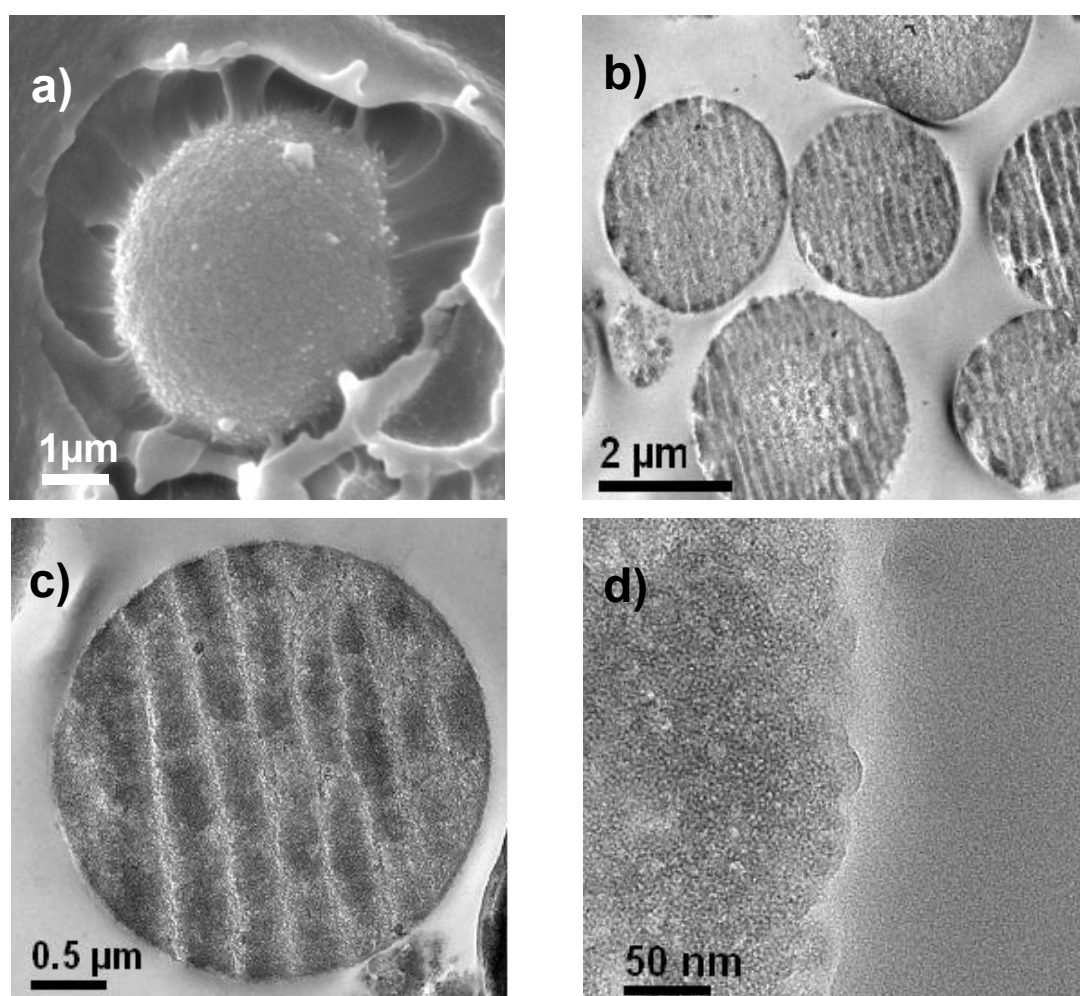


Figura 4.6. a) Imagen de SEM de la sección transversal de la membrana del 8% en peso de MSS en matriz de PSF; b) imagen de TEM de la sección transversal de membrana del mismo porcentaje de carga que muestra diferentes MSSs repartidas de forma homogénea; c) detalle de una de las partículas de MSSs; d) detalle de c), interfase PSF-MSS. Las rayas en b) y c) se generaron mediante el corte con la cuchilla de diamante.

Mediante difracción de rayos X se estudió la disposición de las cadenas de polímero puro y de las MMMs con el 16% en peso de MSS en PSF según se observa en la Figura 4.7. Mediante la ley de Bragg se pueden calcular los espaciados correspondientes a las distancias entre las cadenas. Para la PSF se obtiene el valor de 0,52 nm, similar al reportado en la literatura (0,50 nm) [300]. Se puede observar que el espaciado de las cadenas de polímero se reduce ligeramente con la adición de MSSs calcinadas, en buen acuerdo con lo observado para otros rellenos [301]. El valor calculado del espaciado para la MMM del 16 % en peso de MSSs es de 0,5 nm. Esta variación puede indicar el endurecimiento de las cadenas poliméricas debido a que las MSSs están estrechamente integradas con las matrices de PSF de acuerdo a las imágenes de microscopía mostradas previamente.

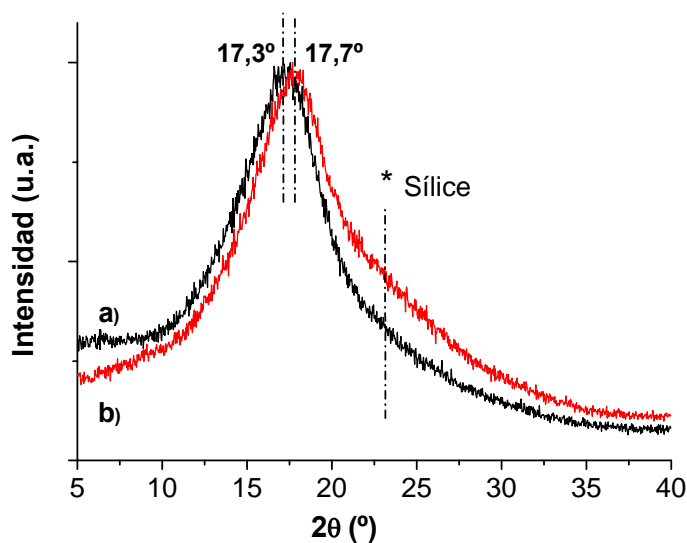


Figura 4.7. XRD de a) PSF Udel[®], b) 16 % en peso MSS-PSF.

4.2.1.2. Análisis térmicos, mecánicos y espectroscópicos

Las curvas termogravimétricas en aire para las membranas preparadas con distintas cargas de MSSs (0, 4, 8 y 16 % en peso) en PSF se muestran en la Figura 4.8. En general, se producen dos pérdidas de peso: en torno a 500-575 °C y 600-750

°C. La primera pérdida de peso se puede atribuir a los procesos de pirólisis en la atmósfera próxima a la muestra liberando SO_2 , benceno, fenol, tolueno, estireno y xileno [302], que varía entre el 25 y 55 % en peso en función de la carga de MSSs. La segunda pérdida de peso acumulada está comprendida entre el 83-100 % y es consecuencia de la degradación completa de las cadenas poliméricas, lo cual permite verificar el % en peso nominal de relleno inorgánico presente en la correspondiente MMM, es decir, 0,7; 5,5; 10,6 y 16,8 % en peso, respectivamente.

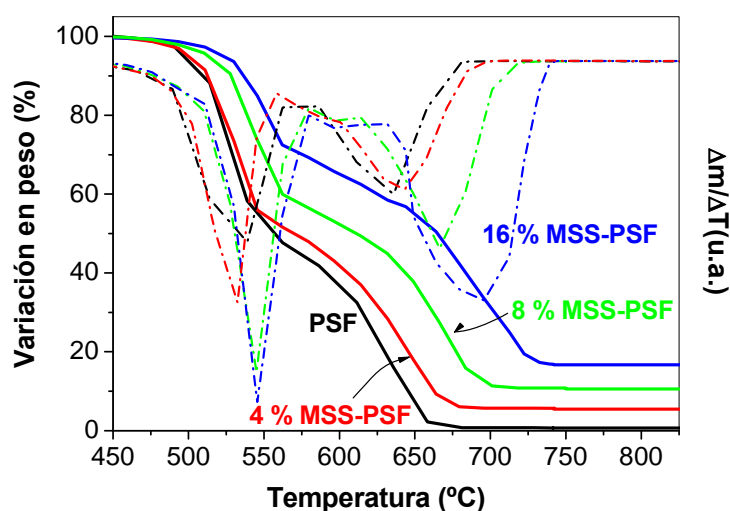


Figura 4.8. Variación en peso frente a temperatura para membranas mixtas del 0, 4, 8, y 16 % en peso de MSSs en matriz de PSF.

Cuando se incorpora a la matriz polimérica MSSs con mejor rigidez y mejores propiedades de resistencia térmica y mecánica (dado por el módulo de Young), las MMMs resultantes brindan, del mismo modo, mejores propiedades mecánicas, aunque vienen acompañadas, a su vez, de un aumento de fragilidad. Atendiendo a la estabilidad térmica, y según los análisis de TGA, se observó un incremento al aumentar la carga de MSSs, comportamiento esperado cuando se preparan nanocomposites inorgánico-polímero [303-305]. Esto se debe principalmente al hecho de que el relleno es un excelente aislante y, al mismo tiempo, mejora los efectos barrera a la transferencia de masa [306] tanto para la atmósfera oxidante como para los compuestos volátiles generados durante la

degradación, además de la posible interacción con el polímero como se ha visto en microscopía.

Aunque la temperatura de descomposición del polímero es muy alta, el punto en el cual las cadenas poliméricas cambian de estado termorrígido a estado elastómero (conocido como la temperatura de transición vítrea, T_g) se produce antes. Cuando se prepararon MMMs con MSSs calcinadas tuvo lugar un incremento considerable de la T_g con el aumento de fracción en masa de las cargas inorgánicas, alcanzándose una diferencia de 11 °C: de 188,5 °C para PSF pura a 199,5 °C con el 32 % en peso de MSSs (véase la Figura 4.9). Este efecto es coherente con el aumento de rigidez y con la restricción de movimiento del polímero debido a las interacciones químicas establecidas entre las cadenas de polímero y la mesoporos accesibles de las MSSs. Recientemente, también se ha reportado una variación similar de T_g de 317 a 340 °C para MMMs de ZSM-5-poliimida del 0-30 % en peso [153].

En cuanto a las propiedades mecánicas, se puede deducir de la Figura 4.9 que la adición de MSSs al polímero produce un aumento considerable en el módulo de Young. Este valor varía sustancialmente de 1,15 GPa para la película pura de PSF a 1,85 GPa cuando a la matriz polimérica se incorpora el 16 % de MSSs. En este último caso, el material es cada vez más duro y fuerte como consecuencia del efecto de las partículas rígidas. Estos resultados son consistentes con los obtenidos al añadir nanocomposite sililado de poliestireno/partículas de MCM-48 a poliestireno [307] o la incorporación de partículas mesoporosas de MCM-41 rellenas de poliestireno o polimetacrilato de metilo en una matriz de polipropileno [308]. En otro trabajo realizado con membranas mixtas del MOF Cu-BPY-HFS y Matrimid[®] también experimentaron un incremento del módulo de Young de 2.41 GPa para el polímero puro a 2.67 GPa con el 20% en peso de carga [16], lo que indica una buena adhesión interfacial entre las partículas de MOF y las cadenas poliméricas [113, 117].

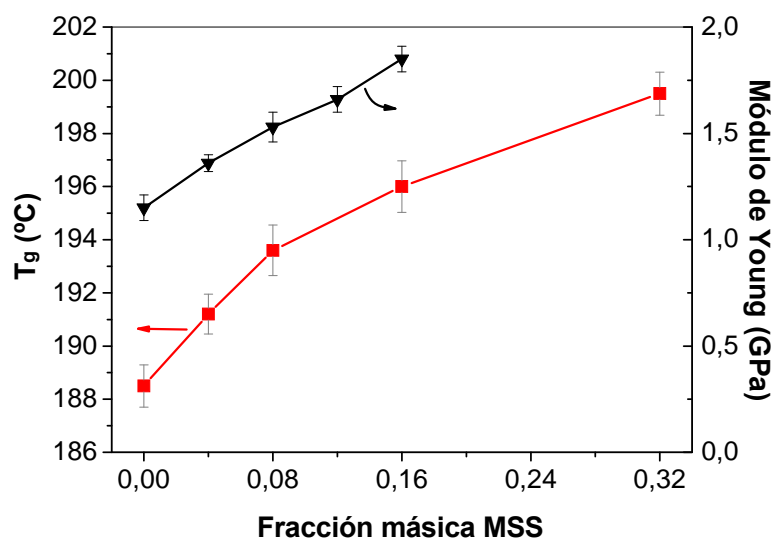


Figura 4.9. Temperatura de transición vítrea (T_g) y módulo de Young en función de la fracción en masa de MSSs en MSS-PSF MMMs.

La Figura 4.10 muestra los espectros de FTIR de las MSSs, membrana de PSF, y MMMs con el 8 y 32 % en peso de MSSs en el intervalo de números de onda de $1350\text{--}750\text{ cm}^{-1}$. El espectro de MSSs presenta picos anchos de absorción en torno a 1230 , 1070 y 800 cm^{-1} , característicos de la vibración de estiramiento Si-O-Si asimétrica (modo óptico longitudinal (LO), y modo óptico transversal (TO)) y simétrica, respectivamente [309]. El pequeño hombro a 975 cm^{-1} se asigna a $\nu(\text{Si-OH})$ [310]. El espectro de la membrana pura de PSF muestra varios picos en esta región: a 831 , 852 y 872 cm^{-1} , asignados al enlace C-H; a 1013 , 1080 y 1103 cm^{-1} referentes al estiramiento C-C; a 1147 y 1324 cm^{-1} asignados al estiramiento simétrico Ar-SO₂-Ar; a 1168 cm^{-1} , debidos al estiramiento C-C; a 1235 cm^{-1} asignado al estiramiento Ar-O-Ar; y a 1294 cm^{-1} referentes al estiramiento simétrico S=O [311]. La denominación Ar corresponde al carbono aromático. El espectro de la MMM del 8 % en peso de MSSs muestra un pico a 1050 cm^{-1} , convirtiéndose en un factor importante para la MMM del 32 % MSS-PSF. Esta banda está relacionada con las vibraciones de la sílice. Otro cambio interesante se puede observar en el pico asociado a la vibración de estiramiento de Ar-O-Ar entorno a los 1235 cm^{-1} , donde se aprecia un desplazamiento de banda hacia mayores números de onda con el

incremento de la concentración de SiO_2 . El mismo efecto se observó en membranas de PSF con un contenido del 30% en peso de MCM-41 [9]: el pico a 1235 cm^{-1} pasó a 1239 cm^{-1} con la introducción de los materiales silíceos. La superficie mesoporosa de las esferas de sílice presenta grupos OH capaces de interactuar a través de enlaces de hidrógeno con los grupos aril éter del polímero. Al igual que las membranas de PSF y partículas de MCM-41 no esféricas [9], no se apreció ningún cambio en la energía del enlace de estiramiento de SO_2 ($1324, 1147\text{ cm}^{-1}$), descartando el enlace de hidrógeno a partir de los oxígenos sulfonilos. En la Tabla 4.3 (apartado 4.3), a modo de tabla resumen, presenta la asignación de picos de las bandas de absorción relativas a las MSSs y la PSF, incluyendo a su vez, las de las poliimidas PI, ya que constituye el otro tipo de polímeros estudiados en este trabajo (Matrimid[®] y 6FDA-DAM).

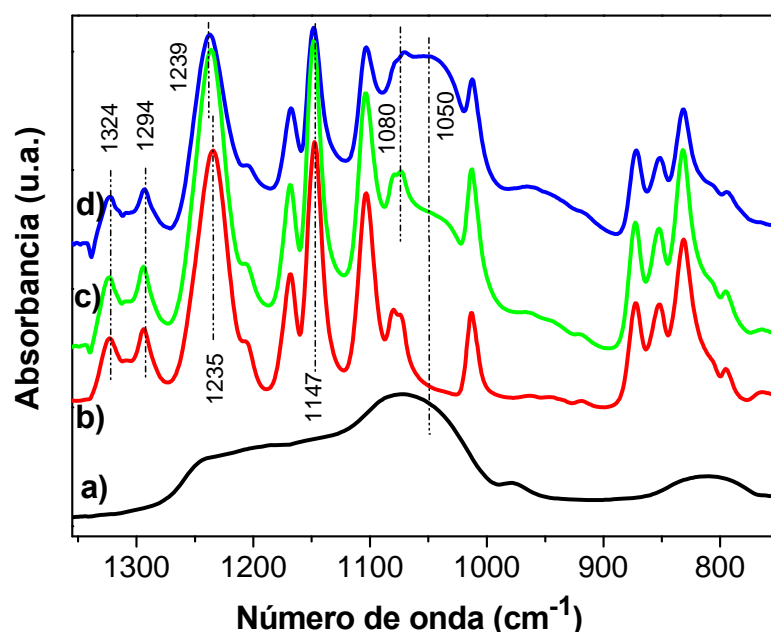


Figura 4.10. Espectros de FTIR con sus picos de absorción característicos de: a) MSSs, b) membrana de PSF Udel[®], c) 8 % en peso MSS-PSF MMM y d) 32 % en peso MSS-PSF.

Con el fin de estudiar de forma más profunda la interacción entre el polímero y la sílice, se realizaron análisis XPS a las MSSs y a la MMM con mayor contenido de relleno. Los principales elementos constituyentes de la membrana de PSF tras la

limpieza de la superficie fueron C, O y S. Se encontraron, además, pequeñas concentraciones de elementos de PSF no característicos (trazas de Na) antes de la limpieza y fueron considerados como impurezas debido a los productos residuales en la fabricación de membranas o a la contaminación en el medio ambiente [312]. Por otra parte, en el espectro de MSSs sólo se muestran los picos relacionados con el O y el Si además del carbono de la contaminación atmosférica. El espectro de la membrana híbrida, sin embargo, muestra picos de C, O, S, Si y trazas de Na; este último elemento no se detectó después de 10 minutos de grabado. La Figura 4.11 muestra los espectros Si 2p obtenidos en MSSs y en la membrana mixta del 32 % en peso de MSS-PSF después de la limpieza de la superficie. Se seleccionó este material de membrana debido a que la concentración de sílice ofrecía un espectro suficiente para su comparación. La energía de enlace medida para las MSSs es 103,0 eV, típica, por ejemplo, en la sílice mesoporosa [313]. En la MMM, la energía de enlace Si 2p se desplazó hacia valores más bajos (101,9 eV) indicando un entorno electrónico para el Si distinto relacionado con la interacción entre las partículas de sílice y el polímero mencionada anteriormente. Este resultado está de acuerdo con lo observado en la deconvolución graficada de los espectros Si 2p para sílice mesoporosa [314]. En consecuencia, el componente de alta energía de enlace (103,5 eV) se asignó al Si coordinado con aniones óxidos en SiO_2 , mientras que el de menor energía (102,1 eV) se relacionó con el Si coordinado mediante aniones óxidos y un grupo orgánico.

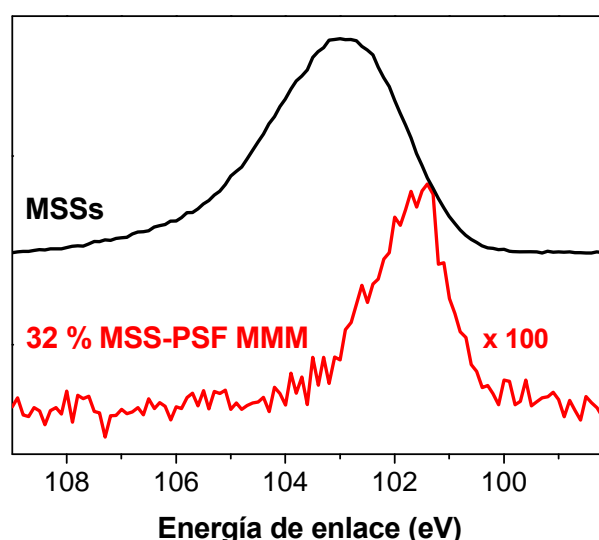


Figura 4.11. Energía de enlace de Si 2p para las MSSs y MMM del 32% en peso de MSSs en PSF.

4.3. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE MSSs Y POLIIMIDA MATRIMID® (PI)

4.3.1. Caracterización de las membranas

La Figura 4.12 muestra imágenes de SEM de membranas mixtas de MSS-PI cortadas transversalmente con diferentes porcentajes de carga (del 0 al 16 % en peso). En las Figuras 4.12b-c se observa una buena dispersión y distribución del material inorgánico a lo largo de la matriz polimérica, mientras que la Figura 4.12d, correspondiente a la membrana preparada con el 16 % en peso de carga, deja ver cierta aglomeración de las partículas en la fase polimérica.

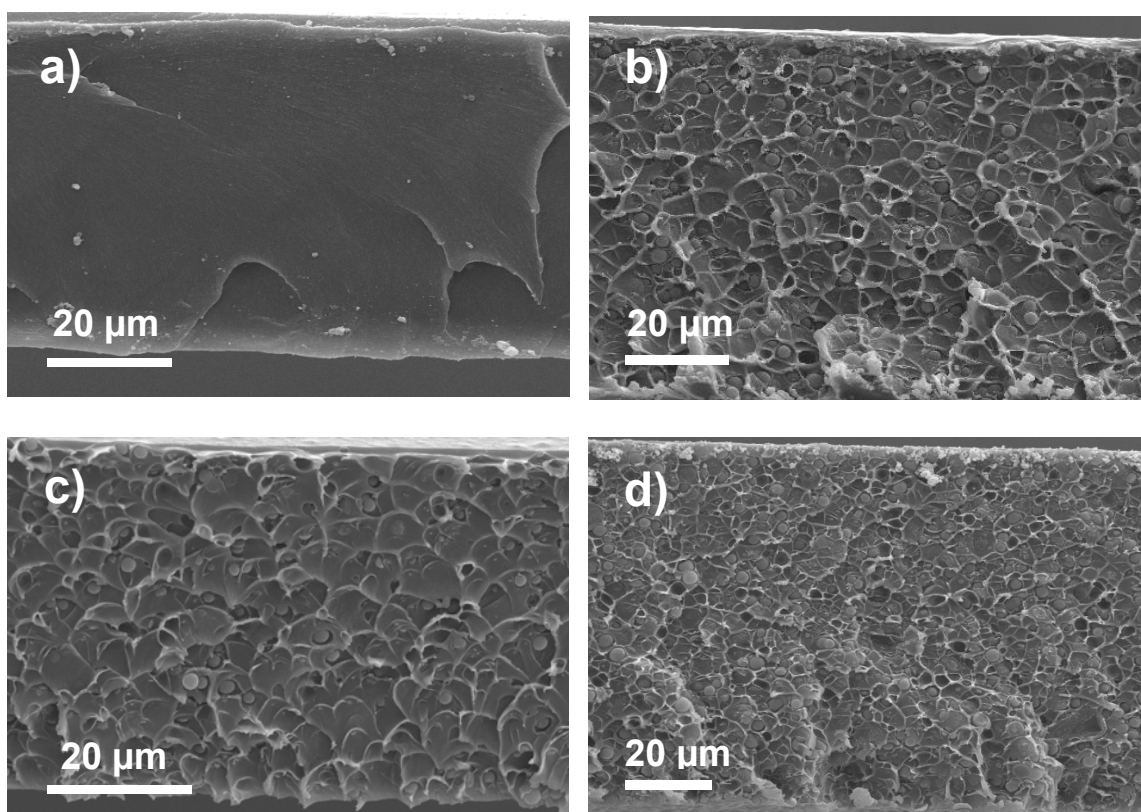


Figura 4.12. Imágenes por SEM de la sección transversal de las diferentes membranas mixtas compuestas por una matriz continua de PI y MSSs como material disperso con cargas del: a) 0 %, b) 4 %, c) 8 % y d) 16% en peso.

Por su parte, en la Figura 4.13a se presenta una imagen de TEM de una partícula individual de MSS embebida en matriz de PI para el caso del 8 % de carga en peso. La Figura 4.13b muestra con mayor magnificación la zona recuadrada en la Figura 4.13a, donde se puede apreciar el buen contacto entre las dos fases verificando la buena afinidad con el polímero.

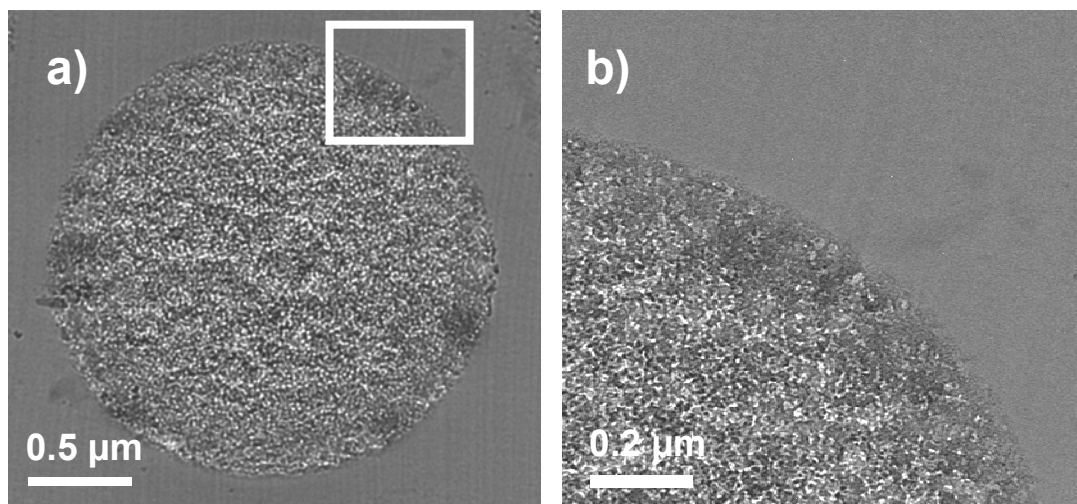


Figura 4.13. Imagen de TEM de la sección transversal de MMM del 8 % en peso de MSS en PI de: a) partícula individual de MSS embebida en PI Matrimid®; b) detalle de a).

Por difracción de rayos X se midió, al igual que para el caso de las MMMs de PSF, los espaciados de las cadenas poliméricas. Aplicando la ley de Bragg se obtiene también una reducción en el espaciado: de 0,62 nm para PI pura a 0,6 nm para la MMM del 16 % en peso de MSSs en PI, relacionado con el endurecimiento de las cadenas poliméricas en su interfase con las MSSs. Un estudio bibliográfico indicó un espaciado entre las cadenas de PI de 0,58 nm [301], medido igualmente por XRD.

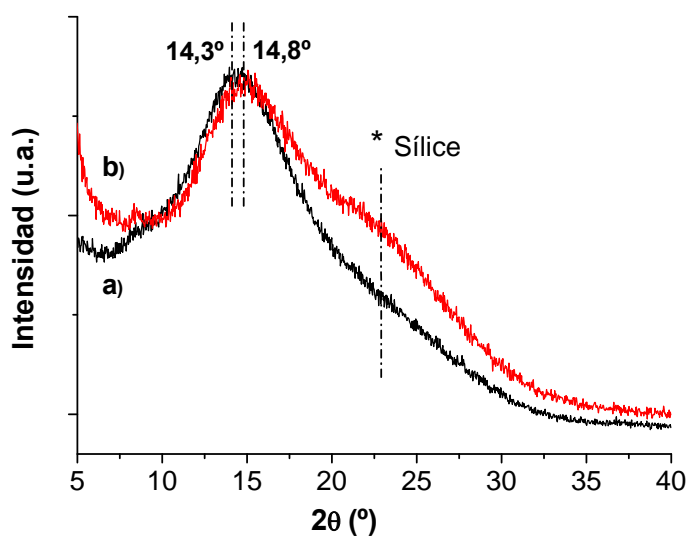


Figura 4.14. XRD de: a) PI Matrimid[®], b) 16 % en peso MSS-PI.

En lo que a las propiedades térmicas se refiere, en la Tabla 4.2 se muestran las temperaturas de transición vítreas (T_g) de las MMMs preparadas con PI para distintos porcentajes de relleno inorgánico. Se puede observar que el incremento de T_g para las membranas mixtas fabricadas con PI Matrimid[®] (27 °C) es mayor que para las preparadas con PSF (cuyo incremento era de 7,5 °C según se ha presentado en el apartado anterior) al incorporar carga inorgánica de 0 al 16 % en peso de MSSs a la matriz polimérica. Una variación de T_g similar se ha reportado para el mismo polímero y cargas similares [153]. Los elevados valores de T_g alcanzados por este polímero termorrígido indican la restricción de movimiento de las cadenas poliméricas entre el polímero y la mesoporosidad de las MSSs [104]. El material inorgánico restringe el movimiento de las cadenas de polímero mediante la formación de enlaces de hidrógeno (O-H) entre las fases orgánica e inorgánica.

Tabla 4.2. Temperatura de transición vítrea (T_g) en función de la fracción másica de MSSs para MSS-PI MMMs.

% en peso MSS-PI MMM	T_g (°C)	Error
0	316,7	±1,8
4	323,7	±2,8
8	333,8	±2,2
16	343,8	±2,6

De igual modo se muestra el análisis TGA de las membranas de PI (Figura 4.15). No se observó pérdida de peso por debajo de los 400 °C indicando la correcta eliminación del disolvente (sin quedar atrapado en los poros de las MSSs) mediante tratamiento de las membranas a vacío a 150 °C. Por encima de esta temperatura, la descomposición de la poliimida PI comienza con un primer pico cuyo máximo se encuentra alrededor de 520 °C, pudiéndose atribuir a la primera degradación del polímero, a la par que los gases ligeros como H_2 , CO, CO_2 y CH_4 que se van eliminando de la muestra [281]. Existe un segundo pico con un máximo de pérdida de peso de alrededor de 630 °C, consecuencia de la degradación completa de las cadenas poliméricas incluyendo el carbono sobrante y los componentes residuales diferentes del carbono no elemental, principalmente N. Para las MMMs de PI también ocurren dos pérdidas de peso según se aprecia en sus derivadas. Se advierte un leve retraso en el primer pico viéndose con mayor claridad en el segundo donde el mínimo de la temperatura se incrementa con porcentaje de MSSs. Esto verifica su mayor resistencia a la temperatura y podría estar relacionado con la interacción interfacial y la interpenetración física alrededor del límite de las fases de polímero y de relleno inorgánico [315]. La pérdida de peso final permite verificar el % en peso nominal de la carga inorgánica en la correspondiente MMM, es decir, 0; 5,4; 10,0 y 19,3 % en peso de contenido residual nominal de las membranas preparadas con el 0, 4, 8 y 16 % en peso, respectivamente.

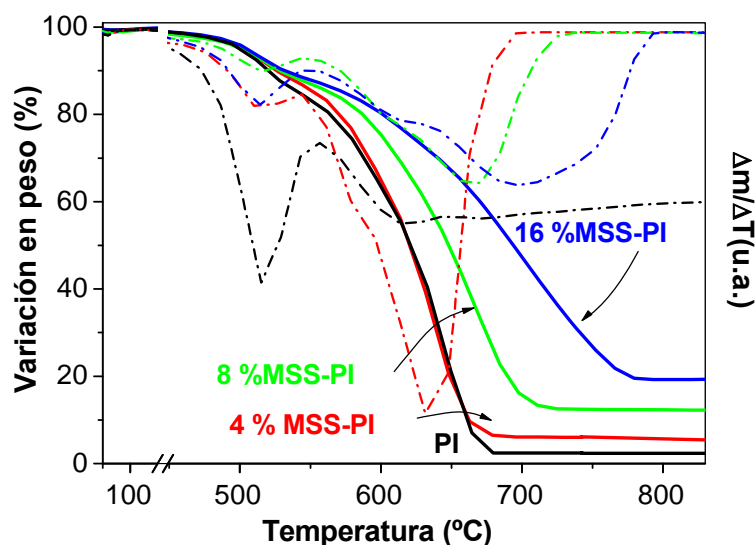


Figura 4.15. Variación en peso frente a temperatura para membranas mixtas del 0, 4, 8, y 16 % en peso de MSSs en matriz de PI.

La Figura 4.16 presenta los espectros de FTIR de MSSs calcinadas, membrana de PI y membrana híbrida del 16% de MSS en PI. La Tabla 4.3 presenta un resumen de las posibles asignaciones de los picos característicos de las MSSs, y de los polímeros PSF y PI en función de los números de onda en los que aparecen.

La absorbancia en la región de $1640\text{--}1790\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la vibración de estiramiento de los grupos carbonilo de la poliimida, mientras que la banda ancha de absorción en la región de $950\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ indica el enlace Si-O. Las bandas características de los grupos imida muestran un desplazamiento de $1365\text{ a }1663\text{ cm}^{-1}$ (vibraciones de estiramiento axial C-N-C) y de $1092\text{ a }1087\text{ cm}^{-1}$ (vibraciones de estiramiento transversal C-N-C) aproximándose al enlace asimétrico Si-O-Si cuando se añade carga inorgánica. Estos pequeños desplazamientos y cambios de intensidad indican una interacción molecular de las cadenas de polímero al dispersarse los materiales mesoporosos en la matriz continua de poliimida.

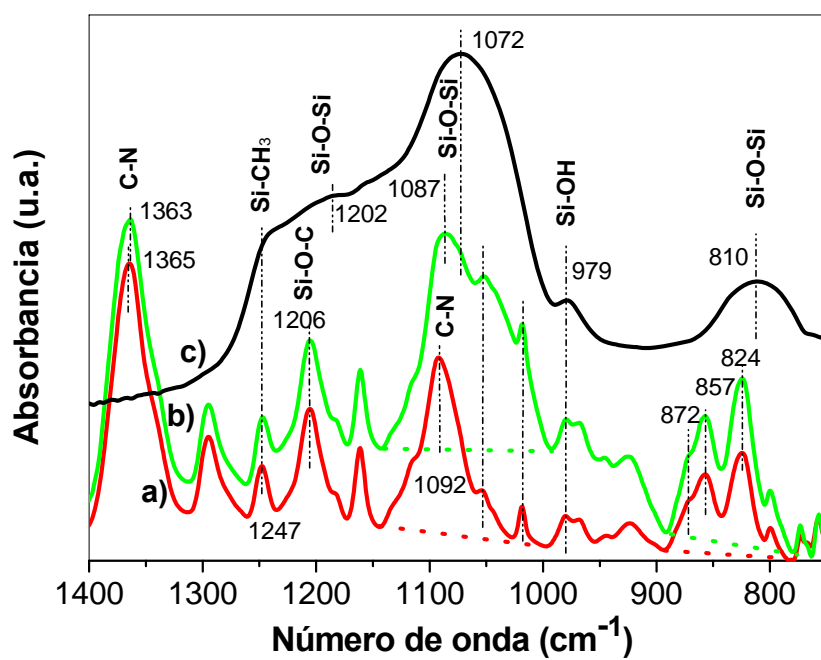


Figura 4.16. Espectros de FTIR con sus picos de absorción característicos de: a) membrana de PI, b) 16 % en peso MSS-PI MMM, y c) MSSs.

Tabla 4.3. Bandas características de los picos con su posible asignación para las MSSs y membranas poliméricas y mixtas de PSF y PI. En negrita se señalan los pequeños desplazamientos observados al incorporar MSSs a los polímeros.

Número de onda (cm ⁻¹)	Posible asignación de picos
3060, 1457, 1423	C-H vibraciones de estiramiento del anillo aromático
2960, 2920, 2864	C-H vibraciones de estiramiento alifáticas
1779	C=O estiramiento asimétrico de grupos imida
1716	C=O estiramiento simétrico de grupos imida
1673	C=O estiramiento de carbonilo de benzofenona
1616, 1600	Estiramiento de banda del grupo imida
1511, 1485	C=C vibraciones de estiramiento del anillo aromático
1365 → 1363^a	C-N-C vibraciones de estiramiento axial
1324	Ar-SO ₂ -Ar estiramiento simétrico
1294	S=O estiramiento simétrico
1247	Enlace Si-CH ₃
1235 → 1239^b	Ar-O-Ar estiramiento simétrico
1230	Si-O-Si estiramiento asimétrico, modo óptico longitudinal (LO)
1206, 1162	Enlace Si-O-C
1202	Enlace Si-O-Si
1168, 1103	C-C vibraciones de estiramiento
1147	Ar-SO ₂ -Ar estiramiento simétrico
1092 → 1087^a	C-N-C vibraciones de estiramiento transversal
1080, 1013	C-C vibraciones de estiramiento
1072	Si-O-Si estiramiento asimétrico, modo óptico transversal (TO)
979	Enlace Si-OH
872	C-C vibraciones de estiramiento
857	C-H vibraciones
824	C-H vibraciones (aromático)
810	Si-O-Si

^a Desplazamientos al incorporar MSSs a PI.

^b Desplazamientos al incorporar MSSs a PSF.

4.3.2. Separación de gases de MMMs de PSF y PI

4.3.2.1. Influencia de la carga inorgánica

Para lograr mejoras en las separaciones de gases el porcentaje de material inorgánico añadido a las membranas de polímero suele ser generalmente excesivo (con frecuencia para las separaciones de gases se han utilizado cargas de zeolita del 30-40 % en peso) [105, 316], incrementando el coste de los materiales y del procesamiento, además de comprometer las propiedades mecánicas del compuesto. Para el caso de MMMs de polisulfona, en estudios previos se han utilizado tamices moleculares mesoporosos de la familia de M41S con cargas comprendidas entre el 10 y 40% en peso. Con ellos, se observó un aumento de la permeabilidad con la carga inorgánica, encontrándose mejoras en los factores de separación para membranas que contenían 10-20 % en peso de materiales mesoporosos de diámetro nanométrico [9, 14, 15]. Sin embargo, este tamaño de partícula favorecía la aglomeración de las partículas síliceas en la matriz polimérica, no mejorando de forma significativa los parámetros permeoselectivos con respecto al polímero base. En este sentido, lo que se ha pretendido en esta primera parte de resultados de separación de gases es obtener un aumento de permeabilidad y de selectividad con el menor porcentaje de carga inorgánica.

Generalmente la adición de rellenos microporosos como las zeolitas disminuye la permeabilidad de gases de las MMMs [125]. Aquí, la fase mesoporosa utilizada en este capítulo, esferas de sílice mesoporosa (MSSs), con distribución bimodal de poros (2,7 y 9 nm) podría favorecer la difusividad de los gases. Además, se ha publicado que la sílice mesoporosa ordenada (MCM-48) tiene un coeficiente de solubilidad de N₂ más de 10 veces superior que el de la PSF pura [14]. Con estas dos premisas, no es sorprendente en principio que, por ejemplo, las permeabilidades de H₂ y CH₄ (en la separación H₂/CH₄) aumenten continuamente con el incremento de fracción en masa de las MSSs como se verá más adelante.

SEPARACIÓN DE LA MEZCLA H_2/CH_4

Con objeto de alcanzar la carga que maximice el factor de separación se ha realizado, en primer lugar, un estudio de reproducibilidad de las MMMs de PSF utilizando diferentes porcentajes de MSSs: 0, 4, 8, 12, 16 y 32 % en peso para la separación de la mezcla equimolar de gases H_2/CH_4 . La Tabla 4.4 muestra los valores de permeabilidad y selectividad real de H_2/CH_4 medidos a 35°C (temperatura utilizada ampliamente en las investigaciones para comparar los resultados experimentales con los bibliográficos) con una fuerza impulsora total (diferencia de presiones totales entre el retenido y el permeado) de 2 bar para las diferentes membranas preparadas con el mismo procedimiento (ver apartado experimental 3.3, Método I). Al mismo tiempo se muestran los espesores de las membranas y la comparación entre la carga inorgánica utilizada en su preparación y la calculada mediante análisis termogravimétrico a una pequeña muestra de membrana.

A partir de la Tabla 4.4 se pueden realizar varias observaciones: (1) el espesor de la muestra para las membranas medidas no afecta en el resultado final de permeabilidad (es un parámetro que se tiene en cuenta en la propia definición de permeabilidad, Ec.2.1); (2) el porcentaje de carga inorgánica utilizado para la preparación de MMMs se corresponde de forma aproximada con el valor calculado por TGA una vez se ha degradado por completo el polímero de la película híbrida; (3) al menos para una membrana de cada porcentaje de carga se ha repetido su medida en separación de gases a los 6-12 meses sin realizar ningún tratamiento térmico adicional, no observándose efecto de envejecimiento o adsorción de agua significativos (las desviaciones estándar de las membranas medidas antes y después no superan el 5 %). Sin embargo, algunas de las membranas, una vez sacadas del módulo, se quedaron dañadas debido al roce con las juntas de vitón y no se pudieron medir por segunda vez; (4) los valores de permeabilidad y selectividad de las MMMs preparadas con cada carga verifican su buena reproducibilidad, es decir, se han medido dos o tres membranas de cada porcentaje calculándose sus valores medios y desviaciones estándar. Al incrementar la carga inorgánica la desviación estándar de la medida aumenta, es decir, son menos reproducibles. Estas membranas se vuelven más frágiles aumentando la probabilidad de existencia de defectos.

Una vez confirmado que la membrana es selectiva (fabricada libre de defectos) se comprobó su estabilidad durante 2-3 días para alguna de ellas no obteniéndose pérdidas de sus propiedades selectivas con el tiempo.

Tabla 4.4. Permeabilidad y selectividad de membranas preparadas con los porcentajes de carga nominales 0, 4, 8, 12, 16 y 32 % de MSSs en PSF para la separación equimolar H₂/CH₄ a 35 °C y ΔP=2 bar.

Número exp.	Espesor membrana (μm) ^b	Porcentaje en peso		Permeabilidad H ₂ (Barrer)	Permeabilidad CH ₄ (Barrer)	Selectividad H ₂ /CH ₄
		MSS preparada	TGA ^c			
1	35	0 %	0,7 %	11,8	0,20	59,0
2	65	0 %	0 %	12,0	0,20	58,8
2 ^a	65	0 %	0 %	11,6	0,20	59,0
3	79	4 %	4,5 %	21,3	0,31	68,8
4	60	4 %	4,4 %	21,5	0,31	69,4
5	96	4 %	5,5 %	20,6	0,31	66,3
5 ^a	96	4 %	5,5 %	19,9	0,31	64,9
6	100	8 %	9,6 %	26,6	0,34	77,6
7	75	8 %	8,1 %	27,5	0,34	81,0
8	71	8 %	10,6 %	26,4	0,34	78,4
8 ^a	71	8 %	10,6 %	25,6	0,32	80,0
9	90	12 %	12,8%	33,0	0,50	66,5
10	94	12 %	13,0%	29,7	0,49	60,6
10 ^a	94	12 %	13,0%	27,3	0,46	59,8
11	165	16 %	16,3%	45,6	0,84	54,4
12	72	16 %	16,8%	49,0	0,90	54,5
12 ^a	72	16 %	16,8%	48,9	0,86	56,9
13	154	32 %	31,9%	109,8	3,05	36,0
13 ^a	154	32 %	31,9%	105,3	3,36	31,3

^a Valores de permeabilidad y selectividad obtenidos de las mismas membranas 6-12 meses después del test inicial.

^b Espesor de la membrana medido mediante el empleo de micrómetro digital.

^c Comprobación del porcentaje en peso de material inorgánico que queda al someter a las muestras de membrana a 850 °C durante 20 min con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

Para los diferentes polímeros y materiales nanoestructurados se mostrarán posteriormente, en sus respectivas tablas, únicamente los valores medios de las

permeabilidades y selectividades con sus desviaciones estándar entre paréntesis, cuando corresponda, e indicando junto al nombre de la muestra (también entre paréntesis) el número de membranas tomadas para obtener esos valores medios. El conjunto de membranas de la Tabla 4.4 se resume de esta forma en la Tabla 4.5, tal y como se presentará para el resto de materiales. Los valores de cada membrana se han obtenido una vez estabilizado el sistema.

Tabla 4.5. Permeabilidad y selectividad de la separación H₂/CH₄ a 35 °C para las membranas preparadas con PSF.

Muestra	MSS% en peso	Permeabilidad (Barrer)		Selectividad H ₂ /CH ₄
		H ₂	CH ₄	
M1_PSF (2)	0	11,8 (± 0,2)	0,20 (± 0,01)	58,9 (± 0,1)
M2_PSF (3)	4	20,8 (± 0,7)	0,31 (± 0,01)	67,4 (± 2,1)
M3_PSF (3)	8	26,5 (± 0,8)	0,34 (± 0,01)	79,2 (± 1,4)
M4_PSF (2)	12	30,0 (± 2,9)	0,48 (± 0,02)	62,4 (± 3,7)
M5_PSF (2)	16	47,9 (± 1,9)	0,87 (± 0,07)	55,7 (± 3,3)
M6_PSF (1)	32	108 (± 4,1)	3,2 (± 1,10)	33,6 (± 6,4)

Como se advierte en las Tabla 4.5, las permeabilidades de H₂ y CH₄ pasan de 11,8 y 0,20 Barrer, para la muestra de PSF pura (M1_PSF), a 108 y 3,2 Barrer para el caso del 32 % en peso MSS-PSF MMM (M6_PSF). Este aumento de la permeabilidad también significa que la penetración de las cadenas poliméricas podría no afectar por completo al interior de las esferas, a pesar de que la apertura de los poros de las MSSs se redujo progresivamente hasta la desaparición de adsorción de N₂ de los poros de 2,7 nm (véase la Figura 4.5). Hay que considerar también la alteración del empaquetamiento y los enlaces de las cadenas poliméricas debido a la presencia del relleno de sílice [116], probablemente dando lugar a un incremento de volumen libre del polímero. A diferencia de la permeabilidad, que sigue aumentando con el incremento de carga, la selectividad H₂/CH₄ alcanza un valor máximo de 79,2 (siendo la del polímero puro de 58,9) al 8 % en peso de MSSs (muestra M3_PSF). Porcentajes de carga inferiores al 8 % en peso de MSSs no alteraron de forma significativa las propiedades de transporte de la MMM beneficiándose del

incremento de rigidez de la matriz polimérica (de acuerdo con las observaciones previas de T_g y módulo de Young) y la selectividad Knudsen esperada a través de la sílice mesoporosa, que favorece la difusión de H_2 sobre la de CH_4 . Se ha observado también un aumento de la permeabilidad y de la selectividad en MMMs de pequeño espesor con partículas de sílice no porosa como carga de relleno [116]. Sin embargo, con cargas elevadas de MSSs, los canales de bypass podrían conectar los huecos existentes alrededor de las partículas de sílice como se observó previamente en imágenes de SEM de MMMs del 32 % en peso de MSSs (ver Figuras 4.3f y 4.4), llevando a la mitad el factor de separación cuando se compara con el polímero puro. De hecho, según se muestra en la Tabla 4.4 y 4.5 (con los valores medios), con contenidos de relleno superiores o iguales al 16 % en peso de MSSs la selectividad H_2/CH_4 es algo menor a la obtenida por la membrana pura de PSF. Los resultados de la membrana polimérica pura son consistentes con los alcanzados en la bibliografía: permeabilidad de $H_2 = 11,8$ barrer y selectividad $H_2/CH_4 = 53,6$ a 35 °C y 4,4 bar de gradiente de presión total [317]. En el próximo capítulo (Tabla 5.2) se mostrará una comparación más exhaustiva de los resultados experimentales obtenidos en los Capítulos 4 y 5, junto con los de diferentes fuentes bibliográficas para otras membranas similares.

La Tabla 4.6 muestra los resultados de permeabilidad y selectividad correspondientes a la misma mezcla de gases pero en MMMs de PI, con cargas de: 0, 4, 8 y 16% en peso de MSSs, en la que se pueden extraer conclusiones parejas.

Tabla 4.6. Separación de la mezcla H_2/CH_4 a 35 °C con MMMS preparadas con PI.

Muestra	MSS % en peso	Permeabilidad (Barrer)		Selectividad H_2/CH_4
		H_2	CH_4	
M1_PI (2)	0	30,4 ($\pm 0,5$)	0,23 ($\pm 0,01$)	132 (± 1)
M2_PI (2)	4	39,3 ($\pm 1,0$)	0,27 ($\pm 0,06$)	144 (± 3)
M3_PI (3)	8	46,9 ($\pm 0,6$)	0,29 ($\pm 0,02$)	164 (± 2)
M4_PI (2)	16	64,4 ($\pm 0,5$)	0,52 ($\pm 0,07$)	124 (± 1)

Resulta más interesante cuando se comparan los resultados de las MMMs con ambos polímeros: PSF y PI. En la Figura 4.17 se representa de forma conjunta las permeabilidades y selectividades en función de la carga.

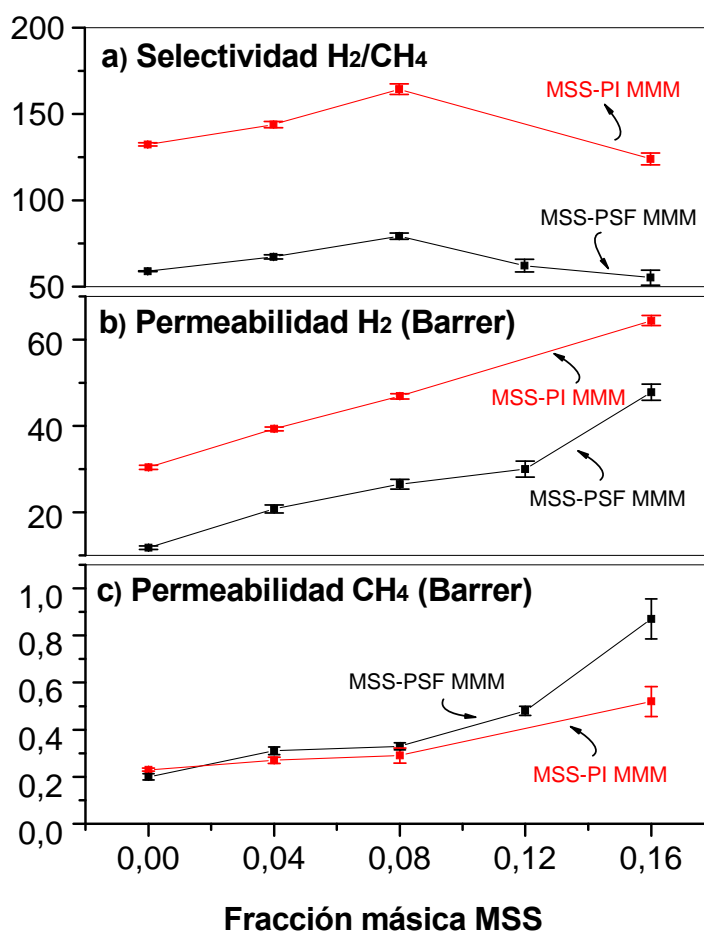


Figura 4.17. Resultados de separación de gases para MSS-PSF/PI MMMs en el intervalo de 0 a 16 % en peso para la mezcla equimolar H₂/CH₄ medida a 35°C y $\Delta P = 2$ bar. Las barras de error corresponden a las desviaciones estándar.

En ambos polímeros las permeabilidades de H₂ y CH₄ aumentan con el relleno inorgánico alcanzando un máximo en selectividad al 8 % en peso. Para esta carga, las membranas híbridas de PI alcanzan una permeabilidad de H₂ y de CH₄ de 46,9 y 0,29 Barrer, respectivamente, con una selectividad de 164, frente a los valores de 26,5; 0,34 y 79,2, respectivamente para 8 % en peso MSS-PSF MMM. Atendiendo a las membranas de polímero puro de PI, es preciso mencionar que los

valores experimentales están también en buen acuerdo con los reportados en bibliografía [280, 318, 319]: intervalo de 17,5-27,2 Barrer para permeabilidad de H_2 , 0,19-0,21 Barrer para permeabilidad de CH_4 , y selectividades H_2/CH_4 entre 83,3 y 129.

SEPARACIÓN DE LA MEZCLA CO_2/N_2

Para las MMMs con ambos tipos de polímeros también se han obtenido las permeabilidades y selectividades de la mezcla equimolar CO_2/N_2 a 35 °C (Figura 4.18). Al igual que para la mezcla H_2/CH_4 , las permeabilidades y selectividades CO_2/N_2 son más altas en las membranas poliméricas puras de PI que para PSF, y las permeabilidades de las MMMs aumentaron con la carga inorgánica alcanzando una selectividad máxima CO_2/N_2 con el 8% en peso de relleno. La diferencia más notable entre ambas mezclas es que el aumento de la selectividad con la adición de carga es mayor con la mezcla CO_2/N_2 que con H_2/CH_4 . Por ejemplo, de la membrana polimérica pura de PI a la MMM del 8% en peso MSS-PI, la selectividad pasa de 26,6 a 40,3, mientras que para la mezcla H_2/CH_4 lo hace de 132 a 164.

Al igual que el H_2 difunde más rápido que el CH_4 debido a su menor diámetro cinético (0,29 frente a 0,38 nm), el CO_2 (0,33 nm) también difunde con mayor velocidad que el N_2 (0,36 nm). Por otra parte, el coeficiente de solubilidad en la PSF es mayor para el CO_2 que para el N_2 (2,1-4,0 vs. 0,15 cm^3 (STP)/($cm^3 \cdot atm$)) [317, 320] y, además, la capacidad de adsorción de CO_2 es mucho mayor que la del N_2 para una muestra similar de MCM-41 (es decir, 16,3 frente a 1,9 cm^3 (STP)/g a 20 °C) [321]. Por tanto, debe tenerse en cuenta que en materiales porosos, en este caso con sílices ordenadas mesoporosas (OMS) con la estructura de poro uniforme y alta densidad de grupos silanol, la adsorción (en particular la del CO_2) puede jugar un papel importante. Por ejemplo, se han encontrado selectividades CO_2/N_2 para MCM-41 de 8,6 - 22,2 [322] siendo superiores a las selectividades basadas en la difusión Knudsen. Además, podría considerarse que el cambio estructural producido en el polímero por el relleno inorgánico mejoraría la solubilidad de CO_2 del polímero.

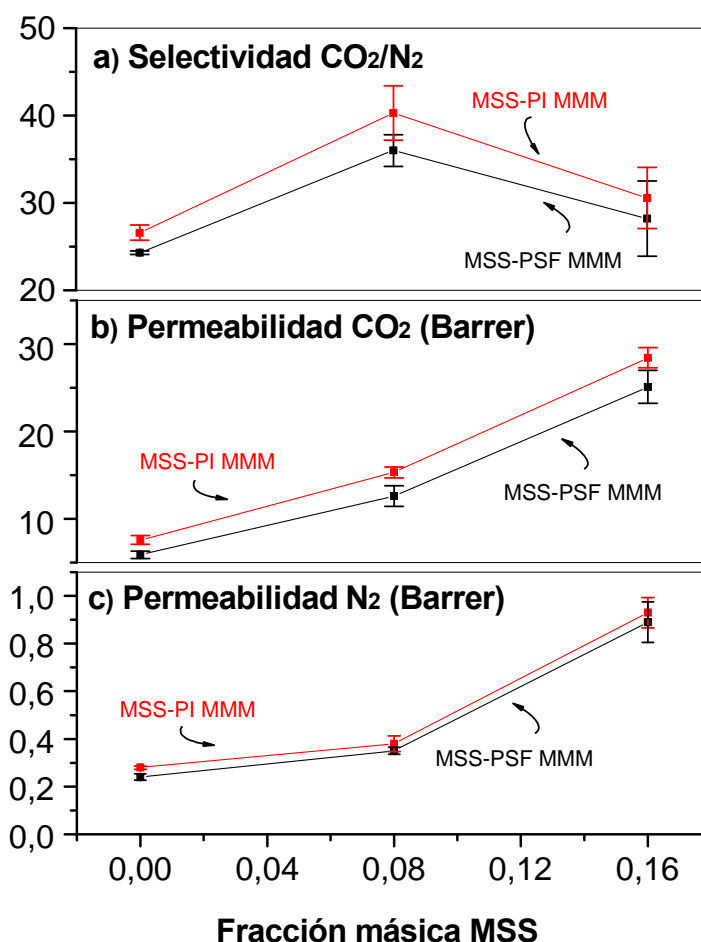


Figura 4.18. Resultados de separación de gases para MSS-PSF/PI MMMs en el intervalo de 0 a 16% en peso para la mezcla equimolar CO₂/N₂ medida a 35°C y $\Delta P = 2$ bar. Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

OBSERVACIONES GENERALES

Desde el punto de vista teórico, a pesar de la buena adherencia a la matriz polimérica, los materiales mesoporosos ordenados ofrecerían algunas limitaciones en el desarrollo de la separación de gases, ya que el transporte a través de membranas inorgánicas mesoporosas sigue habitualmente el modelo de difusión Knudsen, donde la permeabilidad es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del peso molecular del gas penetrante. Sin embargo, en términos de interacción esta estrategia ha demostrado ser eficaz. Cuando partículas de esferas de sílice mesoporosa calcinadas están embebidas en la matriz de PSF o PI no solo se obtienen similares selectividades

a las membranas poliméricas puras [9] sino que son superiores. Este es un resultado de la difusividad selectiva producida por la penetración de las cadenas de polímero en la superficie interna del material síliceo calcinado [126]. Así, los grandes poros de este material podrían bloquearse fácilmente por las cadenas poliméricas dejando los poros interiores inaccesibles [18]. Aunque las permeabilidades aumentan cuando se incrementa la carga de sílice en función del gas contemplado, las selectividades de las membranas híbridas podrían ser mucho mayores que las selectividades ideales previstas con el modelo Knudsen. De esta manera las interacciones entre la matriz polimérica densa y los tamices moleculares en la membrana llevan a la formación de canales selectivos, los cuales ofrecen un importante potencial para los procesos de separación de gases [9, 15].

El aumento de la permeabilidad y la selectividad con la carga podría explicarse teniendo en cuenta la combinación de dos factores [14]: (1) los cambios inducidos por el relleno inorgánico en la estructura polimérica, y (2) diferencia de permeabilidad entre el relleno inorgánico y el polímero.

El primer factor se ha explicado en la bibliografía como la disrupción del empaquetamiento de las cadenas de polímero en presencia de las partículas de sílice [116, 143] y/o cambios inducidos por el relleno de sílice en la interfase orgánica/inorgánica [323]. Esto podría estar relacionado con las modificaciones estructurales observadas en la PSF y la PI por calorimetría diferencial, análisis termogravimétricos y XRD, y evidenciado por las imágenes de microscopía. Además, debido a la interacción del polímero con la sílice por los enlaces creados en la superficie rica en grupos OH y a la penetración de las cadenas de polímero en el interior de la mesoporosidad de las esferas de sílice, el transporte de cada molécula de gas podría verse influenciado atendiendo a su tamaño molecular y a la adsorción producida en el material de membrana. En este sentido, los poros parcialmente bloqueados del material inorgánico por las cadenas de polímero podrían ofrecer una accesibilidad restringida. Por tanto, el incremento de rigidez de la matriz polimérica podría ser responsable de la mejora de selectividad como se ha reportado previamente [116, 323]. Este mismo efecto fue observado en membranas de sílice coloidal con 6FDA-IPDA, con incrementos del 66% en la selectividad O_2/N_2 (de 5,6

a 9,3) debido a la presencia de partículas de sílice [324]. El mismo comportamiento se observó para otros polímeros tales como 6FDA-MDA, 6FDA 6FpDA, 6FDA 6FmDA, PC y TMHFPSF, proporcionando mejores propiedades de transporte de gas en las películas de polímero en su proximidad con las partículas de sílice [116]. En ese estudio, tanto el aumento de la selectividad O_2/N_2 como el de la permeabilidad de O_2 en la membrana lograron sobrepasar el denominado límite superior de Robeson. Las mayores selectividades se atribuyeron al aumento de rigidez de la matriz polimérica y mejoras en la energía de difusión causada por la adsorción de polímero en la superficie de la sílice, mientras que el aumento de la permeabilidad fue probablemente debido a la interrupción del empaquetamiento de las cadenas poliméricas junto con la estructura mesoporosa del relleno. Teniendo como premisa ese trabajo, los resultados obtenidos aquí sugieren la formación de una tercera fase de polímero alrededor de la sílice mesoporosa, lo que podría denominarse como “corona selectiva”, que haría aumentar la permeabilidad de los gases más rápidos en mayor proporción que la de los más lentos o voluminosos. Finalmente, la pérdida de selectividad a elevadas cargas de MSSs (12-16 % en peso) podría deberse a la generación de pequeños huecos no selectivos existentes entre las partículas de sílice, según se ha relacionado en la Figura 4.4 para el caso de MMMs de PSF con altas cargas.

Atendiendo al segundo factor, el transporte puede ocurrir a través de los mesoporos de las MSSs, que por lo general es de tipo de Knudsen, ya que las MSSs tienen mayor permeabilidad que la fase polimérica. Para apoyar este razonamiento, se han buscado en bibliografía algunos valores de permeabilidad de las membranas de sílice mesoporosa del tipo M41S [325-327]. Por ejemplo, un valor medio de permeabilidad de hidrógeno sería 20000 Barrer, muy superiores al de la PSF pura. Las propiedades de transporte de gases en las membranas mixtas se pueden predecir a partir de modelos teóricos como el modelo de Maxwell (buen ajuste para cargas inorgánicas menores del 20 % en volumen) o el modelo de Lewis Nielsen (no presenta limitaciones de porcentaje de carga inorgánica) según las ecuaciones presentadas en Capítulo 2 (Ec. 2.10 y Ec. 2.11-12, respectivamente). Estos modelos requieren la expresión del porcentaje de carga en volumen en lugar de peso, por lo que para su cálculo fue necesaria la obtención de la densidad de las esferas de sílice

mesoporosas y la densidad del polímero. La densidad “bulk” (ρ_{bulk}) (densidad de esqueleto) de las esferas de sílice calculada en una investigación previa mediante un densímetro (*Accupyc 1330 Pycnometer*). Este equipo mide el cambio de un gas desplazado en un volumen calibrado, siendo el He el gas de presión utilizado. La $\rho_{\text{bulk}} = 2,47 \text{ g/cm}^3$, por lo que tomando una base de cálculo de 100 g, el volumen “bulk” es de $40,4 \text{ cm}^3$. Por otro lado, el volumen de poro se midió mediante análisis de adsorción de N_2 , alcanzando un valor de $96,2 \text{ cm}^3$. Por tanto, la densidad aparente de las esferas de sílice se ha calculado de $(100/136,6) = 0,73 \text{ g/cm}^3$. La densidad aparente de los polímeros se obtiene de sus especificaciones comerciales y es tanto para PSF Udel® como para la PI Matrimid® de $1,24 \text{ g/cm}^3$.

La Figura 4.19 presenta la predicción de los modelos teóricos (cálculos realizados a partir de H_2) con los experimentales para el mismo gas en MMMs preparadas con los dos polímeros. Se observa que ambos modelos predicen claramente un aumento de la permeabilidad al incorporar porcentajes crecientes de carga inorgánica a la fase polimérica. A su vez, se comparan los modelos teóricos de Maxwell y Lewis-Nielsen con los valores experimentales, siendo estos últimos bastante más elevados, sobre todo para el caso de las membranas con PSF. Como ya se ha sugerido en el primer factor, considerando esta “corona selectiva” se podría correlacionar de forma más precisa los resultados teóricos con los experimentales. En este sentido nos encontraríamos en un escenario donde se obtendría la combinación de (ver Figura 2.11 y 2.12 de morfología no ideal en MMMs): mejoras en permeabilidad (que podría asemejarse al CASO 2 de hueco interfacial debido a la mesoporosidad del material) con aumentos en selectividad (CASOS 3-4, relacionados con la rigidez de las cadenas poliméricas en la corona superficial del relleno mesoporoso).

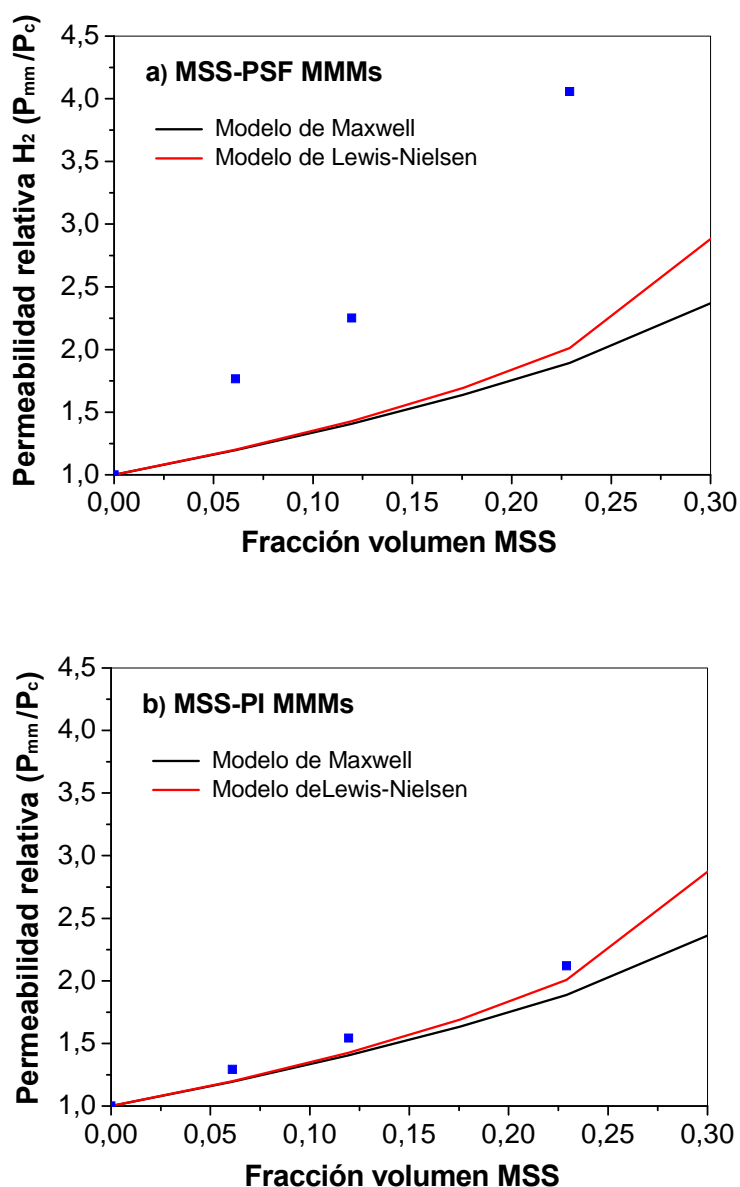


Figura 4.19. Predicción de permeabilidades relativas (P_{mm}/P_c) (Modelos de Maxwell y Lewis-Nielsen en la sección 2.3.4) en comparación con las permeabilidades relativas experimentales frente al porcentaje de MSSs (fracción en volumen) de las mezclas de gases binarias H_2/CH_4 y CO_2/N_2 para MSS-PSF MMMs: a) MSS-PSF MMMs, y b) MSS-PI MMMs.

4.3.2.2. Influencia de la presión y la temperatura

La Figura 4.20 ilustra el efecto de la temperatura (35, 60 y 90 °C) y la fuerza impulsora total ($\Delta P = 2$ y 3 bar) para MMMs del 0, 4, 8, y 16 % en peso de MSSs en

matrices de PSF y PI representando la selectividad H_2/CH_4 frente a los valores de permeabilidad de H_2 . Se puede observar que las permeabilidades de H_2 (y de CH_4 no mostradas en el gráfico) siguen comportamientos típicos de difusión activada. El aumento de la temperatura da lugar a mayores permeabilidades, siendo este efecto más pronunciado para las MMMs de MSS-PSF que para las de MSS-PI. Al aumentar la temperatura de operación de 35 a 90 °C, la permeabilidad de H_2 varió un 265 % para MMMs del 8% MSS-PSF y un 150 % para las del 8% MSS-PI, respectivamente. En relación a la permeabilidad de CH_4 la mejora fue casi de 590 % y 400 % para las membranas antes mencionadas, por lo que las selectividades se redujeron hasta la mitad. En todas las temperaturas estudiadas al aumentar la carga aumenta la permeabilidad y la selectividad existiendo un máximo de ésta última al 8 % en peso como se ha explicado anteriormente.

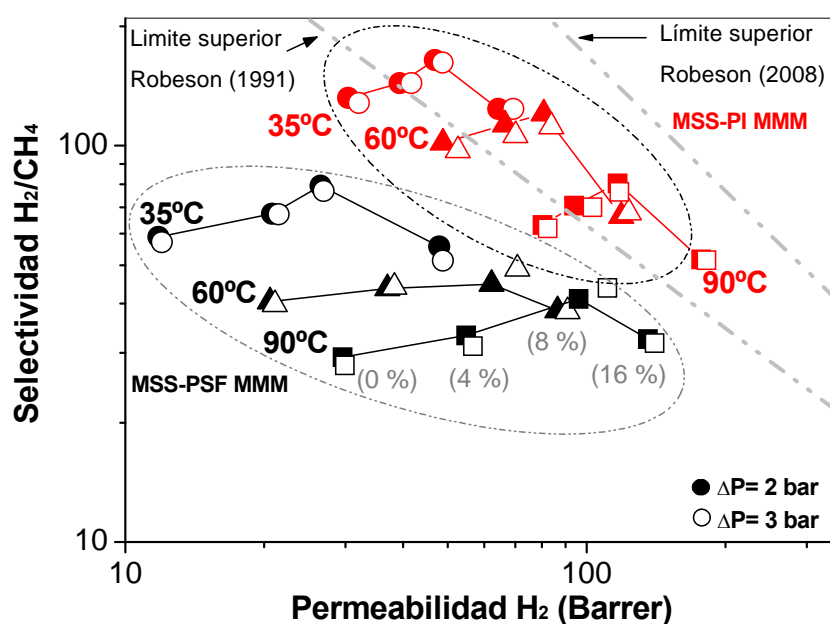


Figura 4.20. Resultados de permeación de gases para la mezcla H_2/CH_4 a diferentes gradientes de presión total ($\Delta P = 2$ bar (símbolos cerrados) y 3 bar (símbolos abiertos)) y temperaturas (35 °C (círculos), 60 °C (triángulos) y 90 °C (cuadrados)) con el límite superior de Robeson para MMMs de MSS-PSF y MSS-PI (0, 4, 8 y 16 % en peso).

La Figura 4.20 presenta la relación típica de Arrhenius (a mayor temperatura, mayor permeabilidad). Cabe recordar que la permeabilidad de la membrana (P) es el producto del coeficiente de difusión (D) y la solubilidad (S). La solubilidad disminuye por lo general con la temperatura, pero los coeficientes de difusión aumentan. Se observa un incremento de la permeabilidad con el aumento de la temperatura para todas las membranas y gases. Las temperaturas más elevadas mejoran el flujo de gas debido a la mayor flexibilidad de las cadenas poliméricas y, por lo tanto, la difusividad de los gases penetrantes se incrementa. Por el contrario, un aumento de la temperatura exhibe una disminución en el factor de separación ya que el incremento de temperatura también aumenta el volumen libre de la membrana. En conjunto, el transporte de ambos gases se ve mejorado. Estas tendencias con la temperatura indicaron que la solubilidad tiene una pequeña influencia en el proceso. Las permeabilidades de H_2 y CH_4 no cambiaron con la presión de alimentación ya que la adsorción no es tan relevante en el transporte de gas como la difusión (o el rango de presiones parciales entre el permeado y el retenido, aproximadamente de 2-3 bar, no es suficiente para obtener cambios significativos). Estas permeabilidades presentan una desviación estándar inferior al 5% cuando la presión de alimentación va aproximadamente desde 3 hasta 4 bar (teniendo en cuenta que la presión de permeado es la atmosférica).

Con la carga de relleno óptimo para la mezcla H_2/CH_4 (MMM del 8% MSS-PSF) se logra sobrepasar el límite superior de Robeson creado en 1991 al aumentar la temperatura hasta 90 °C, mientras que los resultados para 8% MSS-PI MMMs se acercan al límite superior de Robeson de 2008 para 60 y 90 °C (Figura 4.20).

El efecto de la temperatura (35, 60 y 90 °C) en la selectividad CO_2/N_2 y permeabilidad de CO_2 para MMMs del 0, 8, y 16 % de MSS en peso en matriz de PI se muestra en la Figura 4.21. Cabe señalar que la presión de trabajo está muy lejos de la presión de plastificación (12 bar para PI medido a 22 °C y 34 bar para PSF medido a 23 °C [67]). Las tendencias de los parámetros permeoselectivos con la temperatura son similares a los observados para la mezcla H_2/CH_4 pudiéndose aplicar los mismos razonamientos. Las relaciones entre la permeabilidad y selectividad para la mezcla CO_2/N_2 en la Figura 4.21 se encuentran por debajo del límite superior Robeson

(2008) para todo el intervalo de temperaturas. Superar el límite de Robeson y alcanzar la región atractiva desde el punto de vista comercial es un reto. Para el cálculo de este límite fueron utilizados polímeros con numerosas modificaciones y funcionalizaciones atendiendo a las diferentes referencias bibliográficas. Por tanto, el punto de partida de los polímeros puros condicionan de forma muy significativa los resultados a alcanzar óptimos cuanto se incrementa la carga de relleno inorgánico en la matriz polimérica.

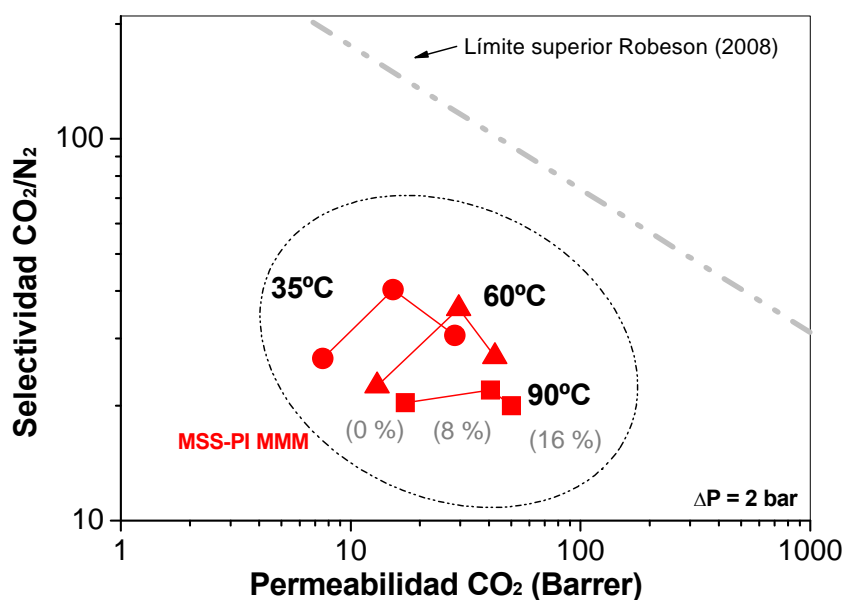


Figura 4.21. Resultados de la mezcla CO₂/N₂ con una fuerza impulsora determinada ($\Delta P=175\text{kPa}$) y diferentes temperaturas (35° C (círculos), 60° C (triángulos) y 90° C (cuadrados)) junto con el límite superior de Robeson para MMMs de MSSs calcinada (0, 8 y 16% en peso) en PI.

Para explorar la dependencia de la temperatura en los valores de permeabilidad de H₂, CH₄, CO₂ y N₂ se utilizó la ecuación de Arrhenius. Esta ecuación correlaciona la permeabilidad/flujo y la temperatura. Por lo tanto, la energía de activación aparente de la permeabilidad (E_p) se puede determinar mediante el uso de la siguiente expresión:

$$P = P_0 \exp^{(-E_p / RT)} \quad \text{Ec. 4.1}$$

donde P es la permeabilidad del gas, P_0 es el factor pre-exponencial (independiente de la temperatura y con las mismas unidades que la permeabilidad, Barrer), R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. Es preciso notar que la Ec. 4.1 es válida en un rango de temperaturas que no implique transiciones térmicas en el polímero. La Tabla 4.7 muestra las energías aparentes de activación de las membranas con diferentes cargas para los gases H_2 , CH_4 , CO_2 y N_2 . El comportamiento de E_p de los gases suele estar gobernado por dos factores principales: tamaño molecular y la interacción con el polímero (solubilidad) [79]. Los gases que presentan bajos valores de E_p , tales como H_2 y CO_2 , muestran una alta permeabilidad. Sin embargo, los mayores valores de E_p se encontraron para N_2 y CH_4 , los dos gases menos permeables. Por otra parte, la dependencia de permeoselectividad con la temperatura se ha observado mayor para pares de gases con mayor diferencia en energías de activación [328]. Por último, la energía de activación estimada para los cuatro gases estudiados es mayor para las MMMs que para el polímero puro. Este incremento en la energía de activación de la permeabilidad podría también ser debido en las MMMs a la rigidificación de las cadenas poliméricas [116].

Tabla 4.7. Energías de activación aparentes de H_2 , CH_4 , CO_2 y N_2 para 0-16 % en peso de MSS-PI MMMs y MSS-PSF MMMs.

Muestra	E_p (kJ/mol)	H_2	CH_4	CO_2	N_2
0% MSS-PI MMM		12,3	23,7	12,7	17,4
4% MSS-PI MMM		12,7	24,2	-	-
8% MSS-PI MMM		13,9	24,2	15,0	22,9
16% MSS-PI MMM		13,5	24,4	13,5	31,3
0% MSS-PSF MMM		14,0	24,7	-	-
4% MSS-PSF MMM		14,8	25,6	-	-
8% MSS-PSF MMM		19,8	29,7	-	-
16% MSS-PSF MMM		15,9	24,0	-	-

- no calculadas en este trabajo.

4.4. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE MSSs Y POLIIMIDA 6FDA-DAM

4.4.1. Caracterización de las membranas

El polímero sintetizado en este trabajo, el denominado 6FDA-DAM (cuyo procedimiento de síntesis se ha especificado en el apartado 3.2.2), es una de las poliimidas aromáticas y fluoradas más prometedoras como membrana para la separación de gas debido a sus excelentes propiedades térmicas, físicas y de transporte. Recientemente, se ha visto gran interés en las poliimidas fluoradas debido a sus propiedades atractivas en la separación de gases y solubilidades en disolventes comunes [284-286]. Estos polímeros suelen poseer grupos conectores voluminosos que interrumpen el movimiento de las cadenas afectando a su empaquetamiento, lo cual conduce a una alta fracción de volumen libre y a elevadas permeabilidades, como ocurre con la poliimida 6FDA-DAM. Tanaka y cols. [329] estimaron una fracción de volumen libre (FFV) de este polímero, es decir, el espacio disponible entre las cadenas poliméricas, de 0,182, por encima de la de otros polímeros típicos, como por ejemplo la polisulfona, con una FFV de 0,147 [330]-0,156 [319]. Este alto volumen permitiría una elevada permeabilidad de moléculas en comparación con otros polímeros. Además de mejorar la FFV, y por tanto la permeabilidad, los grupos fluorados ($-\text{CF}_3$) simultáneamente reducen la movilidad de las cadenas y ofrecen, a su vez, incrementos en selectividad [331].

Como ya se ha mencionado en otras ocasiones, la adhesión entre las fases es lo que más afecta en la formación de MMMs libres de defectos para alcanzar separaciones de gases eficientes, lo que implica la necesidad de controlar la interfase a escala nanométrica entre el tamiz inorgánico y el polímero. Las membranas mixtas de la Figura 4.22 tanto por SEM como por TEM no presentan un contacto tan íntimo como las preparadas en los subapartados anteriores con PSF y PI. Vu [332] encontró un buen contacto polímero-tamiz molecular en membranas mixtas de tamices moleculares de carbono (CMS) y Matrimid[®] a partir de imágenes de SEM. Cuando utilizaron los mismos procedimientos y técnicas para polímeros basados en el dianhídrido 6FDA, observaron un contacto tamiz inorgánico-polímero más pobre,

que resultó en peores selectividades. Los autores concluyeron que los CMS pueden establecer una excelente adhesión o afinidad para ciertos polímeros en algunos casos, mientras exhiben un pobre contacto o peor afinidad en otros, tal y como ocurre para las esferas de sílice mesoporosas ordenadas con PSF y PI al compararlo con el obtenido con el polímero 6FDA-DAM.

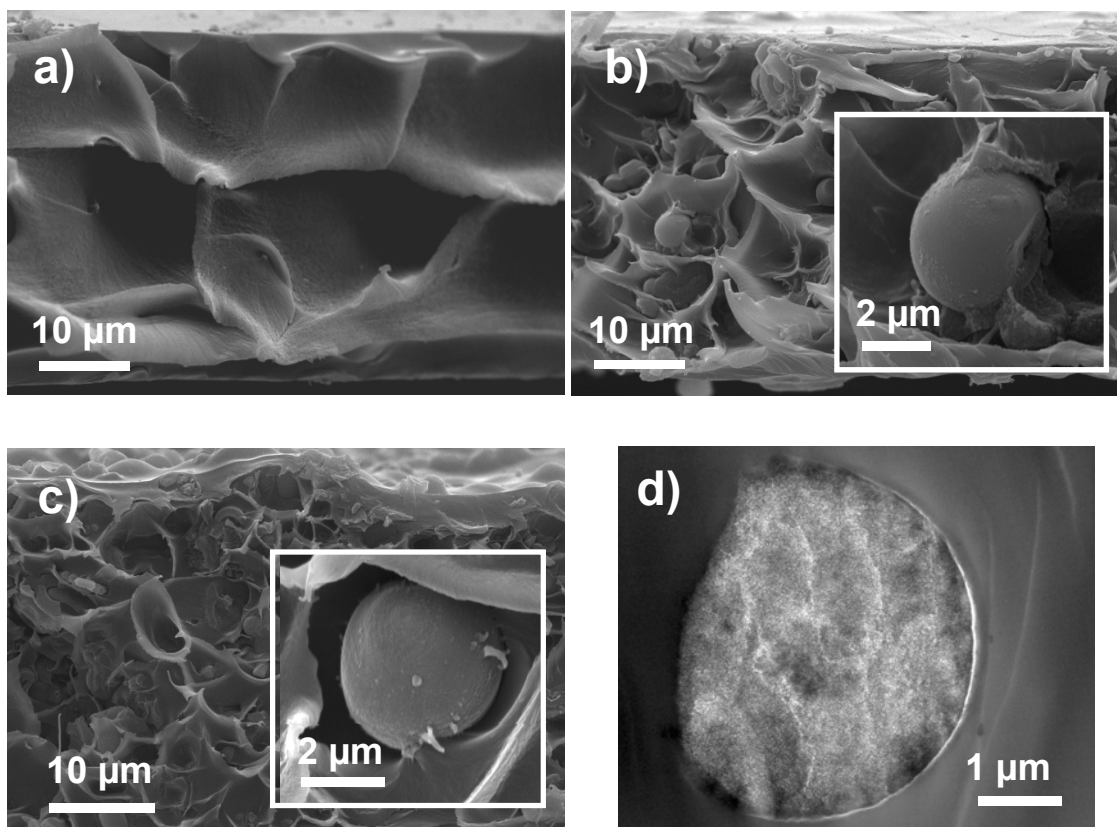


Figura 4.22. Imágenes de microscopía electrónica de la sección transversal de diferentes membranas: a) SEM de polímero puro 6FDA-DAM, b) SEM de 6% en peso de MSS-6FDA-DAM con ampliación, c) SEM 12% en peso de MSS con ampliación y d) TEM que muestra el contacto de una esfera individual con el polímero.

Como posibles características críticas Vu [332] sugirió el efecto de la temperatura de transición vítrea T_g , la cual proporciona una medida de la flexibilidad de las cadenas poliméricas, ya que cadenas más flexibles y móviles podrían favorecer una mejor conformidad en la superficie inorgánica. La excelente adherencia polímero-tamiz observada con polímeros elastómeros y polímeros vítreos de baja T_g (por ejemplo, membranas mixtas de zeolita con acetato de polivinilo [11]) parece

apoyar esta hipótesis. Por otra parte, Mahajan [61], trabajando también con membranas mixtas de polímero y zeolita, sugirieron que la flexibilidad durante la formación de la película puede ayudar a la adherencia polímero-zeolita debido a la relajación de las cadenas poliméricas en la superficie del tamiz durante la evaporación del disolvente. Estos autores demostraron cierto éxito realizando el casting a temperaturas elevadas (es decir, por encima de la T_g de la matriz polimérica) y empleando plastificantes para reducir la T_g de la matriz polimérica. Sin embargo, este razonamiento no parece ser completamente definitivo para todas las matrices poliméricas examinadas en este trabajo. Se observa una buena adhesión del material inorgánico-polímero para membranas mixtas de MSS con PSF Udel® y con PI Matrimid® cuyas T_g de polímero puro son 188,5 [333] y 316 °C [153], respectivamente. Sin embargo, parece observarse un contacto más pobre con las poliimidas basadas en el dianhídrido diftálico 6FDA (que poseen T_g desde 298 °C para 6FDA-mPD (diamina mPD: 1,3-fenilendiamina) hasta 420 °C para 6FDA-pTeMPD (diamina pTeMPD, también denominada 4MPD: 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilendiamina) [287]. Tanaka y cols. reportaron que con la sustitución metílica en el anillo fenilo en una diamina se incrementa el volumen libre de las poliimidas, además de obtener una mayor T_g . La poliimida estudiada aquí, 6FDA-DAM (con la diamina DAM, también denominada mTrMPD: 2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamina) tiene una T_g de 372 °C [69] -377 °C [287], 60 °C superior a la de la Matrimid®. En este capítulo también se va a utilizar una poliimida sintetizada *Universidad de Düsseldorf*, la copoliimida 6FDA-4MPD:DABA (4:1), también con dianhídrido 6FDA pero con dos tipos de diamina en proporción 80/20%: 4MPD (que poseía la mayor T_g) y DABA (ácido diaminobenzoico), debido a la importancia de sus grupos carboxilo en la interacción de las fases en la MMM. Con este copolímero únicamente se realizarán medidas de separación de gases en MMMs para obtener una breve comparación de los parámetros permeoselectivos de los diferentes polímeros (apartado 4.4.4). Atendiendo a las T_g de los polímeros, aunque al utilizar polímeros con bajas T_g sería, sin duda, una consideración importante y tendería a favorecer el buen contacto del polímero con la matriz inorgánica, deberían de darse otros factores.

La química del polímero y la presencia o ausencia de diferentes grupos funcionales en él podrían ser otras posibles razones del contacto polímero-material nanoestructurado poroso resultado de sus interacciones. Sería de gran valor caracterizar y cuantificar estas interacciones polímero-tamiz a nivel molecular e identificar las características estructurales que proporcionen interacciones favorables o desfavorables. Para ello, por ejemplo, sería necesario conocer las energías de enlace entre la superficie del material inorgánico y el polímero *in situ*. Un posible enfoque podría darse mediante microscopía de fuerza atómica para medir energías de superficie de sustratos poliméricos utilizando una sonda de punta de vidrio [332]. Si esta sonda tuviera algún efecto sobre el material inorgánico, la información sobre las energías superficiales de las matrices poliméricas candidatas o compuestos con diferentes grupos funcionales podría guiar la selección de los materiales poliméricos de membrana con favorables interacciones con las partículas inorgánicas deseadas.

Atendiendo a esta técnica de caracterización Lee y cols. [334] reportaron una fuerte dependencia de la fuerza de adsorción con la basicidad de Lewis en la energía superficial del polímero en relación a las fuerzas de Van der Waals para las películas de zeolita tipo MFI, silicalita-1, con distintas poliimidas. En su estudio, midieron mayores fuerzas de adsorción para la PI Matrimid® ($4,4 \cdot 10^3$ nN) seguida de los polímeros basados en el dianhídrido 6FDA. Entre ellos, el polímero que contenía la diamina DABA, 6FDA-DAM:DABA (3:2), ofrecía una fuerza de adsorción algo mayor que el que no poseía ese grupo, 6FDA-DAM, resultando valores de $4,0 \cdot 10^3$ y $3,9 \cdot 10^3$ nN, respectivamente. Esta mayor fuerza de adsorción está relacionada con la mayor basicidad de Lewis, proporcionada principalmente por los grupos carbonilo del grupo DABA.

En cuanto a los resultados experimentales se refiere, para adquirir una mejor comprensión del efecto de los diferentes polímeros se ha realizado la medida del radio medio de partícula de una suspensión muy diluida de polímero (0,3% de polímero en disolvente) en diferentes disolventes en DLS (Dynamic Light Scattering). Esto permitiría obtener una mejor asociación de la diferencia de tamaño de las cadenas poliméricas de los tres polímeros y estudiar con mayor profundidad el efecto del tamaño de las cadenas poliméricas que se sitúan en las membranas mixtas

rodeando al material inorgánico. Hay que darse cuenta que estos resultados no son los radios cinéticos de cadenas individuales de polímeros sino de una agrupación de cadenas aglomeradas. En la Tabla 4.8 se observa que los radios hidrodinámicos de las suspensiones poliméricas obtenidos con PSF y PI son similares mientras que los valores del polímero sintetizado 6FDA-DAM son del orden de tres veces mayor. Teniendo en cuenta que el diámetro de cadena polimérica de PSF [138] y PI [153] es del orden de 1 nm, el de 6FDA-DAM podría ser algo superior implicando la dificultad de penetración de las cadenas de 6FDA-DAM en el interior de la mesoporosidad de las MSSs. En este sentido cabría esperar un menor efecto de la corona selectiva y se propone un tratamiento químico superficial denominado “tratamiento de Grignard” a las MSSs que mejoraría la interacción interfacial con este polímero de cadenas de mayor tamaño. Los resultados de este tratamiento químico se presentan en el Capítulo 5.2.

Tabla 4.8. Radio hidrodinámico de los tres polímeros empleados en este trabajo diluidos en los disolventes: cloroformo, n-metil-2-pirrolidona (NMP) y tetrahidrofurano (THF).

Polímero	Disolvente	radio (nm)
PSF Udel®	cloroformo	7,7
	NMP	7,8
PI Matrimid®	cloroformo	9,1
	NMP	9,5
6FDA-DAM	cloroformo	25
	THF	32
	NMP	-

Las curvas termogravimétricas en aire del 0, 6 y 12% en peso de MSS se muestran en la Figura 4.23. En general, se producen pérdidas de peso aparentes en torno a 450-700 °C correspondientes a procesos de pirolisis y degradación completa del polímero, lo que permite verificar el porcentaje en peso nominal de relleno inorgánico presente en el correspondiente contenido residual de MMM, es decir, 0, 3; 6,2 y 11,7 % en peso de MSSs. Se aprecia, al igual que en el resto de análisis de TGA con los polímeros anteriores, que al aumentar la carga inorgánica la membrana mixta adquiere una mayor estabilidad térmica, siendo éste el comportamiento esperado cuando se preparan membranas de material orgánico-inorgánico [303-305].

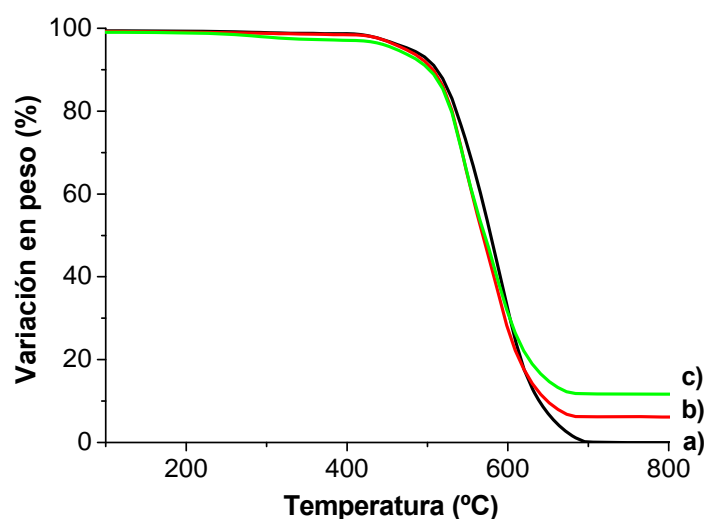


Figura 4.23. Variación en peso frente a temperatura para membranas mixtas de: a) polímero 6FDA-DAM puro, b) 6 % en peso MSS-6FDA-DAM y c) 12 % en peso MSS-6FDA-DAM.

La Figura 4.24 muestra los espectros de infrarrojos de las MSS, membranas poliméricas de 6FDA-DAM, y MMMs con el 6 y 12 % en peso en el intervalo de número de onda de $1850\text{--}700\text{ cm}^{-1}$. Los espectros muestran los picos característicos tanto de la sílice como de los enlaces de las cadenas poliméricas de la poliimida más importantes, desagregados por números de onda previamente en la Tabla 4.3. En la figura se puede apreciar un pequeño desplazamiento de 1206 a 1209 cm^{-1} relacionado con el enlace Si-O-C. También se distingue un ligero desplazamiento de 1721 a 1724 cm^{-1} , número de onda asociado al estiramiento asimétrico del enlace C=O. A su vez, en torno a 1019 cm^{-1} se observa un pequeño desplazamiento originado por el estiramiento vibracional del enlace C-C. No se aprecian desplazamientos significativos relativos a los enlaces específicos de las poliimidaz (vibraciones de estiramiento axial y transversal C-N-C).

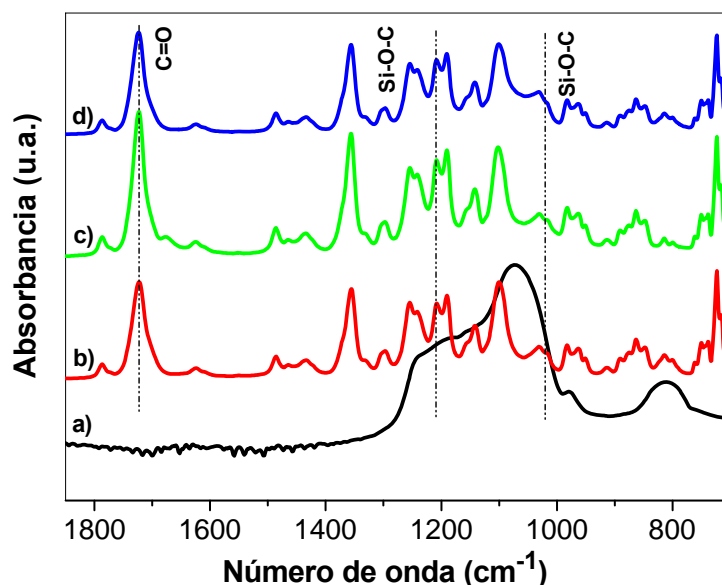


Figura 4.24. Espectro FTIR de: a) MSS; b) membrana de 6FDA-DAM; c) 6 % en peso MSS-6FDA-DAM, y d) 12 % en peso MSS-6FDA-DAM.

4.4.2. Estudio de las membranas de 6FDA-DAM

4.4.2.1. Temperatura óptima de activación del polímero

La elección de la temperatura de activación de cada membrana polimérica está en compromiso con dos factores: (1) la disminución de la fracción de volumen libre, que afecta principalmente a la permeabilidad, y (2) plastificación del polímero, que afecta primordialmente a la selectividad del material de membrana.

Al aumentar la temperatura de activación de la membrana se disminuye el efecto de empaquetamiento llevando a menores volúmenes libres y permeabilidades [335]. Por otro lado, al aumentar la temperatura de activación se reduce susceptiblemente el efecto de la plastificación, es decir, la membrana se plastificaría a presiones mayores. Este es un efecto deseado puesto que el material resiste más a la plastificación, la cual actuaría aumentando el volumen libre y disminuyendo la selectividad de la membrana [69]. Duthie y cols. [335] lograron un cambio en el inicio de plastificación de CO₂ para en el polímero 6FDA-TMPDA de una presión

parcial de 15 a 22 bar después de la activación de la membrana a 250 °C durante 24 h, en comparación con el secado estándar (80 °C durante 15 horas y posteriormente 48 horas en vacío a 150 °C). También observaron una disminución en la fracción de volumen libre (FFV). Por su parte, Wind [336] observó un aumento de la presión plastificación de CO₂ similar de 10 a 24 bar al utilizar un tratamiento térmico y un entrecruzamiento covalente al polímero 6FDA-DAM: DABA (unidades de repetición del copolímero 2:1). Por lo tanto, existe un compromiso entre permeabilidad, y la temperatura óptima de activación del polímero que se debe de elegir atendiendo a los mejores resultados globales o a las necesidades de separación que se requieran.

En el caso de los apartados anteriores: MMMs de PSF Udel[®] (apartado 4.2) y MMMs de PI Matrimid[®] (apartado 4.3) únicamente se utilizó una temperatura de tratamiento térmico a vacío atendiendo a los resultados de termogravimetría cuyos ensayos verifican la completa eliminación del disolvente y a la literatura. La activación de las membranas se realizó a 120 °C durante 24 horas para las que contenían PSF y a 150 °C durante el mismo tiempo para las preparadas con PI. Sin embargo, para las membranas poliméricas de 6FDA-DAM se realizó un estudio para encontrar la temperatura óptima de activación. Al poseer este polímero mayor T_g (372 °C [69]) los valores de temperatura de activación elegidos fueron más altos: 180 °C y 270 °C. En la Tabla 4.9 se puede observar que al activar la membrana a menor temperatura las permeabilidades de O₂, N₂ y CO₂ son superiores con pérdidas ligeras en las selectividades O₂/N₂ y CO₂/N₂. Las permeabilidades prácticamente se duplican con el tratamiento de 180° C al compararse con el de 270 °C, mientras que las selectividades disminuyen alrededor del 3-10%. Por ello, se decidió tomar la temperatura de 180 °C como la óptima para la activación de las membranas de 6FDA-DAM (durante 24 horas a lo que se añade 1 h de calentamiento y otra de enfriamiento, según se ha realizado con los otros polímeros estudiados en este trabajo).

Tabla 4.9. Valores de permeabilidad de O₂, N₂ y CO₂ y selectividades ideales O₂/N₂ y CO₂/N₂ medidas en membranas de 6FDA-DAM puro, medido con el equipo de “time lag”.

Gas	T activación	180 °C	270 °C
P N ₂		39,1	20,2
P O ₂		131	74,3
P CO ₂		653	348
S O ₂ /N ₂		3,3	3,6
S CO ₂ /N ₂		16,7	17,2

4.4.2.2. Parámetros de adsorción de gases del polímero

Como se ha explicado previamente en el capítulo de Introducción, la adsorción en polímeros se describe por el modelo denominado “modo dual” (Ec.2.8), que comprende las regiones de la ley de Henry (con el coeficiente k_D) y de Langmuir (con sus parámetros: b , la constante de afinidad, y C'_H , la constante de saturación del hueco).

Las Figuras 4.25 y 4.26 muestran, en función de la presión respectivamente, las capacidades de adsorción y la solubilidad de los gases O₂, N₂, CH₄ y CO₂ para el polímero 6FDA-DAM. Notar que las solubilidades de la Figura 4.26 derivan de las concentraciones de adsorción de la Figura 4.25, donde se observa que a las mayores presiones (150 cmHg), correspondiente a 2 bar, la solubilidad de CO₂ comienza a estabilizarse mientras que la de los otros gases comienza mucho antes. La Tabla 4.10 muestra los parámetros de adsorción obtenidos incluyendo datos bibliográficos de los mismos gases en membranas de PSF [337] y de PI [118]. Notar que las unidades de presión empleadas aquí para comparación con la literatura son cmHg. En ella se observan diferencias en los parámetros del “modo dual”. La constante de Henry k_D está relacionada con el movimiento de las cadenas del polímero que afecta a la capacidad del gas a asociarse con las cadenas, C'_H con el volumen de los microhuecos y b con el potencial de adsorción.

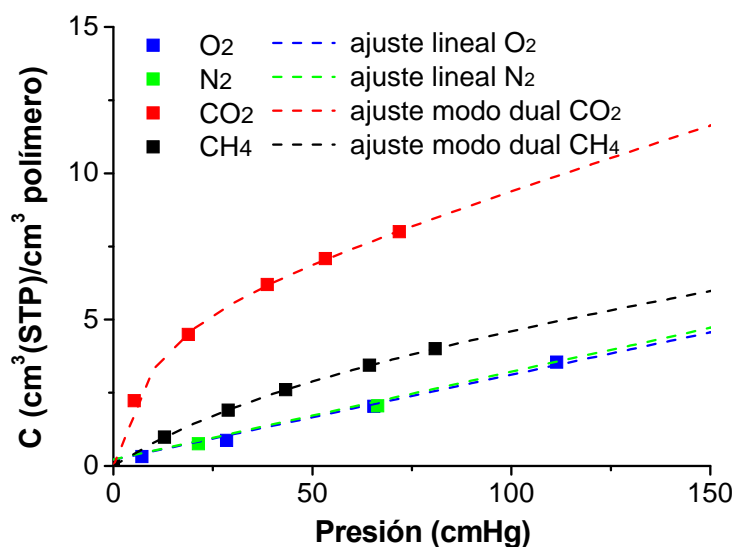


Figura 4.25. Concentraciones de gas adsorbido en el polímero 6FDA-DAM en función de la presión aplicada. O_2 y N_2 presentan un ajuste lineal, mientras que CH_4 y CO_2 presentan adsorción de tipo modo dual con contribuciones tanto de la ley de Henry como del modelo de Langmuir.

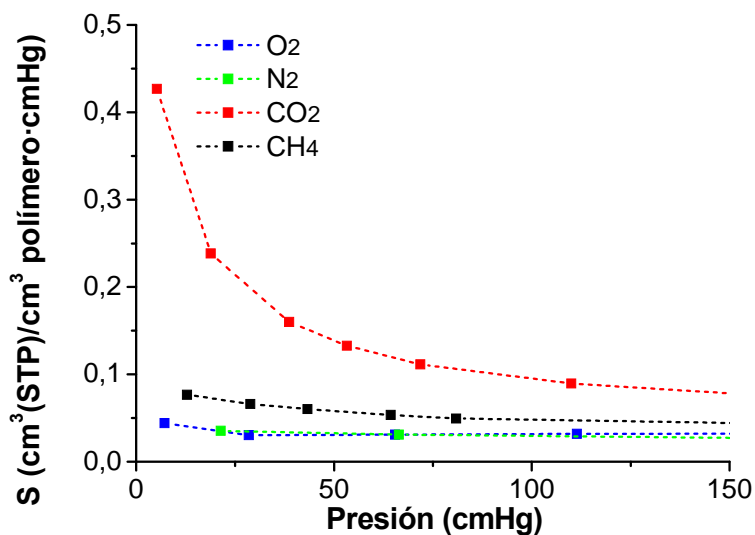


Figura 4.26. Solubilidades de O_2 , N_2 , CH_4 y CO_2 en función de la presión para el polímero 6FDA-DAM.

Merkel y cols. [338] demostraron que los gases penetrantes con altas temperaturas críticas (T_c) y más condensables son más solubles en polímeros. En este sentido el orden de adsorción debería ser:

$$[T_c(\text{H}_2) = 33,3 \text{ K}] < [T_c(\text{N}_2) = 126,1 \text{ K}] < [T_c(\text{O}_2) = 154,0 \text{ K}] \\ < [T_c(\text{CH}_4) = 190,4 \text{ K}] < [T_c(\text{CO}_2) = 304,1 \text{ K}]$$

Tabla 4.10. Parámetros de adsorción para diferentes gases en 6FDA-DAM, PSF y PI.

Polímero	6FDA-DAM		PSF	PI	
Gases	CO ₂ ^a	CH ₄ ^a	CO ₂ ^b	CO ₂ ^c	CH ₄ ^c
Parámetros ajuste					
k_D (cm³(STP)/cm³·cmHg)	0,042	0,020	0,005	0,019	0,003
b (cmHg⁻¹)	0,103	0,016	0,005	0,009	0,002
C'_H(cm³(STP)/cm³)	5,70	4,26	16,2	35,0	17,7

^a Medido en este trabajo.

^b Scholes y cols., 2010 [337].

^c Chung y cols., 2003 [118].

4.4.2.3. Presión de plastificación del polímero

La medida de las permeabilidades de los diferentes gases en función de la presión de O₂, N₂, CO₂ y CH₄ se muestran en la Figura 4.27 para el polímero sintetizado 6FDA-DAM activado a 180 °C. Las medidas se realizaron inicialmente a bajas pero suficientes presiones para obtener la saturación de los sitios de Langmuir, que correspondió con la disminución inicial de permeabilidad al aumentar la presión (entre 10 y 20 bar). La parte mínima de esta región se puede observar a un valor aproximado de 20 bar, siguiendo el comportamiento típico de plastificación de CO₂ que se mostró en la Figura 2.8 del Capítulo 2. Para calcular la presión de plastificación de forma más precisa hubiera sido necesario tomar más puntos en torno a ese valor de 20 bar. La presión de plastificación para CO₂ obtenida del material concuerda con los resultados experimentales obtenidos por Damle [297] (en este caso tomados a 50 °C en comparación con los 35 °C de las medidas realizadas en este trabajo). A partir de esta presión, los valores de permeabilidad siguen creciendo. Robeson [6] reportó la plastificación de varios materiales poliméricos a partir de 5

atmósferas. Bos y cols. [67] obtuvieron plastificación de la PSF (medido a 23 °C) a 34 bar y de Matrimid® (medido a 22 °C) a 12 bar y (medido a 35 °C) a 15 bar. En el Capítulo 6 (apartado 6.2.2) se mostrará la gráfica de permeabilidad de CO₂ en función de la presión para la PSF obteniendo su presión de plastificación medida a -10 °C. Es preciso mencionar que los experimentos de separación de gases que se han realizado en este trabajo se han hecho con una fuerza impulsora (diferencia de presión parcial) mucho menor, de alrededor de 2 bar. De hecho, en el laboratorio se suelen utilizar presiones relativas bajas para obtener una primera aproximación a los resultados de permeación. Sin embargo, puede tener una importancia relevante conocer estas presiones máximas a las cuales el material se plastifica para posibles requerimientos de separaciones de gases a nivel industrial.

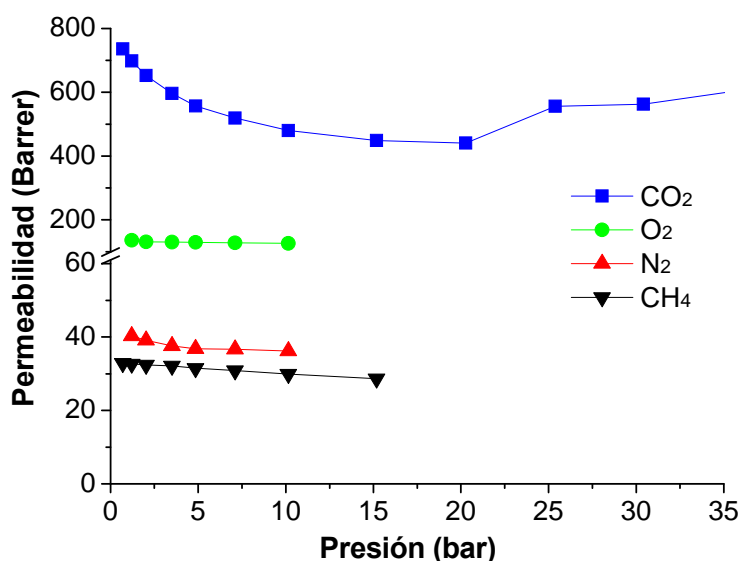


Figura 4.27. Permeabilidades en función de la presión en membranas poliméricas de 6FDA-DAM activadas a 180 °C durante 24 h para O₂, N₂, CO₂ y CH₄ medidas a 35 °C en el sistema de “time lag” (descrito en la sección 3.4.1.2).

4.4.3. Permeaciones individuales y selectividades ideales

En primer lugar se muestran los resultados de permeabilidades individuales junto con las selectividades ideales calculadas de las membranas mixtas fabricadas y

medidas en *Georgia Institute of Technology* por “time lag” (sección 3.4.1.2) para diferentes gases: O₂, N₂, CO₂ y CH₄. En la Tabla 4.11 se observa un incremento de la permeabilidad al aumentar la carga inorgánica en la matriz polimérica de 6FDA-DAM con porcentajes en peso del 6 y 12 %, siendo esta última la que ofrece mayor selectividad para todos los gases estudiados. Cabe mencionar en este punto que los porcentajes de carga estudiados con MMMs de 6FDA-DAM son del 6 y del 12 % en peso, valores próximos a la carga óptima para las MMMs preparadas en PSF y PI (apartados 4.2 y 4.3 respectivamente).

Tabla 4.11. Permeabilidades individuales de O₂, N₂, CO₂ y CH₄ y selectividades ideales de las membranas mixtas de 6FDA-DAM a 35 °C y ΔP ~ 2 bar por el método de “time lag”.

Membranas (% en peso)	P CO ₂ (Barrer)	P N ₂ (Barrer)	P CH ₄ (Barrer)	P O ₂ (Barrer)	Sel. CO ₂ /N ₂	Sel. CO ₂ /CH ₄	Sel. O ₂ /N ₂
6FDA-DAM	653	39,1	32.4	131	16,7	20,1	3,3
6 % MSS-6FDA-DAM MMM	843	48,6	40.5	165	17,2	20,8	3,4
12 % MSS-6FDA-DAM MMM	1080	56,0	50.2	216	19,3	21,5	3,9

Se advierte que el incremento de carga proporciona un gran aumento de permeabilidad (llegando incluso hasta casi duplicar el valor para algunos casos con respecto al polímero puro) frente a un ligero incremento en selectividad. En este punto habría que tener en cuenta que las membranas de 6FDA-DAM se han realizado con el Método II (sección 3.3). Los espesores de las mismas son menores (35 μm, realizando el casting en Dr. Blade, por lo que se pudo controlar y reducir el espesor con más precisión). En este sistema se obtienen membranas de mayores dimensiones por lo que se ha preparado una membrana para cada porcentaje de la que se han recortado y medido al menos 2-3 círculos por lo que los valores que se presentan corresponden a las medias de esas membranas recortadas. Además, debido a que estos polímeros son mucho más permeables se redujeron las áreas activas de las membranas (círculos entre 1,3 y 1,8 cm²).

Para esas mismas membranas se midieron permeabilidades en el sistema experimental, utilizando microcromatografía de gases y gas de barrido, técnica utilizada con el resto de membranas poliméricas y mixtas de esta tesis doctoral pero que en este caso se utiliza para un gas puro. Comparando los valores de permeabilidades y selectividades de la Tabla 4.11 con los de la Tabla 4.12 se advierte que ambas técnicas muestran tendencias similares y valores de permeabilidad individual y selectividad ideal próximos que se desvían un promedio del 4 % para ambos. Este ensayo interlaboratorio corrobora la consistencia entre ambos métodos.

Tabla 4.12. Resultados de membranas mixtas de 6FDA-DAM para H₂, O₂, N₂, CO₂ y CH₄ a 35 °C y ΔP ~ 2 bar por métodos cromatográficos en la Universidad de Zaragoza (descrito en la sección 3.4.1.1): a) permeabilidades individuales y b) selectividades ideales.

a)	Membranas	P H ₂ (Barrer)	P CO ₂ (Barrer)	P N ₂ (Barrer)	P CH ₄ (Barrer)	P O ₂ (Barrer)
	Pura 6FDA-DAM	473	595	38,5	30,1	127
	6 % MSS-6FDA-DAM MMM	676	835	49,9	34,1	189
	12 % MSS-6FDA-DAM MMM	970	1244	62,3	48,9	256
b)	Membranas	Selectividad H ₂ /CH ₄	Selectividad CO ₂ /N ₂	Selectividad CO ₂ /CH ₄	Selectividad O ₂ /N ₂	
	Pura 6FDA-DAM	15,7	15,5	19,8	3,3	
	6 % MSS-6FDA-DAM MMM	19,8	16,7	24,5	3,8	
	12% MSS-6FDA-DAM MMM	19,8	20,0	25,4	4,1	

4.4.4. Separación de mezclas de gases

Una vez medidas las permeabilidades individuales (Tabla 4.12) se procedió a medir la separación de las mezclas binarias de gases equimolares (Tabla 4.13) observándose resultados análogos de mejora de permeabilidad y selectividad con aumento de la carga inorgánica. Por tanto, los argumentos expuestos para las MMMs de PSF y PI de aumento de permeabilidad y selectividad (apartado 4.3.2) serían aquí válidos.

Tabla 4.13. Resultados de membranas puras de 6FDA-DAM, del 6 y 12% en peso MSS-6FDA-DAM para las mezclas binarias equimolares (sistema experimental descrito en la sección 3.4.1.1): a) H₂/CH₄. b) CO₂/N₂. c) CO₂/CH₄ y d) O₂/N₂.

a)	Membranas (% en peso)	P H₂ (Barrer)	P CH₄ (Barrer)	Selectividad H₂/CH₄
	Pura 6FDA-DAM	480	29,1	16,5
	6 % MSS-6FDA-DAM MMM	686	34,2	20,0
	12 % MSS-6FDA-DAM MMM	918	42,4	21,7
b)	Membranas (% en peso)	P CO₂ (Barrer)	P N₂ (Barrer)	Selectividad CO₂/N₂
	Pura 6FDA-DAM	604	36,5	16,5
	6 % MSS-6FDA-DAM MMM	860	45,6	18,8
	12 % MSS-6FDA-DAM MMM	1386	58,4	23,7
c)	Membranas (% en peso)	P CO₂ (Barrer)	P CH₄ (Barrer)	Selectividad CO₂/CH₄
	Pura 6FDA-DAM	681	31,9	21,4
	6 % MSS-6FDA-DAM MMM	949	36,7	25,8
	12 % MSS-6FDA-DAM MMM	1466	49,3	29,7
d)	Membranas (% en peso)	P O₂ (Barrer)	P N₂ (Barrer)	Selectividad O₂/N₂
	Pura 6FDA-DAM	126	37,7	3,3
	6 % MSS-6FDA-DAM MMM	188	49,1	3,8
	12 % MSS-6FDA-DAM MMM	257	60,5	4,3

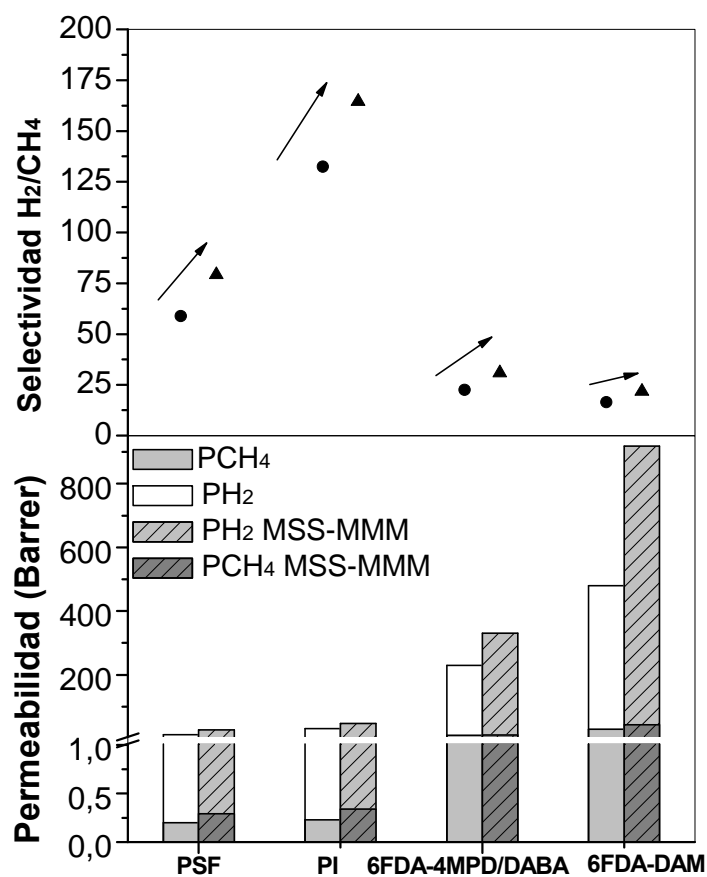
De estas tablas se podría deducir si en las mezclas de gases estudiadas las propiedades de separación afectan de forma competitiva al estar los dos gases en contacto. En casi todos los casos se obtienen valores ligeramente mayores de permeabilidad cuando se evalúan mezclas, siendo este efecto aún algo más pronunciado para las mezclas que contienen dióxido de carbono. Este resultado podría ser debido a un efecto de adsorción preferencial que implicaría mayores selectividades de las mezclas CO₂/N₂ y CO₂/CH₄ en las membranas con porcentaje de carga óptimo (12 % en peso de MSSs). En estas MMMs las selectividades de CO₂/N₂ aumentan de 20,0 a 23,7 al analizar los gases de forma individual y en forma

de mezcla. Para la otra separación que contiene dióxido de carbono, CO_2/CH_4 , también se observan incrementos de selectividad de 25,6 a 29,7, respectivamente. Sin embargo, las selectividades de H_2/CH_4 son muy similares obtenidas a partir de permeabilidades individuales y de mezclas: 19,8 frente a 21,7. Lo mismo sucede para O_2/N_2 : 4,1 a 4,3.

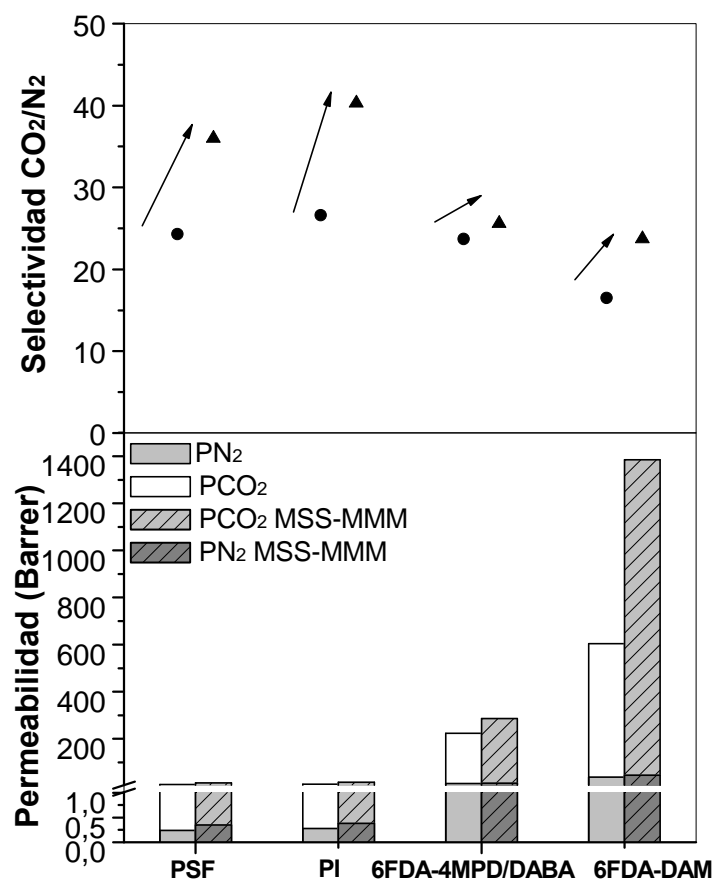
4.4.5. Comparación de MMMs basadas en 6FDA-DAM con las de PSF y PI

La Figura 4.28 presenta una comparación de las membranas puras de 6FDA-DAM y mixtas del 12 % en peso de MSS en 6FDA-DAM con los resultados de MMMs de los apartados anteriores con la carga que maximizaba el factor de separación, el 8 % en peso de MSS, para el caso de PSF y PI. Además, se muestran igualmente los resultados de membranas con otro polímero basado en el dianhídrido 6FDA, la poliimida 6FDA-4MPD:6FDA-DABA (proporción 4:1, correspondiente a un 20 % de DABA). Este polímero, sintetizado en la *Universidad de Düsseldorf*, se utilizó para relacionar los parámetros permeoselectivos con el resto de polímeros atendiendo a los grupos funcionales de los monómeros empleados en su síntesis, adicionados en proporciones estequiométricas adecuadas. Mientras el grupo DAM presenta alta fracción de volumen libre con cadenas muy flexibles proporcionando elevados valores de permeabilidad, el copolímero 6FDA-4MPD:DABA tiene unas cadenas poliméricas menos flexibles. Al incorporar la diamina DABA se alcanzan menores permeabilidades. El grupo carboxilo de la diamina forma enlaces por puente de hidrógeno con los grupos carboxilo de otras cadenas poliméricas produciendo un entrecruzamiento que vuelve la estructura más rígida. Además, estos grupos carboxilo del polímero (componente básico) están expuestos la interacción con los grupos silanoles superficiales del material inorgánico (componente ácido) [339].

a)



b)



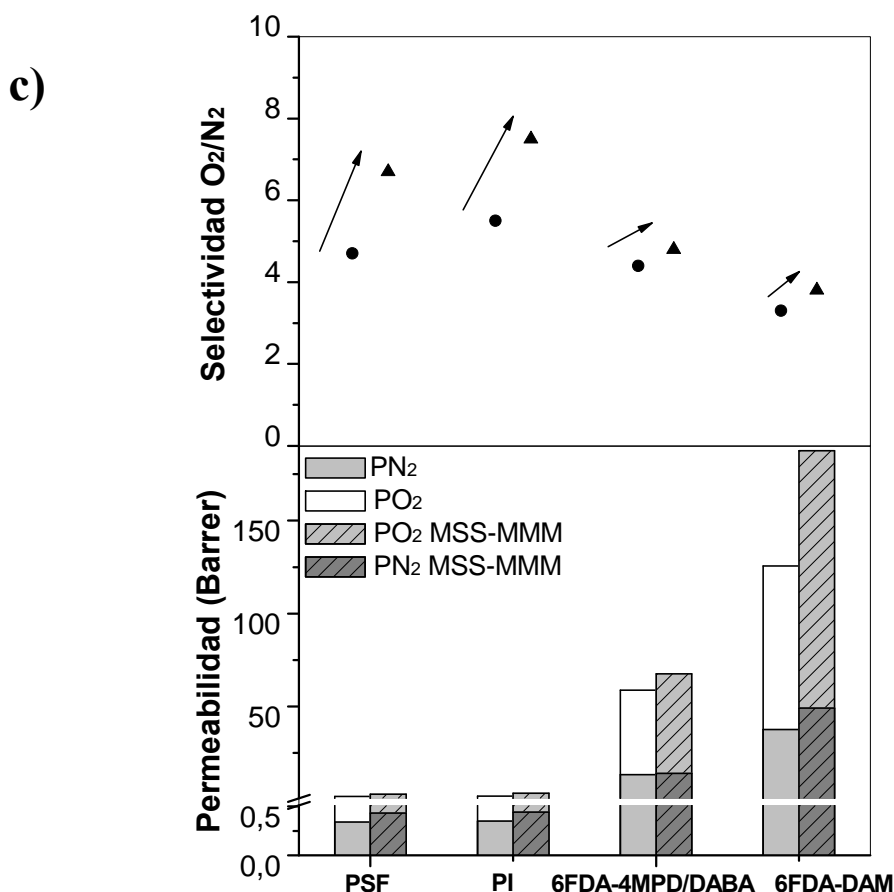


Figura 4.28. Permeabilidades y selectividades de las mezclas de gases equimolares de los diferentes polímeros estudiados en este trabajo (PSF Udel[®], PI Matrimid[®], 6FDA-4MPD/DABA y 6FDA-DAM) y MMMs preparadas con los porcentajes en peso: 8%MSS-PSF, 8%MSS-PI, 8%MSS-6FDA-4MPD/DABA (3:2) y 12%MSS-6FDA-DAM medidas a 35 °C y $\Delta P \sim 2$ atm para: a) H₂/CH₄, b) CO₂/N₂, y c) O₂/N₂.

Al compararse estos resultados con los obtenidos previamente empleando los polímeros comerciales PSF y PI se advierten diferencias significativas. Los polímeros sintetizados basados en el dianhídrido 6FDA presentan altas permeabilidades frente a ligeras mejoras en selectividad. Sin embargo, los polímeros comerciales ofrecen importantes mejoras en la eficiencia separativa en relación a los menores incrementos de permeabilidad. En este sentido es preciso analizar el objetivo final de cada separación de gases atendiendo a las necesidades industriales específicas, bien sea más importante alcanzar una mayor producción de los gases o la exhaustividad en la purificación de uno de ellos.

4.5. CONCLUSIONES

En este capítulo, atendiendo a los resultados de MMMs con MSSs y los distintos polímeros, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Se pueden preparar de forma eficiente MMMs del material mesoporoso ordenado (MSSs) disperso de forma homogénea y en porcentajes adecuados en diferentes matrices poliméricas, las comerciales PSF Udel[®] y PI Matrimid[®] y las sintetizadas 6FDA-DAM y 6FDA-4MPD:DABA (4:1).
- Se da por probada la reproducibilidad del método de preparación de membranas en su aplicación para la separación de gases de mezclas de interés industrial H₂/CH₄, CO₂/N₂ y O₂/N₂ y CO₂/CH₄.
- La buena dispersión de las partículas de sílice y sin apreciable aglomeración se atribuye tanto a su forma esférica (la cual minimiza el contacto entre las partículas de sílice) como a su tamaño homogéneo en el rango de 2-4 μm (diámetro proporcionan una relación superficie externa/volumen inferior al utilizado en otras investigaciones).
- A pesar de que algunas propiedades o características aumentan continuamente (la T_g y el módulo de Young) o evolucionan monótonamente (aparición de las imágenes de SEM y TEM, y análisis de TGA, ATR-FTIR y XPS) con el incremento de carga inorgánica, se alcanza un máximo de selectividad del 8-12 % en peso de MSSs. Porcentajes menores no alteran de forma característica las propiedades de transporte de las MMMs y se benefician del incremento de rigidez de la matriz polimérica y de la selectividad Knudsen esperada en la sílice mesoporosa. Por el contrario, cargas superiores crean canales de bypass conectando los huecos existentes entre las partículas de sílice.
- Mediante los espectros de FTIR, se observa alguna interacción vía enlace de hidrógeno entre los grupos funcionales de los polímeros con los silanoles presentes en la elevada superficie interna de las esferas de sílice mesoporosa.

- Teniendo en cuenta el tamaño de poro del relleno inorgánico y el diámetro de las cadenas poliméricas (dimensión del orden de 1 nm para la PSF y PI), se considera la formación de una verdadera membrana compuesta, donde las cadenas poliméricas penetran en la mesoporosidad de las esferas de sílice (lo que sugerían, a su vez, los análisis de TEM y BET). Se postula la formación de una corona selectiva.
- Se ha corroborado la precisión y eficiencia de dos procedimientos de análisis en la separación de gases en dos laboratorios: método de “time lag” (tiempo de retraso) para la obtención de permeabilidades individuales y selectividades ideales y método cromatográfico para obtener las selectividades reales de las diferentes mezclas de gases equimolares: H_2/CH_4 , CO_2/N_2 , CO_2/CH_4 y O_2/N_2 . Las mezclas que contienen dióxido de carbono, probablemente debido al efecto de la adsorción competitiva se ven favorecidas en lo que a selectividad se refiere, en la separación de mezclas (método cromatográfico).
- Si bien las medidas de separación de gases se llevan a cabo a 35 °C y 2 atm de fuerza impulsora para comparar con el resto de resultados bibliográficos, un análisis más exhaustivo para algunas MMMs con los polímeros comerciales PSF y PI a diferentes temperaturas (35, 60 y 90 °C) y presiones (2-3 bar) produjo mejoras en las propiedades permeoselectivas aproximando los resultados al límite superior de Robeson de 2008.
- Se analizó el polímero sintetizado 6FDA-DAM obteniendo sus parámetros característicos de adsorción para CO_2 , O_2 , N_2 y CH_4 (una vez optimizada su temperatura de activación a 180 °C) y las permeabilidades en función de la presión alcanzando, a su vez, la presión de plastificación de CO_2 entorno a 20 bar.
- Atendiendo a los resultados de permeación, las membranas mixtas preparadas con 6FDA-DAM ofrecen elevadas permeabilidades mientras que las membranas mixtas fabricadas con PSF y PI presentan excelentes selectividades. Dependiendo del contexto industrial de aplicación de la separación, primando producción o selectividad, se utilizarían las membranas

mixtas con carga de material nanoestructurado poroso y polímero más adecuadas para cubrir las necesidades de separación y purificación de gases.

Capítulo 5. MEMBRANAS HÍBRIDAS CON ESFERAS DE SÍLICE MODIFICADAS: FUNCIONALIZACIÓN Y ZEOLITIZACIÓN

5.1. COMPARACIÓN DE MÉTODOS DE ACTIVACIÓN DE LAS MSSs

- 5.1.1. Obtención y caracterización de MSSs mediante extracción química
- 5.1.2. Caracterización de membranas y resultados de separación de gases

5.2. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL Y FUNCIONALIZACIÓN DE LAS MSSs

- 5.2.1. Obtención y caracterización de MSSs con tratamiento de Grignard (Mg-MSSs)
- 5.2.2. Caracterización de membranas y resultados de separación de gases

5.3. FORMACIÓN DE ESFERAS HUECAS DE ZEOLITA PARTIENDO DE LAS MSSs

- 5.3.1. Obtención y caracterización de silicalita-1 en esferas huecas de zeolita (HZSs) y cristales (SICs)
- 5.3.2. Caracterización de las membranas
- 5.3.3. Resultados de separación de gases

5.4. CONCLUSIONES

En el capítulo anterior se ha mostrado que las partículas esféricas de sílice mesoporosa ordenada tipo MCM-41 con una distribución estrecha de tamaño de partícula (en el intervalo de 2-4 μm de diámetro) podrían facilitar la preparación de MMMs homogéneas. Este relleno esférico tiene la facultad de minimizar su aglomeración y, por lo tanto, de mejorar la dispersión y la interacción con el polímero, asociado tanto a su forma esférica como a su diámetro micrométrico.

El presente capítulo se va a dividir en tres apartados ofreciendo los resultados experimentales de dos tipos de materiales sintetizados a partir del material mesoporoso ordenado estudiado en el capítulo anterior, MSSs: (a) *activación mediante extracción química* como proceso alternativo a la calcinación ofreciendo mejores condiciones desde el punto de vista energético, comparándose al mismo tiempo, sin activación (donde el surfactante no eliminado dificultaría el acceso a la estructura mesoporosa); (b) *sílices funcionalizadas* (modificación superficial de las MSSs) mediante la reacción de Grignard, que supondría un tratamiento químico superficial al material con la formación de unos filamentos de hidróxido de magnesio que favorecerían el contacto con el polímero; y (c) *formación de esferas huecas de zeolita* a partir de las MSSs, con la idea de mejorar las propiedades de separación de gases, la selectividad mediante tamizado molecular y la permeabilidad con el hueco interior de las esferas.

5.1. COMPARACIÓN DE MÉTODOS DE ACTIVACIÓN DE LAS MSSs

5.1.1. Obtención y caracterización de MSSs mediante extracción química

En este apartado se va a presentar el comportamiento de las MSSs calcinadas (material estudiado en el Capítulo 4) frente a MSSs sin calcinar (eliminando el último paso de calcinación) y MSSs extraídas químicamente. La extracción química se propone como un proceso alternativo a la calcinación desde el punto de vista energético. Sin embargo, es necesario conocer los resultados experimentales del

material extraído químicamente para comprobar la eficiencia del proceso frente al buen comportamiento selectivo del material calcinado. La extracción química se realiza empleando una mezcla etanol/HCl/agua (ver sección 3.1.1.1).

La Figura 5.1 muestra los espectros FTIR de las MSSs sintetizadas y las MSSs después de que el surfactante se ha eliminado por calcinación o mediante extracción química. Las bandas vibracionales internas más importantes de las esferas de sílice mesoporosa comprenden las frecuencias desde 1250 a 950 cm^{-1} , constituyendo la región asimétrica de la sílice amorfa. Como se ha presentado antes de forma más resumida, alrededor de 1073 cm^{-1} y sobre los 805 cm^{-1} se encuentran las vibraciones de estiramiento de los enlaces Si-O-Si de la estructura mesoporosa, y sobre los 973 cm^{-1} aparecen los Si-OH internos. Estas bandas vibracionales de la red de sílice identifican la alta densidad de los grupos silanoles retenidos en la pared superficial de las esferas mesoporosas [340]. Los picos en torno a 574 cm^{-1} muestran la distorsión de los tetraedros de Si-O, mientras que las frecuencias comprendidas entre 500 a 420 cm^{-1} corresponden a las bandas vibracionales de deformación Si-O de los tetraedros.

Las frecuencias alrededor de los 3600-3200 cm^{-1} se producen por el estiramiento vibracional de los enlaces OH presentes en el interior de la superficie de los canales mesoporosos. Estos enlaces resultan difíciles de distinguir debido a la presencia de agua adsorbida, por lo que la muestra debe estar seca y mantenerse en vacío mientras se realiza su análisis.

En la banda de los 1650 cm^{-1} se observan vibraciones de flexión de los grupos OH de las moléculas de agua. Por otro lado, la banda entre 3000 y 2850 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H mientras que alrededor de los 1400 cm^{-1} se observan las vibraciones de flexión de los enlaces C-H. Estos picos solo se aprecian en la muestra sin calcinar y corresponden a la estructura carbonosa del surfactante (curva a). Para el caso de las esferas de sílice mesoporosa extraídas químicamente (curva b) se pueden observar estas mismas bandas de absorción. Sin embargo, la intensidad es mucho menor indicando que la mayoría del surfactante ha sido eliminado. Después de la calcinación de las MSSs estas bandas desaparecen indicando que el surfactante se ha eliminado. En la curva d) se puede

apreciar que a 250 °C el agua absorbida en las MSSs calcinadas se elimina íntegramente (comparada con el espectro a 110 °C en la curva c).

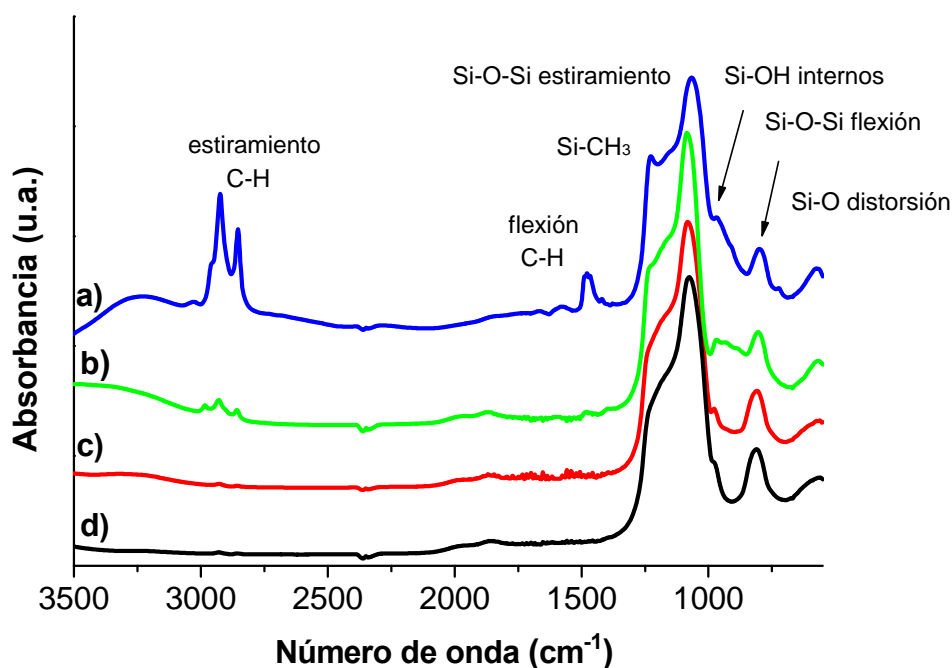


Figura 5.1. Espectro de FTIR de: a) MSSs sin calcinar medida a temperatura ambiente, b) MSSs extraídas químicamente medida a 110 °C y MSSs calcinadas: c) medida a 110, y d) medida a 250 °C.

Para corroborar y cuantificar la presencia de surfactante se realizaron análisis termogravimétricos (Figura 5.2). Las MSSs sin calcinar ofrecieron una pérdida de peso del 4% por debajo de 100 °C, asociados con el agua adsorbida físicamente, y alrededor del 40% de pérdida de peso a más de 150 °C, asociado con la descomposición del surfactante. Los resultados termogravimétricos de la muestra calcinada indican que el surfactante (CTABr) se eliminó por completo por este procedimiento. En su lugar, la muestra extraída químicamente muestra una pérdida de peso de alrededor del 3% relacionado con el surfactante remanente en consonancia con los resultados de FTIR.

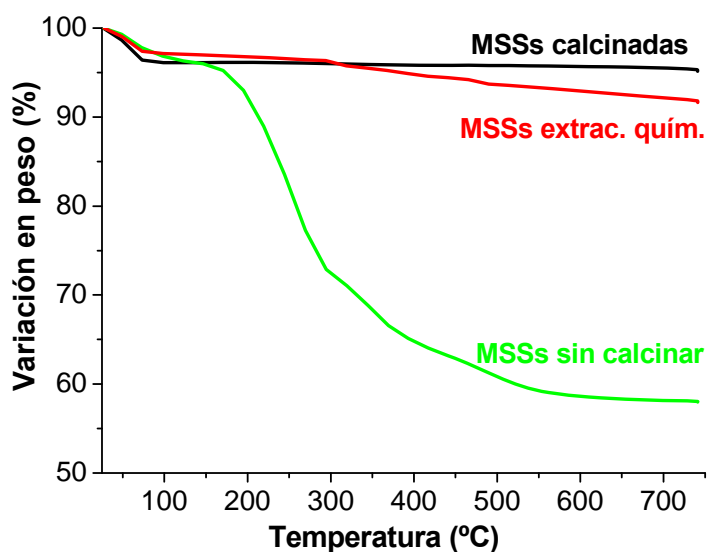


Figura 5.2. Variación en peso en función de la temperatura para MSSs sin calcar, extraídas químicamente y calcinadas.

Los difractogramas de rayos X de ángulo bajo de las MSSs calcinadas y extraídas se muestran en la Figura 5.3. La difracción realizada en las MSSs calcinadas presenta una fuerte reflexión a $2,42^\circ$ y ligeras reflexiones a mayores valores de 2θ correspondientes a los planos (100), (110) y (200), lo que indica que este sólido posee una estructura de poro de naturaleza hexagonal [340] que puede atribuirse a la sílice tipo MCM-41. La posición del primer pico (100) a los $2\theta = 2,42^\circ$ da la repetición de espaciamiento de los poros $d_{100} = 3,65$ nm atendiendo a la ley de Bragg. La muestra extraída químicamente tiene los mismos picos pero con una menor intensidad. El primer pico a $2\theta = 2,17^\circ$ corresponde a un $d_{100} = 4,1$ nm. Estos resultados indican la contracción de la celda unitaria de la muestra calcinada respecto de la extraída donde permanece algo de surfactante.

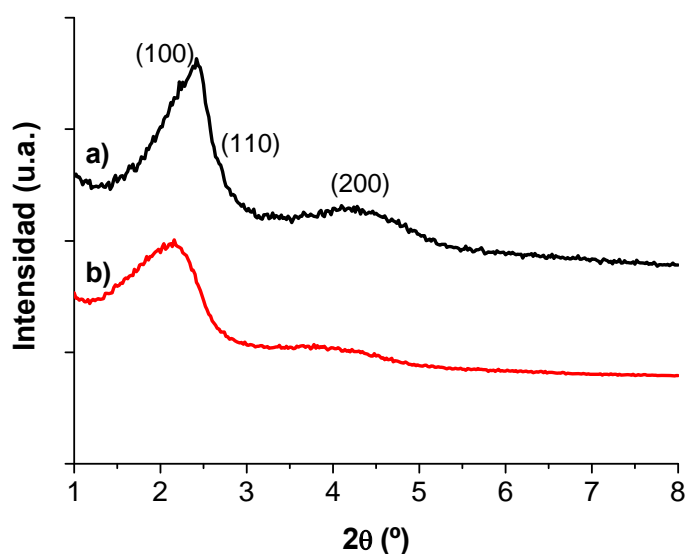


Figura 5.3. Difracción de rayos X de ángulo bajo de MSSs: a) calcinadas, b) extraídas químicamente.

La Figura 5.4 muestra las isotermas de adsorción/desorción de N_2 para MSSs calcinadas y extraídas (de tipo IV, propia de los materiales mesoporosos). El material calcinado presenta una distribución de tamaño de poros bimodal con un pico agudo de 2,7 nm, correspondiente a los poros de MCM-41 observados ya por XRD de ángulo bajo y un pico ancho alrededor de 9 nm que no corresponde a poros de MCM-41. Las distribuciones de tamaño de poro se calcularon utilizando las bandas de adsorción de N_2 de la isoterma adsorción/desorción de N_2 y el método Barret-Joyner-Halenda (BJH). La superficie específica BET es $1023 \text{ m}^2/\text{g}$. El sistema de poros bimodal para MSSs ha sido descrito previamente [13, 152].

Para las MSSs extraídas químicamente también se observa una distribución de poros bimodal con ligeros cambios en los valores de ambos tipos de poros (2,3 nm para el primer pico y 16 nm para el segundo pico). Se debe notar también el cambio en la superficial BET, que es $851 \text{ m}^2/\text{g}$ para la muestra extraída químicamente. Estas disminuciones respecto a la muestra calcinada están relacionadas con el surfactante remanente dentro de los poros, principalmente en los poros pequeños (véase el recuadro interior de la Figura 5.4). A esto hay que añadir el hecho de que el tratamiento a alta temperatura va a producir ciertas contracciones en la estructura

silíceas, como se acaba de señalar en la difracción de rayos X, que afectan a las propiedades estructurales del material. Considerando la superficie BET de la muestra calcinada como la superficie real de las MSSs (todo el agente estructurante se ha eliminado de acuerdo a los análisis de TGA) el acceso a la mesoporosidad en las MSSs extraídas sería de alrededor del 83 %.

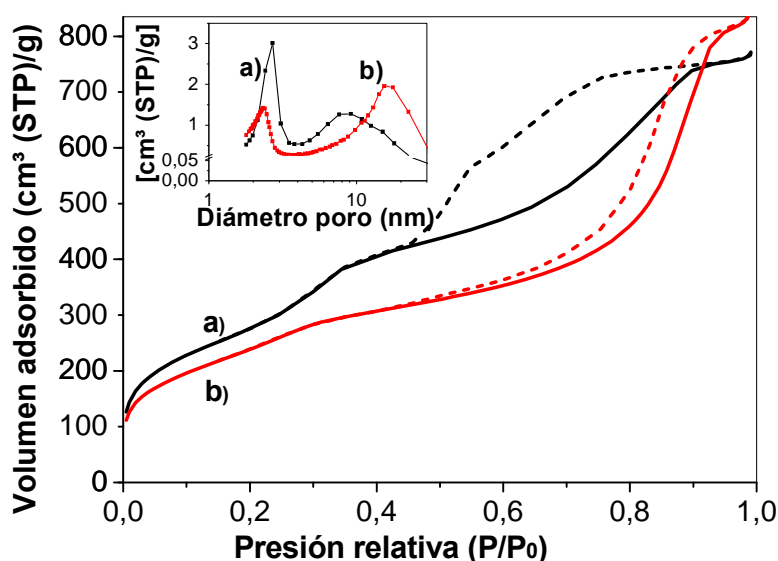


Figura 5.4. Isothermas de adsorción (línea continua) y desorción (línea discontinua) de nitrógeno para: a) MSSs calcinadas (Figura 4.5), b) MSSs extraídas. La figura interior representa la distribución de poro para ambos procesos de eliminación de surfactante.

5.1.2. Caracterización de membranas y resultados de separación de gases

La dispersión de las MSSs (8% en peso de carga) calcinadas y extraídas en matrices de PSF y PI en las MMMs preparadas se muestra en la Figura 5.5. En ambos polímeros, la distribución del relleno es homogénea sin aparente segregación y sin aglomeración de las esferas. Además, se puede observar más claramente las diferencias de adhesión entre las partículas y el polímero en los recuadros interiores. Las muestras calcinadas están completamente rodeadas por el polímero mientras que en las extraídas se intuye algún hueco superficial. Estos resultados sugieren que las

cadenas de polímero son capaces de penetrar en los mesoporos de las MSSs calcinadas, mientras que en las muestras extraídas químicamente permanece alguna molécula de surfactante en los poros taponando parcialmente su entrada.

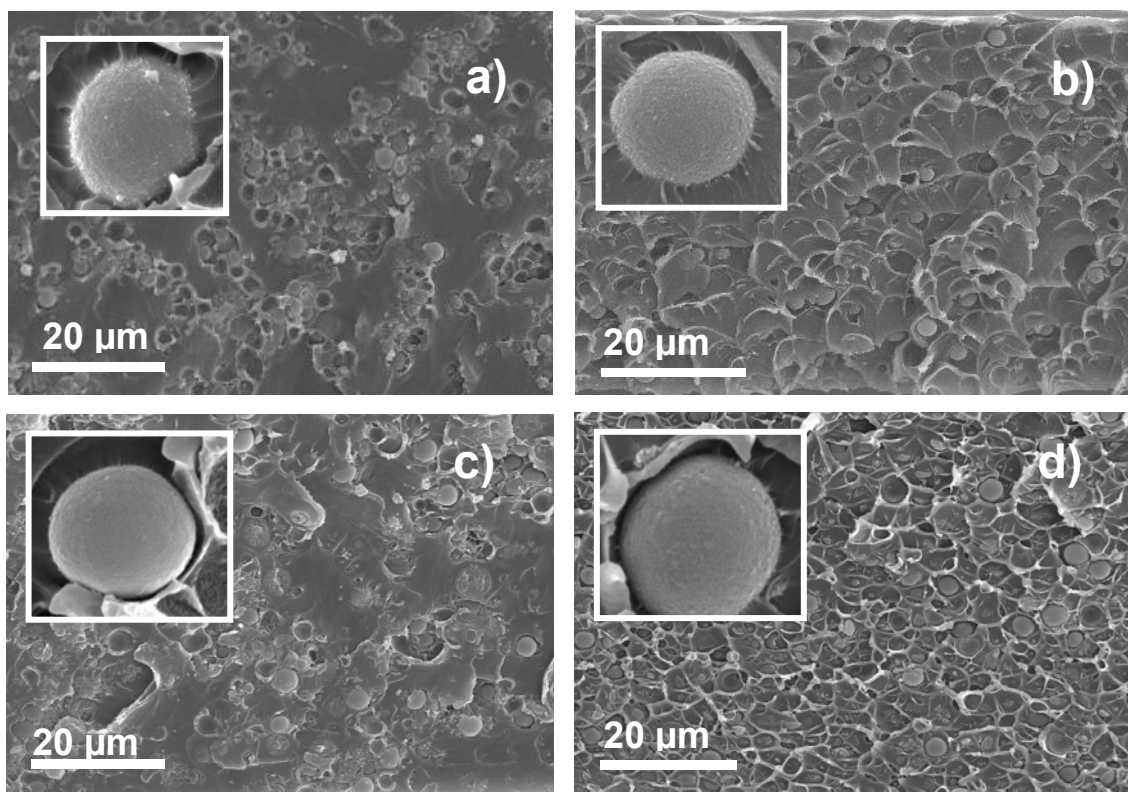


Figura 5.5. Imágenes por SEM de la sección transversal de las MMMs que contienen 8% en peso de MSSs calcinadas: a) matriz de PSF, b) matriz de PI; y 8% en peso de MSSs extraídas: c) matriz de PSF, d) matriz de PI.

Atendiendo a los resultados de permeación en la Tabla 5.1 se comparan las MMMs preparadas con las MSSs tratadas por los dos procedimientos estudiados arriba, tanto para la mezcla H_2/CH_4 como para la de CO_2/N_2 . Las permeabilidades correspondientes a las muestras extraídas químicamente es ligeramente superior a la de la muestra calcinada, mientras que las correspondientes selectividades son algo más bajas. Este comportamiento es el esperado debido al contacto menos eficiente entre las fases y está relacionado con la formación de huecos no selectivos en la interfase polímero-tamiz inorgánico donde habría flujo viscoso. De hecho, cabe señalar que los resultados de la muestra extraída químicamente mejoran el polímero

puro en términos permeoselectivos y podría utilizarse de forma eficiente como una alternativa energéticamente menos costosa (siendo una opción más sensible medioambientalmente) a la muestra calcinada teniendo en cuenta que se evita la etapa de degradación térmica. Cabe señalar, asimismo, que para el caso de las MMMs de PI se obtienen resultados más similares entre las esferas calcinadas y extraídas, pudiendo estar relacionado con la mayor rigidez de los enlaces estructurales del polímero, el cual presenta una mayor T_g .

Tabla 5.1. Permeabilidades y selectividades de las MMMs con MSSs calcinadas, extraídas y sin calcinar para mezclas equimolares H_2/CH_4 y CO_2/N_2 a 35 °C y $\Delta P \sim 2$ bar.

Muestra	Tratamiento MSSs	Permeabilidad (Barrer)		Selectividad H_2/CH_4	Permeabilidad (Barrer)		Selectividad CO_2/N_2
		H_2	CH_4		CO_2	N_2	
PSF	-	11,8	0,20	58,9	5,89	0,24	24,3
8% MSS-PSF MMM	calcinadas (3)	26,5	0,34	79,2	12,6	0,35	36,0
	extraídas (2)	30,6	0,44	70,1	13,9	0,39	35,6
	sin calcinar (1)	42,4	0,78	54,3	--	--	--
PI	-	30,4	0,23	132	7,6	0,25	32,0
8% MSS-PI MMM	calcinadas (3)	46,9	0,29	164	15,3	0,38	40,3
	extraídas (2)	48,9	0,31	155	17,3	0,44	39,3
	sin calcinar (1)	67,5	0,56	121	--	--	--

Para estudiar más a fondo el efecto del surfactante en el interior de los poros se han preparado membranas con MSSs sin calcinar, donde los mesoporos se encontrarían bloqueados con el surfactante atrapado en su interior. La Tabla 5.2 presenta los valores de T_g para MMMs de MSS-PSF con el valor óptimo hasta ahora en términos de selectividad, el 8% en peso. Se puede apreciar que la T_g de las muestras calcinadas y extraídas están próximas mientras que la MMM preparada con MSSs sin calcinar queda notablemente por debajo.

Tabla 5.2. Temperatura de transición vítrea (T_g) de MMMs de PSF preparadas con el 8% en carga de MSSs calcinadas, extraídas químicamente y sin calcinar.

8% en peso MSS-PSF MMM	T_g (°C)	Error
MSSs calcinadas	193,6	±0,95
MSSs extraídas	192,9	±0,90
MSSs sin calcinar	190,2	±1,30

En cuanto a las propiedades de permeabilidad y selectividad para las MMMs de MSSs del 8 % sin calcinar tanto en matriz de PSF como de PI observa que las permeabilidades son muy superiores a las del polímero puro mientras que las selectividades decrecen por debajo del valor de polímero puro (Tabla 5.1).

La Figura 5.6 muestra una imagen de SEM de una MMMs de PSF preparada con el 8% en peso de MSSs sin calcinar, donde se observa una falta de contacto entre las fases al compararse MMMs de MSSs calcinadas. El surfactante bloquea los poros de las MSSs y el polímero no es capaz de penetrar en el interior de la estructura mesoporosa de la sílice, lo que supone la creación de huecos entre las partículas MSSs y el polímero debido al pobre contacto. Este resultado sugiere, como ya se ha observado previamente [126], que no sólo los factores entálpicos (enlaces de hidrógeno con la superficie de las esferas mesoporosas ricas de grupos OH) son importantes al evaluar la interacción en una MMM, sino que se deben considerar, a su vez, los denominados efectos entrópicos. Estos efectos entrópicos estarían asociados con la penetración de las cadenas de polímero en la superficie interna de las esferas mesoporosas calcinadas (analizado previamente por las diferentes técnicas de caracterización).

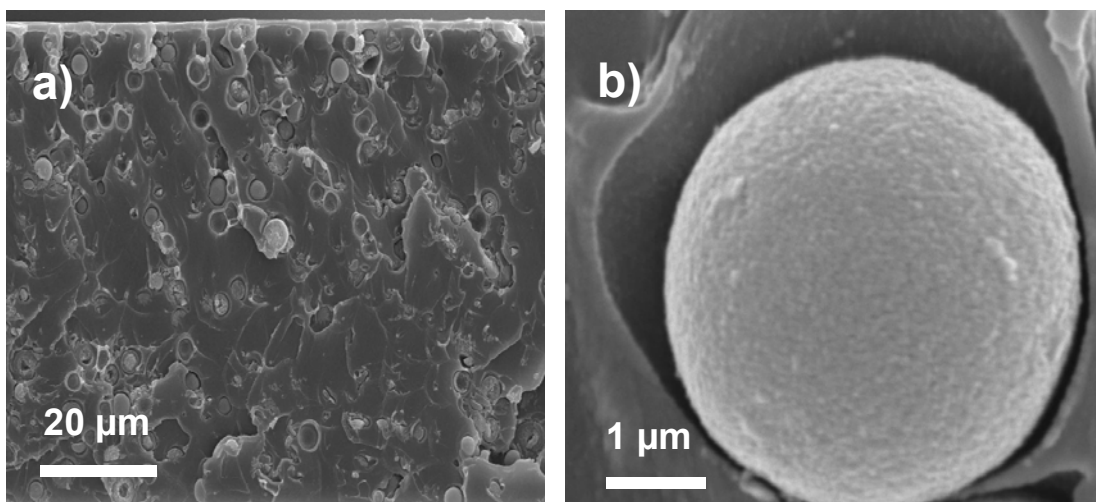


Figura 5.6. Sección transversal de una imagen de SEM de MMM del 8% en peso MSS sin calcinar-PSF: a) imagen de todo el espesor de la membrana; b) detalle de una MSS.

5.2. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL Y FUNCIONALIZACIÓN DE LAS MSSs

5.2.1. Obtención y caracterización de MSSs con tratamiento de Grignard (Mg-MSSs)

En este apartado se estudia el efecto del tratamiento de Grignard a las MSSs sobre el contacto en la interfase entre el propio material poroso y el polímero altamente permeable 6FDA-DAM. La Figura 5.7 muestra imágenes de SEM de las MSSs preparadas en este trabajo con y sin tratamiento de Grignard. Con el tratamiento se observa que no se pierde la esfericidad y que aumenta la rugosidad de las partículas.

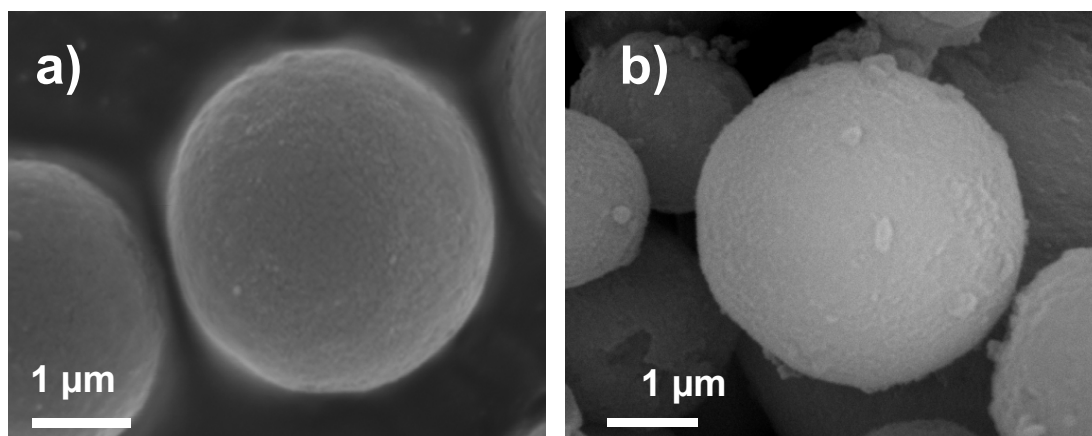


Figura 5.7. Imágenes por SEM de: a) MSS y b) MSS con tratamiento de Grignard (Mg-MSSs).

La adición de la cantidad adecuada de agente Grignard, bromuro de metilmagnesio (CH_3MgBr) (ver procedimiento experimental en el apartado 3.1.1.2 del Capítulo 3), es clave para la obtención de una superficie óptima de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Se analizó la composición química de las MSSs tratadas con el método de Grignard por EDX. La Figura 5.8 presenta el espectro de la composición elemental donde el porcentaje atómico de Mg es el 5,9 %, siendo el resto O y Si (con porcentajes atómicos de 71,7 % y 21,9 %, respectivamente). Es preciso mencionar que una muestra de MSS calcinada, sin tratamiento de Grignard, ofrece unos porcentajes atómicos aproximados del 75 % de O y 25 % de Si. En ambos análisis de EDX los porcentajes se recalcularon eliminando el carbono con que la muestra se encuentra recubierta. No se puede determinar cuánto carbono pertenece a la muestra y cuánto al recubrimiento, que se pone en una capa de unos 15 nm.

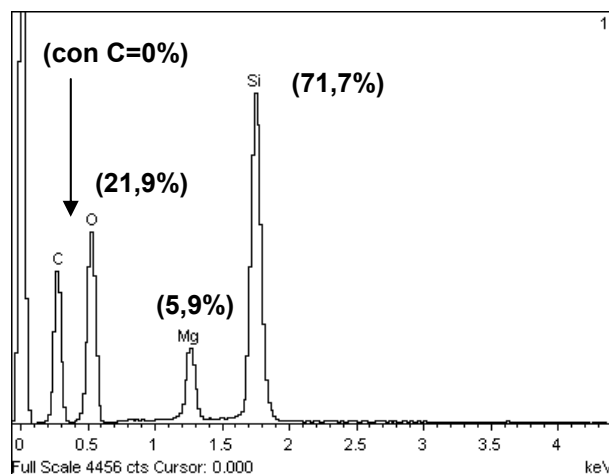


Figura 5.8. Espectrograma del análisis EDX realizado a la muestra de MSSs con tratamiento de Grignard (Mg-MSSs).

Mediante termogravimetría se han comparado las pérdidas de peso de las MSSs calcinadas (4,9 %) y de Mg-MSSs (18,4 %), medidas a 750 °C. La diferencia entre ambos porcentajes, el 13,5 % en peso, se ha asociado con la capa de hidróxido de magnesio depositada en la superficie de las MSSs. Shu [72] obtuvo un contenido del 6,4 % en peso en zeolita 4A medido también por TGA. Sin embargo, Husain y cols. [271] alcanzaron porcentajes de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ del 14 % en peso en zeolita SSZ-13 medido por XPS.

Por su parte, la Figura 5.9a presenta las isoterms de adsorción y desorción de N_2 de las esferas con y sin tratamiento Grignard, igualmente de tipo IV. La Figura 5.9b revela la distribución de tamaños de poro de ambos materiales mediante análisis BJH. A diferencia de las MSSs (estudiadas ampliamente en apartados anteriores), las Mg-MSSs no presentan una apreciable distribución de poros, es decir, únicamente aparece una banda ancha de 2 a 10 nm, que indica la pérdida de la distribución de tamaño de poro estrecha del material. Atendiendo a las superficies específicas BET, el área de las Mg-MSSs es de 666 m^2/g frente el valor de 1023 m^2/g de las MSSs calcinadas.

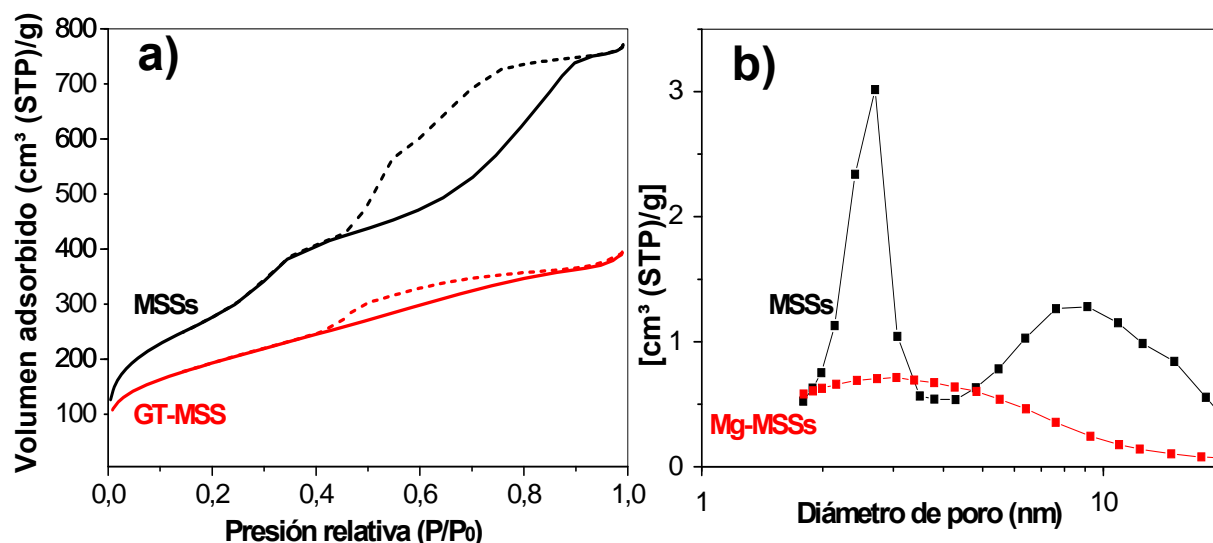


Figura 5.9. Comparación de MSSs y Mg-MSSs: a) Isotermas de adsorción (línea continua) y desorción (línea discontinua) de N₂, b) Distribución de tamaños de poro BJH.

Para conocer más a fondo la estructura de este material modificado se ha realizado difracción de rayos X. La Figura 5.10a presenta el difractograma de ambos materiales donde la banda ancha entre 15-30 ° (con máximo entorno a 23°) corresponde a la región amorfa de la sílice. Sin embargo, para el caso de las Mg-MSSs aparece un nuevo pico a mayor ángulo que se relacionado con los hidróxidos de Mg utilizados en la modificación de las MSSs mediante el método de Grignard, al igual que indicaron Shu y cols. [127] en la zeolita 4A modificada superficialmente con el mismo procedimiento. Se han realizado igualmente medidas de difracción de ángulo bajo (LA-XRD) (Figura 5.10b) observando diferencias en la estructura. Después del tratamiento de Grignard el material pierde su ordenación inicial como indicaba el análisis BJH.

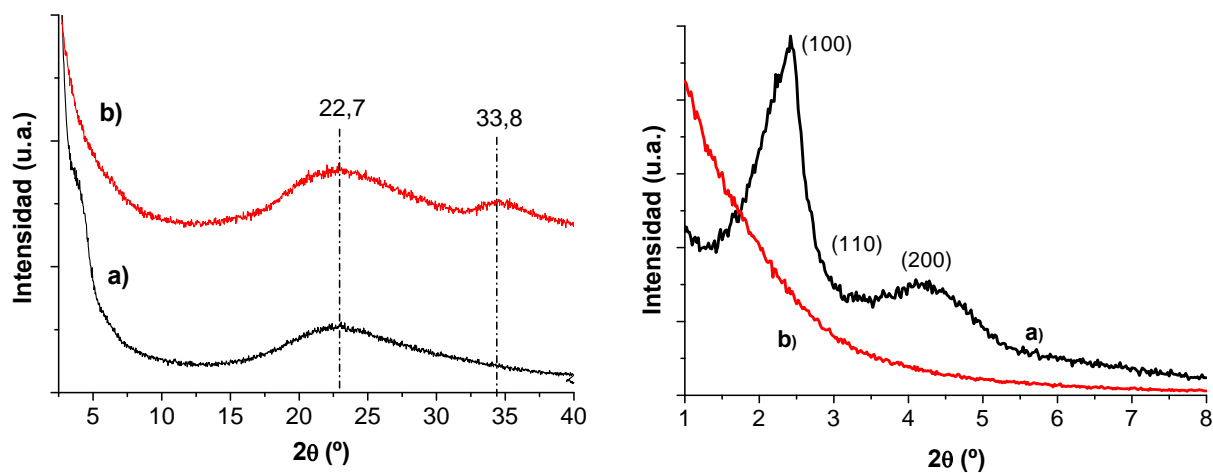


Figura 5.10. Difracción de rayos X (XRD, izquierda, y LA-XRD, derecha) de: a) MSSs, b) Mg-MSSs.

5.2.2. Caracterización de membranas y resultados de separación de gases

La Figura 5.11 presenta las secciones transversales de las MMMs fabricadas con el polímero 6FDA-DAM y Mg-MSSs. Se aprecia que, aun perdida la estructura ordenada tipo MCM-41, la adherencia de estas partículas con el polímero parece ser buena.

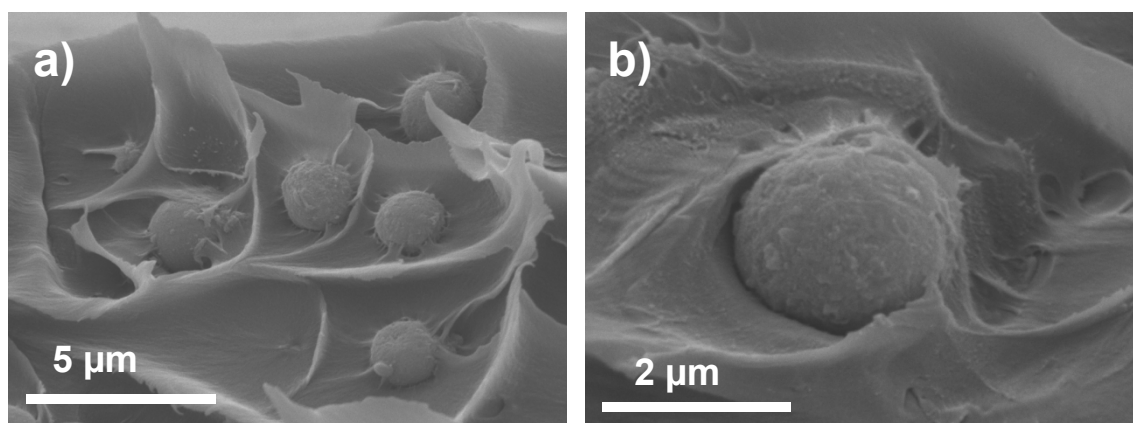


Figura 5.11. Imágenes de SEM de Mg-MSS-6FDA-DAM MMM: a) apariencia de la distribución de un grupo de esferas, b) contacto con el polímero de una particular.

Comparando los resultados de permeación de gases de la Tabla 5.3, el tratamiento de Grignard pareció ser efectivo al embeber las Mg-MSSs en matriz de 6FDA-DAM, obteniendo en general mejoras en los parámetros de permeabilidad y selectividad en comparación con el polímero puro y con las MSSs calcinadas. Esto podría ser debido a la rugosidad superficial de las MSSs que ofrece una mejor química con el polímero aunque, según los resultados de difracción de rayos X de ángulo bajo, la estructura mesoporosa de la sílice ordenada desaparece durante el tratamiento. De estos resultados se puede extraer que en las mezclas que contienen CO₂ como adsorbato (CO₂/N₂ y CO₂/CH₄) presencian mayores incrementos en selectividad debido probablemente a su mayor adsorción en las muestras que contienen filamentos superficiales de Mg(OH)₂. Shu y cols. [126] también obtuvieron mejores selectividades CO₂/CH₄ al emplear zeolita 4A modificada por este procedimiento, incluso superando el límite superior de Robeson, comparándose con las MMMs que contenían los mismos porcentajes de zeolita sin modificar. Además, éstos estimaron la longitud de los filamentos de Mg(OH)₂ creados en la superficie de la zeolita 4A a aprox. 50 nm. Estas dimensiones son de escala próxima a las cadenas de los polímeros que empleaban, PVAc y Ultem, de los que obtuvieron dimensiones de cadena linear de aprox. 42,2 y 15,0 nm, respectivamente. Notar que el radio hidrodinámico de las suspensiones poliméricas de 6FDA-DAM en THF (disolvente empleado en la preparación de estas MMMs) calculado por DLS (ver Tabla 4.8) era de 35 nm. Los mismos autores argumentaron que al ser los filamentos de la zeolita y las cadenas poliméricas de dimensiones similares hacen que las cadenas puedan relajarse en un entorno cercano a su propia configuración contribuyendo a una mejora de la adsorción, inducida termodinámicamente, y al entrelazado físico de la estructura filamentosa. Igualmente añadieron que este enfoque podría aplicarse potencialmente para otros materiales donde se puedan crear relleno superficies con rugosidades.

Tabla 5.3. Separación de gases con membranas puras de 6FDA-DAM y MMMs del 6% en peso de MSS-6FDA-DAM y Mg-MSS-6FDA-DAM para las mezclas: a) H₂/CH₄. b) CO₂/N₂. c) CO₂/CH₄ y d) O₂/N₂. Medidas realizadas a 35 °C y ΔP ~ 2 bar.

a)	Membranas	P H₂ (Barrer)	P CH₄ (Barrer)	Selectividad H₂/CH₄
	Pura 6FDA-DAM	480	29,1	16,5
	MSS-6FDA-DAM MMM	686	34,2	20,0
	Mg-MSS-6FDA-DAM MMM	794	36,4	21,8
b)	Membranas (% en peso)	P CO₂ (Barrer)	P N₂ (Barrer)	Selectividad CO₂/N₂
	Pura 6FDA-DAM	604	36,5	16,5
	MSS-6FDA-DAM MMM	860	45,6	18,8
	Mg-MSS-6FDA-DAM MMM	1214	49,8	24,4
c)	Membranas (% en peso)	P CO₂ (Barrer)	P CH₄ (Barrer)	Selectividad CO₂/CH₄
	Pura 6FDA-DAM	681	31,9	21,4
	MSS-6FDA-DAM MMM	949	36,7	25,8
	Mg-MSS-MSS-6FDA-DAM MMM	1245	39,5	31,5
d)	Membranas (% en peso)	P O₂ (Barrer)	P N₂ (Barrer)	Selectividad O₂/N₂
	Pura 6FDA-DAM	126	37,7	3,3
	MSS-6FDA-DAM MMM	188	49,1	3,8
	Mg-MSS-MSS-6FDA-DAM MMM	178	41,1	4,3

5.3. FORMACIÓN DE ESFERAS HUECAS DE ZEOLITA PARTIENDO DE LAS MSSs

5.3.1. Obtención y caracterización de silicalita-1 en esferas huecas de zeolita (HZSs) y cristales (S1Cs)

Las esferas huecas de silicalita-1 (HZSs) utilizadas en este trabajo se prepararon según el proceso desarrollado en el capítulo de materiales y sistemas experimentales atendiendo a las condiciones establecidas en trabajos anteriores [13].

Las HZSs presentan un espectro de XRD similar al de los cristales de silicalita-1 (Figura 5.12). Estas HZSs se prepararon a partir de las mismas MSSs, con estructura tipo MCM-41, que se vienen describiendo, y cuya comparación por LA-XRD se presenta en la Figura 5.13.

Durante la síntesis hidrotermal las MSSs (Figura 5.14a) se convierten completamente en HZSs (Figura 5.14b). Este proceso viene acompañado de un cambio importante en las propiedades texturales de los sólidos. El material de partida mesoporoso, MSSs, como se ha comentado, presentan una isoterma tipo IV mientras que la isoterma de las HZSs es una combinación de una isoterma tipo I y tipo IV (Figura 5.15). En la distribución de poros de las HZSs de la misma Figura se observa como se ha perdido la distribución bimodal de las MSSs pero aparece una pequeña pero amplia distribución de poros y que en silicalita-1 se relaciona con cristales de tamaño nanométrico. Además se pasa de superficie específica BET de $1023 \pm 9 \text{ m}^2/\text{g}$ de las MSSs donde todo el área es externa (en el método t-plot esta área engloba la mesoporosa y superficies externas) a los valores de área específica BET y superficie externa de 390 ± 13 y $108 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente, de las HZSs. Los valores anteriores son comparables a la de las semillas de silicalita-1 empleadas para su fabricación: $133 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$ con $396 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$ de superficie específica externa BET. La Figura 5.14b presenta una imagen SEM donde se observa una cáscara continua de cristales de silicalita-1 intercrecidos, mientras que la Figura 5.14c corresponde a una imagen de TEM donde el contorno negro sería de nuevo el caparazón de silicalita-1. La Figura 5.14d muestra las dimensiones de los cristales de silicalita-1 crecidos a partir de las semillas de silicalita-1 (S1Ss) en el proceso hidrotermal con dimensión aproximada de $0,53 \times 0,25 \times 0,11 \text{ }\mu\text{m}$, cuyas agrupaciones en la cáscara de la esfera son responsables de la superficie externa específica citada anteriormente.

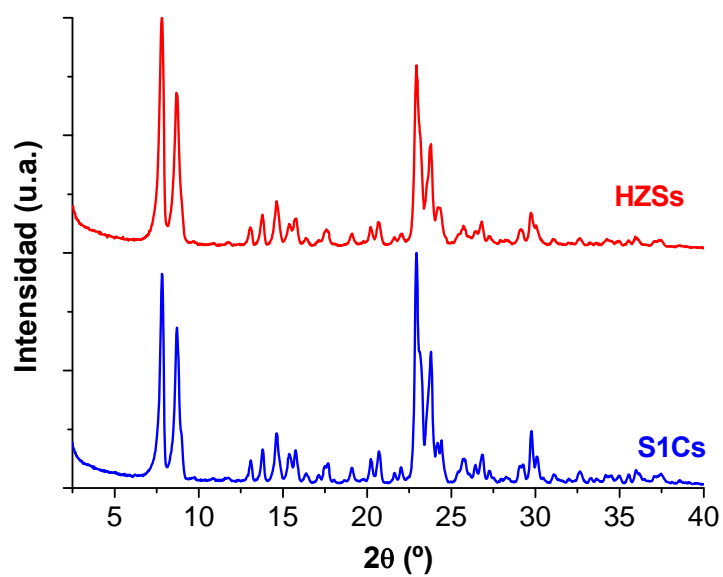


Figura 5.12. Espectros de difracción de rayos X de esferas huecas de silicalita-1 (HZSs) y de cristales de silicalita-1 (S1Cs).

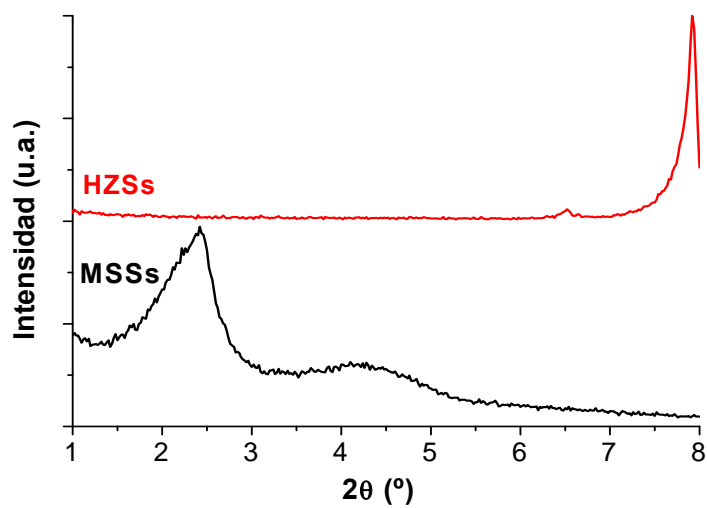


Figura 5.13. Espectros de difracción de rayos X de ángulo bajo de esferas de sílice mesoporosa (MSSs) y esferas huecas de silicalita-1 (HZSs).

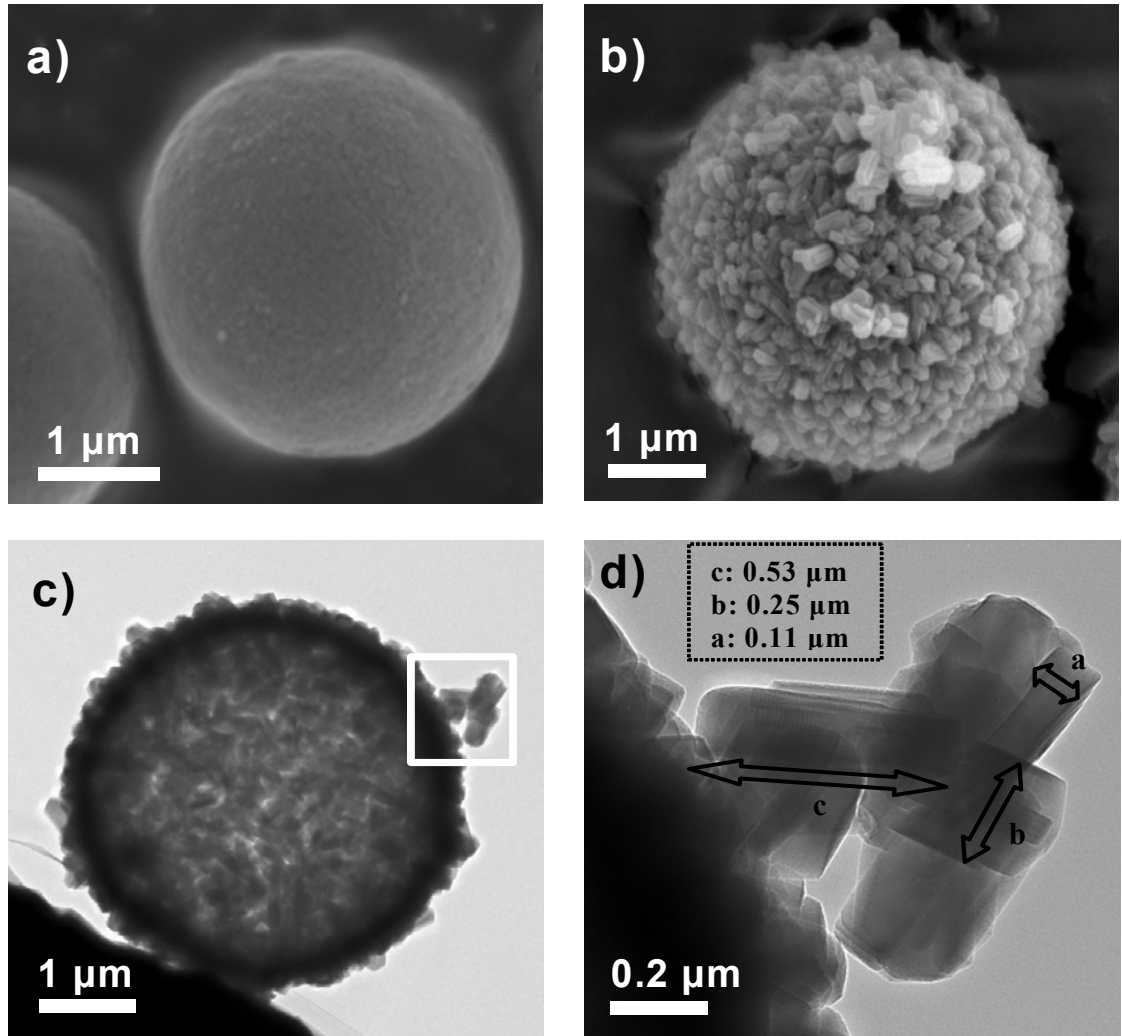


Figura 5.14. Imágenes de SEM de: a) MSS y b) HZS; e imágenes de TEM de: c) HZS y d) recuadro ampliado de c) con las dimensiones “a”, “b” y “c” de los cristales de silicalita-1.

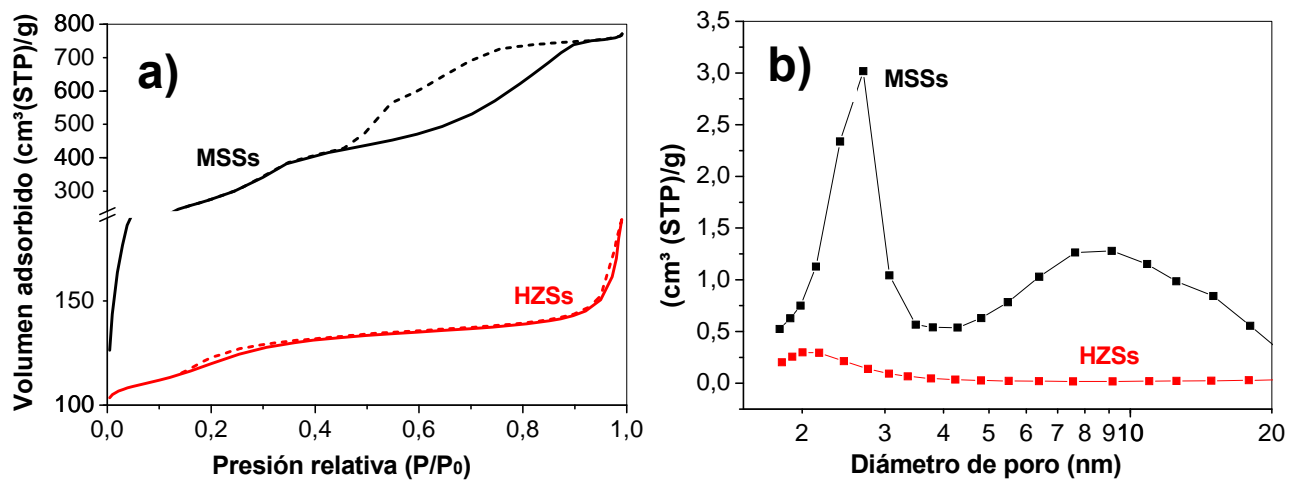


Figura 5.15. Isothermas de adsorción (líneas ralladas)-desorción de N₂ (líneas sólidas) y distribución de tamaño de poro BJH de MSSs y HZSs.

Las HZSs no son solo bastante homogéneas en tamaño sino que además no presentan una aglomeración significativa incluso después de la calcinación a 520 °C (ver Figura 5.16a), lo que es importante para lograr MMMs con la carga inorgánica bien dispersa. El promedio de diámetros medido por SEM basado en más de 30 partículas distintas es de $4,3 \pm 0,7 \mu\text{m}$ para las HZSs frente a los $3,1 \pm 0,6 \mu\text{m}$ medidos para MSSs, que correspondería aproximadamente, con el hueco existente en el material zeolítico HZSs. La Figura 5.16b muestra la imagen de una HZS individual donde se aprecia el hueco interior que ya se intuía en la Figura 5.14c.

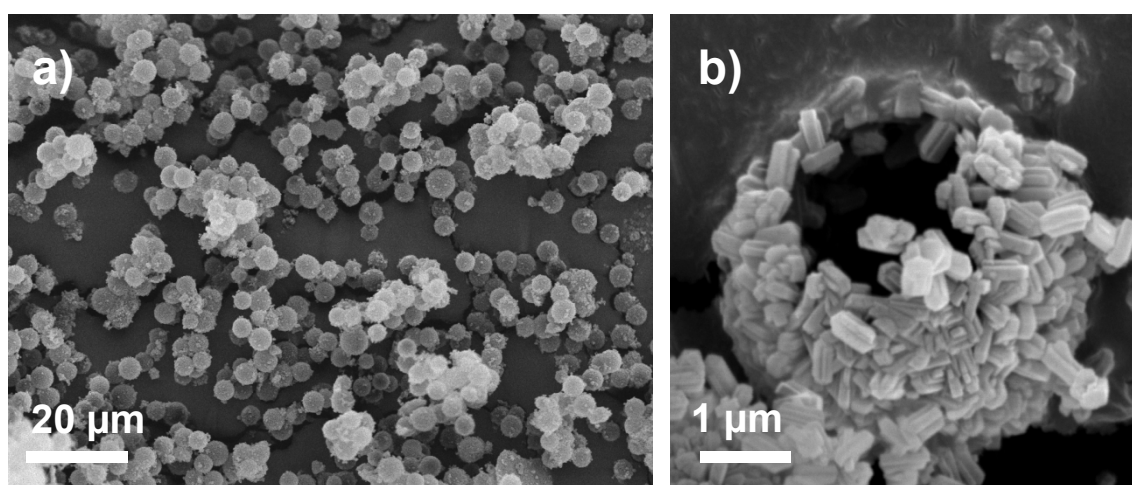


Figura 5.16. Imagen de SEM de a) muestra de HZSs calcinada, b) partícula individual fracturada de HZS.

5.3.2. Caracterización de las membranas

Para conocer cómo es la dispersión del material zeolítico dentro del polímero polisulfona (PSF) y poliimida (PI), se prepararon en ambos casos MMMs conteniendo 0, 4, 8 y 16% en peso de HZSs. La Figura 5.17a muestra la apariencia por SEM de una partícula de HZS rodeada de polímero, mientras que la Figura 5.17b corresponde a una esfera fracturada por la mitad donde se verifica su naturaleza hueca. Es conveniente señalar en ambos casos la ausencia de macroporos como los generados cuando se usan partículas de zeolita de 2-3 μm [341]. Además, se observaron por TEM rodajas de 30 a 60 nm de espesor cortadas mediante

ultramicrotomo de diamante (ver sección 3.5.1). La Figura 5.17c muestra por TEM la sección transversal de una membrana de HZS-PSF donde se observa el hábito de crecimiento típico de la silicalita-1 en la concha de la esfera en forma de ataúd. Las esferas huecas no pudieron aguantar la cizalla de la sierra en su corte perdiendo en algún caso sus formas circulares esperadas. Por el contrario, las esferas sólidas de sílice mesoporosa (precursor de HZSs) mantuvieron su forma (ver Figura 4.6).

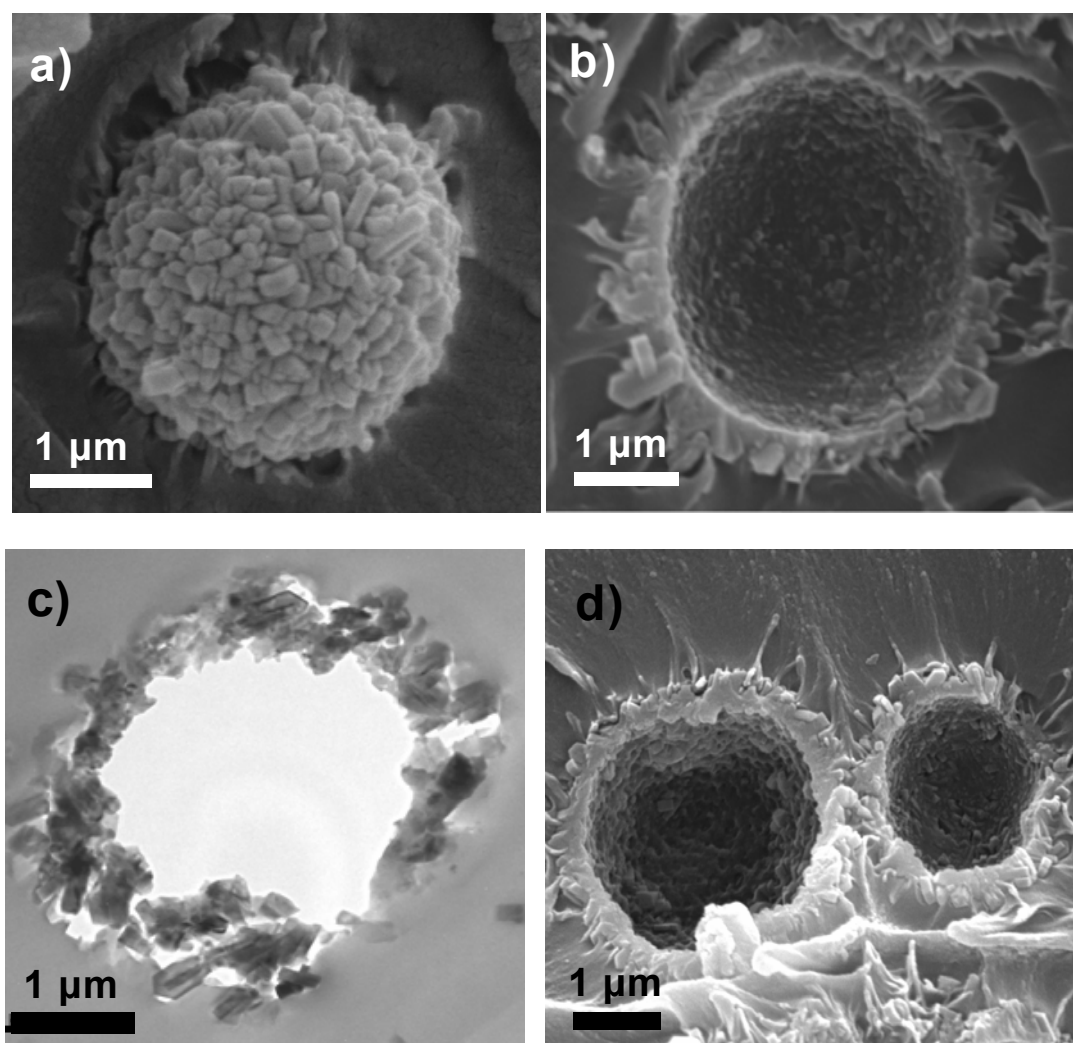


Figura 5.17. Imágenes de secciones transversales de SEM o TEM de: (a), (b) y (c) 8 % en peso de HZS-PSF MMMs; y (d) 8 % en peso de HZS-PI MMM.

Aunque las partículas de HZSs puede ser de alrededor de 4,3 μm de tamaño, el contacto entre el polímero y las esferas se hace a través de la agrupación de los pequeños cristales de silicalita-1 (Figura 5.14d) que constituyen las HZSs policristalinas con un área superficial específica externa mencionada anteriormente de 108 m^2/g . Esta característica textural explica la buena adherencia de las HZSs incrustadas en el polímero, no sólo con PSF (Figuras 5.17a-b), sino también cuando se utiliza la poliimida Matrimid[®] (PI) como fase continua (Figura 5.17d). Esta adherencia es comparable a la de las MSSs (material cuya superficie externa era de unos 1000 m^2/g) dispersadas en el mismo polímero (Figura 5.18a). Hay que tener en cuenta que los cristales de silicalita-1, sin área superficial específica externa, muestran una interacción con el polímero más pobre (Figura 5.18b). La distribución del relleno HZS es aparentemente homogénea y su presencia es mucho más evidente en porcentajes de carga superiores (ver Figuras 5.19a-b). Además, las Figuras 5.19a-b permiten descartar una aglomeración entre partículas adyacentes, un fenómeno en el que la esfericidad del relleno inorgánico desempeña un papel decisivo al reducir al mínimo el contacto entre las partículas. Aquí las cadenas del polímero penetran en los espacios intercristalinos presentes en el caparazón de las HZSs, dando lugar a un material compuesto de zeolita interpenetrada y polímero en el que se espera una buena interacción debido al carácter hidrofóbico de la silicalita-1 [176]. Esto, junto con el hecho de que las partículas de zeolita combinadas con PSF y PI son de naturaleza hueca (proporcionando así un espacio vacío confinado para la permeación de las moléculas) daría lugar a membranas híbridas con características de permeabilidad excepcionales.

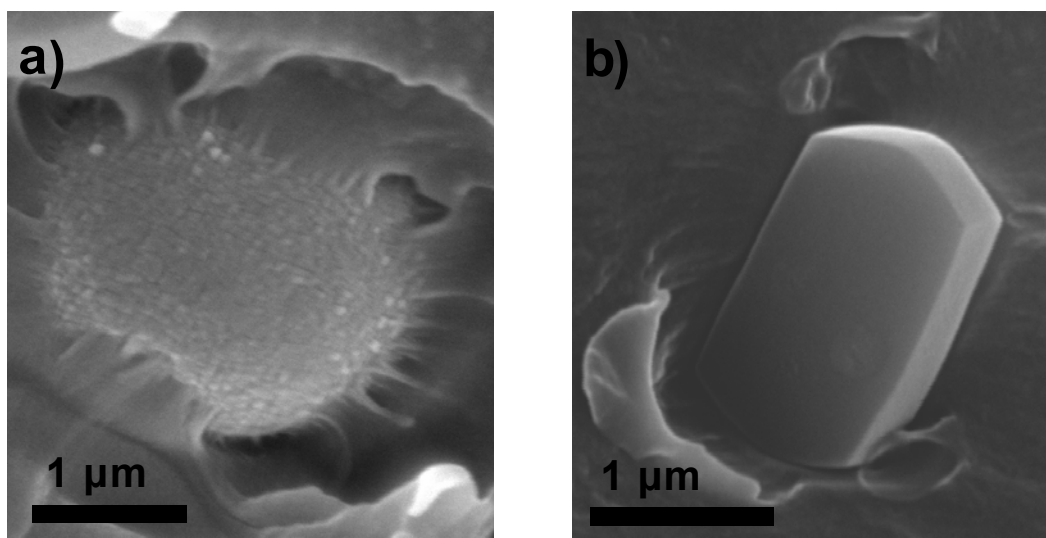


Figura 5.18. Imagen de SEM de MMM de PSF con el 8% en peso de: (a) MSSs, (b) S1Cs.

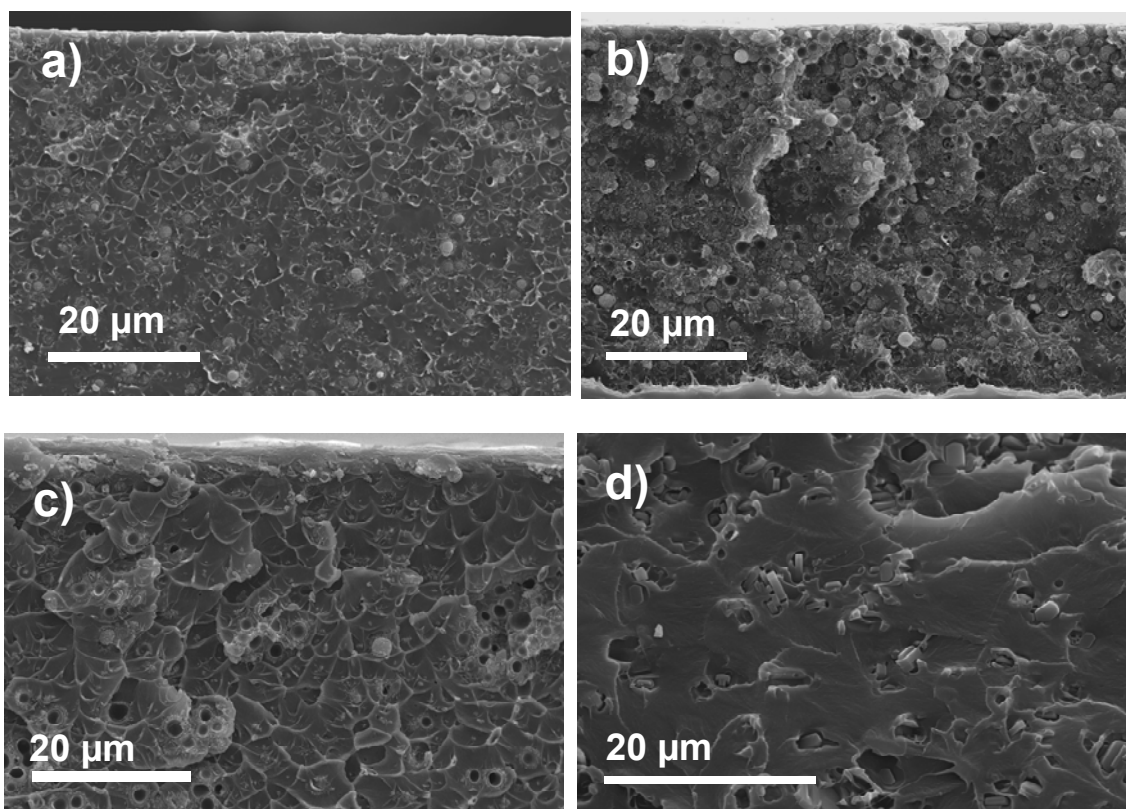


Figura 5.19. Imágenes de secciones transversales de SEM de: (a) 8 % HZS-PSF MMM; (b) 16 % HZS-PSF MMM; (c) 8 % HZS-PI MMM; (d) 8 % S1C-PSF MMM. Todos los porcentajes son en peso.

Al igual que con las MMMs de MSSs, se estudiaron las curvas termogravimétricas en aire para los compuestos HZSs-PSF y HZSs-PI con cargas nominales de 0, 4, 8 y 16 % en peso. Se produjeron tres pérdidas de peso para el caso de MMMs de HZS-PSF: (1) en torno a 200-250 °C (disolvente remanente en la preparación), (2) entre 425-550 °C (pirólisis) y (3) en torno 550-750 °C (oxidación completa de las cadenas poliméricas) (Figura 5.20). Se puede observar que, al igual que en las MMMs de MSSs, la temperatura de degradación aumenta con la carga. Para el caso de MMMs de HZSs-PI las pérdidas de peso estuvieron: (1) alrededor de 200-325 °C, (2) 450-550 °C y (3) 550-750 °C (Figura 5.21). En ambas figuras se puede observar que el tratamiento a temperatura de las membranas (120 °C para la PSF y 150 °C para la PI durante 24 horas) no pareció ser suficiente para eliminar todo el disolvente remanente, siendo recomendable aumentar estas temperaturas. Las pérdidas del peso acumuladas permitieron la verificación de la carga nominal del porcentaje en peso de relleno inorgánico presente en las MMMs correspondientes. Estos valores se calcularon, descontando el disolvente eliminado, en 4,5; 8,2 y 16,3 % en peso; y 4,1; 7,8 y 15,7 en peso para HZS-PSF y HZS-PI MMMs, respectivamente. Estos contenidos residuales se encuentran registrados como cargas reales (CR) en la Tabla 5.4.

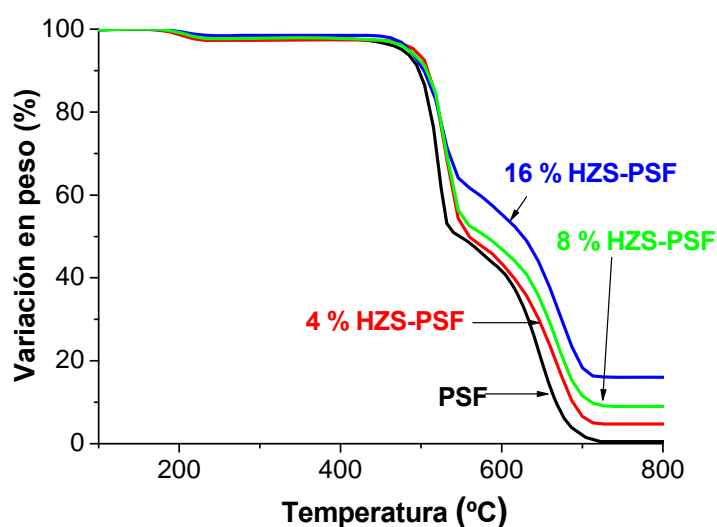


Figura 5.20. Variación en peso frente a temperatura para membranas mixtas del 0, 4, 8, y 16 % en peso de HZSs en PSF.

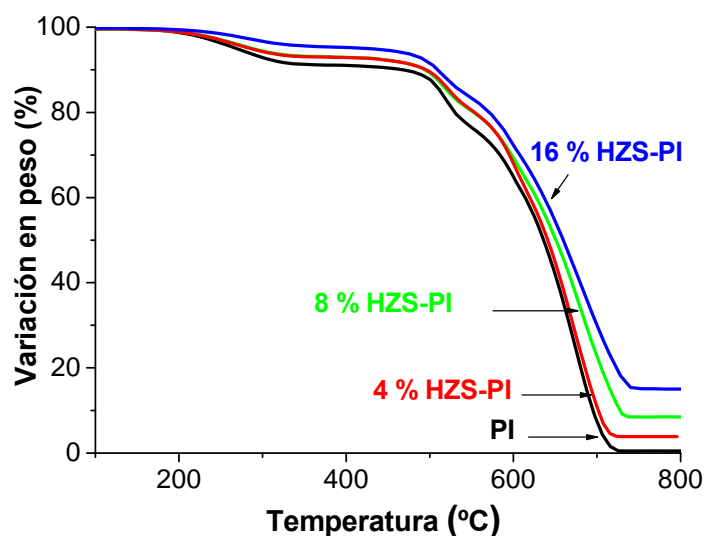


Figura 5.21. Variación en peso frente a temperatura para membranas mixtas del 0, 4, 8, y 16 % en peso de HZSs en PI.

En la Tabla 5.4 se muestran los valores de T_g con sus desviaciones estándar calculada con al menos dos muestras diferentes de las MMMs preparadas con HZSs. Se aprecia un aumento continuo de la T_g al incrementar la fracción en masa del relleno inorgánico, es decir, 8,2 y 25,5 °C de diferencia para las MMMs preparadas con los polímeros PSF y PI: de 188,5 °C a 196,7 °C (para 0 y 16 % en peso), y de 316,7 °C a 342,2 °C (0 y 16 % en peso), respectivamente. Este comportamiento es consistente con la creciente rigidez y limitación de movimiento del polímero debido a las interacciones químicas establecidas entre sus cadenas y las áreas superficiales externas de HZSs, y está de acuerdo con el hecho de que la interacción de relleno inorgánico-polímero es comparable a la de los materiales compuestos con mayor mesoporosidad.

Tabla 5.4. Carga real (CR) de HZS y temperatura de transición vítrea (T_g) en función de la carga másica nominal de HZS para HZS-PSF y HZS-PI MMMs. Notar que los valores de T_g para Udel[®] P-3500 y Matrimid[®] 5218 reportados en bibliografía [152] son 182 °C y 313 °C, respectivamente.

HZS (% en peso)	PSF-MMM		PI-MMM	
	CR (% en peso)	T_g (°C)	CR [% en peso]	T_g (°C)
0	-	188,5 ($\pm 0,8$)	-	316,7 ($\pm 1,8$)
4	4,5	192,6 ($\pm 1,0$)	4,1	331,7 ($\pm 1,5$)
8	8,2	195,1 ($\pm 1,4$)	7,8	339,8 ($\pm 1,1$)
16	16,3	196,7 ($\pm 1,2$)	15,7	342,2 ($\pm 1,2$)

Los espectros FTIR obtenidos de los diferentes materiales (Figura 5.22) sugieren interacciones por puente de hidrógeno entre los grupos OH en la zeolita (que estarían relacionados con la superficie externa específica evidenciada por las partículas de HZSs) y los grupos aril éter (Ar) y grupos carbonilo en la PSF y PI, respectivamente. Estas interacciones con los dos polímeros se traducen en pequeños desplazamientos vinculados a los enlaces de los grupos Ar-O-Ar (1235 cm^{-1}) y S=O (1294 cm^{-1}) para el caso de la PSF [311] y los grupos C = O ($1673\text{-}1779\text{ cm}^{-1}$) para el caso de la PI [342]. En la Tabla 4.3 se presentó una lista con los diferentes números de onda con su posible asignación de pico.

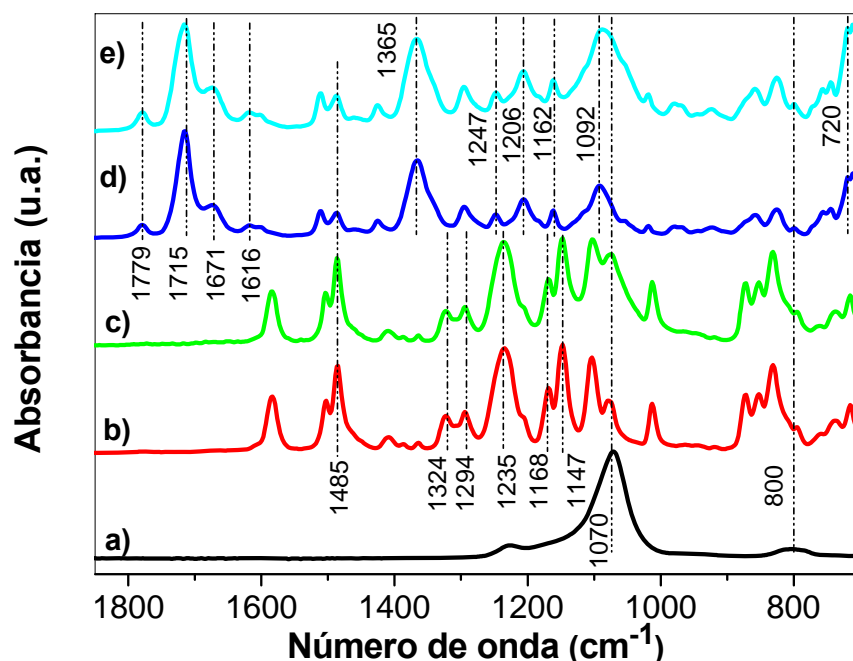


Figura 5.22. Espectros FTIR de: a) HZSs; b) membrana de PSF; c) 8 % en peso HZS-PSF MMM; d) membrana de PI; e) 8 % en peso HZS-PI MMM.

5.3.3. Resultados de separación de gases

Se presentan los resultados de separación de gases de las MMMs preparadas con HZSs con los polímeros comerciales. Además, estos resultados se compararán con los de las MMMs preparadas con otros materiales nanoestructurados porosos, como las MSSs (Capítulo 4) o los S1Cs, y con el polímero sintetizado: 6FDA-DAM.

5.3.3.1. Comparación de las membranas híbridas de HZSs con los diferentes materiales nanoestructurados porosos

Se evaluaron las MMMs con distintos porcentajes de HZSs en las separaciones de las mezclas de gases H_2/CH_4 , CO_2/N_2 y O_2/N_2 . La separación de gases más estudiada es la de O_2/N_2 [7], con el fin de enriquecer oxígeno o nitrógeno, mientras las otras estarían relacionadas con la purificación de H_2 [343] y la captura

de CO₂ [344]. Estas tres mezclas se corresponden probablemente con los procesos de separación en fase gas más importantes en la actualidad, según se ha introducido previamente.

La adición de rellenos microporosos que actúan como tamices moleculares a menudo disminuye la permeabilidad de las MMMs [125]. Sin embargo, la estructura de zeolita utilizada aquí, las HZSs, con el espacio interior vacío puede favorecer la difusividad del gas, causando un incremento de la permeabilidad. De hecho, los espacios vacíos proporcionados por las HZSs son de alguna manera similares a aquéllos generados por la disrupción del empaquetamiento y el enlace de las cadenas de polímero por la presencia de determinados rellenos [116] que conducen a un aumento de volumen libre de polímero. Esto, junto con su hidrofobicidad (que permite una buena interacción con los polímeros), es la razón por la cual la silicalita-1 se ha utilizado como relleno para MMMs [105, 128, 282, 319, 345], a veces combinada con polisulfona o poliimida.

En la Figura 5.23 se observa para H₂ el aumento de la permeabilidad con la carga de material inorgánico. Además, dado que el H₂ difunde más rápido que el CH₄ debido a su menor diámetro cinético (0,29 vs. 0,38 nm), la selectividad H₂/CH₄ aumenta hasta una carga óptima del 8% en peso. Cargas de HZSs menores del 8% también presentan el beneficio del aumento de rigidez de la matriz polimérica (de acuerdo con la observación anterior de la variación de T_g) y la selectividad por difusión esperada a través de la microporosidad de la silicalita-1, que favorece la difusión de H₂ sobre la de CH₄. De hecho, las difusividades de H₂ y CH₄ encontradas en silicalita-1 (medidas a 35 °C) fueron del 6,6·10⁻⁹ y 1,3·10⁻⁹ m²/s, respectivamente [346]. A mayores cargas de HZSs, los canales de by-pass podrían conectar los huecos existentes entre las partículas de esferas de silicalita-1 ya que, según se aprecia en la Figura 5.23, las membranas mixtas del 16% en peso de HZSs ofrecen valores de selectividad cercanos a los de los polímeros puros.

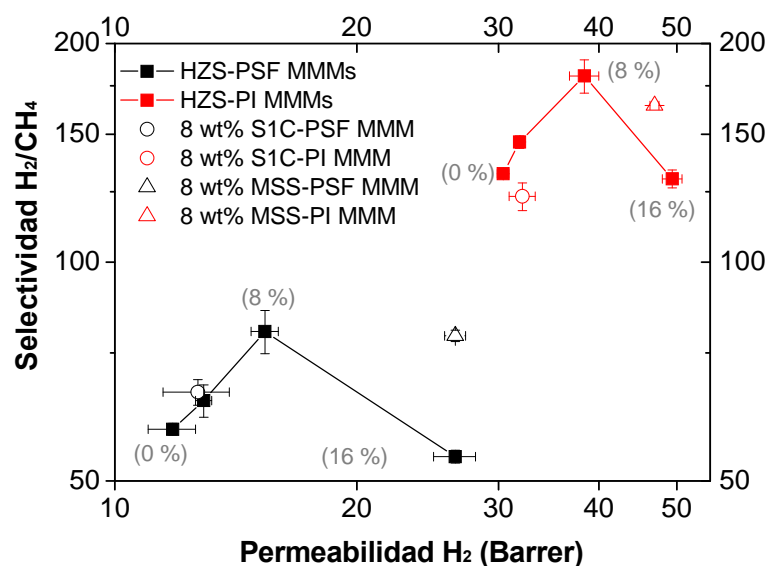


Figura 5.23. Selectividad H₂/CH₄ en función de la permeabilidad de H₂ para MMMs de 0, 4, 8 y 16 % en peso de HZSs (cuadrados) en PSF (en negro) y en PI (en rojo). Por comparación, también se presentan los resultados de MMMs del 8 % en peso de S1Cs (círculos) y MSSs (triángulos).

Además, el efecto positivo del relleno inorgánico aquí formulado se demuestra para ambos polímeros: PSF y PI (con las ventajas de este último de ser un material de membrana algo más permeable). Como se observa en la Figura 5.23, la mayor selectividad H₂/CH₄ fue de 180 (que corresponde a valores de permeabilidad de H₂ de 38,4 Barrer) para 8 % en peso HZS-PI MMM, mientras que la mayor permeabilidad de H₂ fue de 49,3 Barrer (junto con una selectividad H₂/CH₄ de 130) para 16 % en peso HZS-PI MMM. Vale la pena mencionar que tanto la permeabilidad de H₂ como la selectividad H₂/CH₄ fueron 30,4 Barrer y 132 para membranas puras de PI, respectivamente. Se han reportado mejoras tanto de permeabilidad como de selectividad en MMMs delgadas con sílice no porosa [116], ZSM-5 mesoporizada [153], y como se ha visto en el Capítulo 4 con partículas de sílice mesoporosa ordenada tipo MCM-41 como relleno inorgánico. Finalmente, el incremento en permeabilidad con la carga sugiere que la penetración de las cadenas poliméricas podría no afectar al interior de las esferas de silicalita-1.

Se obtuvieron también buenos resultados para las separaciones de las mezclas CO₂/N₂ (Figura 5.24) y O₂/N₂ (Figura 5.25) con las mismas membranas híbridas. Dado su interés, se trata de dos mezclas estudiadas previamente con membranas de PSF [14] y PI [153] puras, MMMs basadas en PSF y PI [14, 16, 153], e incluso con membranas de silicalita-1 puras [347, 348]. Las pequeñas diferencias en tamaño que existen entre CO₂ (0,33 nm) y N₂ (0,36 nm) son consistentes con las cercanas difusividades de polímero para ambas moléculas: $1,1 \cdot 10^{-12}$ - $2,0 \cdot 10^{-12}$ vs. $1,1 \cdot 10^{-12}$ - $1,2 \cdot 10^{-12}$ m²/s para PSF pura [14, 317, 319] y $2,6 \cdot 10^{-13}$ vs. $1,6 \cdot 10^{-13}$ m²/s para PI pura [153, 349]. La selectividad de CO₂ se atribuye a diferencias de solubilidad. De hecho, los coeficientes de solubilidad son mayores para CO₂ que para N₂ en ambos polímeros: PSF pura (2,1-4,0 vs. 0,13-0,15 cm³(STP)/(cm³·atm)) [14, 317, 319] y PI pura (1,5 vs. 1,2 cm³(STP)/(cm³·atm)) [153, 349]. Por lo tanto, en el caso de la PSF, aunque la selectividad por difusividad CO₂/N₂ es ligeramente menor que uno, la selectividad por solubilidad CO₂/N₂ es 26,8, dando una selectividad por permeabilidad de 26,6. Este valor está próximo a las selectividades experimentales de CO₂/N₂ medidas en este trabajo como cociente de sus permeabilidades para membranas de PSF puras en la separación de la mezclas de gases equimolares (24,3).

Atendiendo al relleno inorgánico, la silicalita-1 tiene capacidades de adsorción máxima para CO₂ y N₂ de 4,8 y 4,5 mmol/g, respectivamente, en buen acuerdo con los valores calculados aquí para HSZs (que se mostrarán en el siguiente subapartado), mientras que las difusividades de CO₂ y N₂ para silicalita-1 [346] (estimadas a 35 °C) son $1,6 \cdot 10^{-10}$ vs. $1,5 \cdot 10^{-9}$ m²/s, respectivamente. En este caso es más relevante la entalpía de adsorción, la cual claramente favorece al CO₂ (24,1-27,4 kJ/mol) sobre el N₂ (13,8-18,5 kJ/mol) [346, 350, 351] y justifica el uso de las zeolitas como relleno inorgánico en esta separación. De hecho, si se mira la adsorción preferencial de CO₂, las membranas con zeolita de tipo MFI se han aplicado con éxito para separar mezclas de CO₂/N₂ [348, 352]. Se ha encontrado un óptimo al 8% en peso de carga al igual que en las partículas esféricas de sílice mesoporosa con PSF del capítulo anterior.

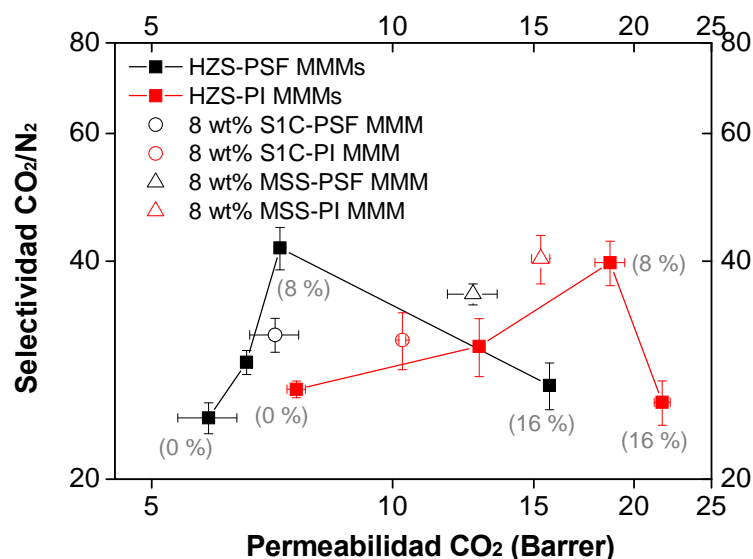


Figura 5.24. Selectividad CO₂/N₂ en función de la permeabilidad de CO₂ para MMMs de 0, 4, 8 y 16 % en peso de HZSs (cuadrados) en PSF (en color negro) y en PI (en color rojo). Por comparación, también se presentan los resultados de MMMs del 8 % en peso de S1Cs (círculos) y MSS (triángulos).

Como se muestra en la Figura 5.24, la mayor selectividad CO₂/N₂ fue 41,7 (permeabilidad de CO₂ = 7,2 Barrer) para 8 % HZS-PSF MMM, mientras que la mayor permeabilidad de CO₂ fue 21,7 Barrer (selectividad CO₂/N₂ = 25,5) para 16 % HZS-PI MMM. Los valores de las membranas de PSF puras son 5,9 Barrer para la permeabilidad de CO₂ (intervalo en bibliografía de 4,5-6,3 Barrer), y 0,24 Barrer para la permeabilidad de N₂ (intervalo de 0,18-0,25 Barrer) con una selectividad de CO₂/N₂ de 24,3 (intervalo de 22,4-26,2) [14, 317, 319]. Se puede decir lo mismo para membranas de PI: permeabilidad de CO₂ = 7,6 Barrer (intervalo en bibliografía de 6,5-7,3 Barrer), permeabilidad de N₂ = 0,28 Barrer (intervalo de 0,22-0,28 Barrer) y selectividad CO₂/N₂ = 26,6 (rango de 25,0-33,1) [153, 280, 318]. La Tabla 5.5 compara estos valores experimentales de membranas poliméricas para las tres mezclas de gases: H₂/CH₄, CO₂/N₂ y O₂/N₂, con aquellos obtenidos en la bibliografía para PSF y PI y cuyos intervalos se han ido intercalando en el texto. Además de mostrar los valores numéricos de permeabilidades y selectividades de las representaciones realizadas en las Figuras 5.23-5.25, se recogen los correspondientes

intervalos sacados de la bibliografía de MMMs con MCM-41 y MCM-48 y PSF (mencionados previamente en el Capítulo 4) y de MMMs de ZSM-5-PI. Al igual que en tablas anteriores, los números entre paréntesis al lado del nombre de la membrana muestran el número de experimentos de separación realizados con diferentes muestras de membrana.

El O_2 y N_2 son (desde el punto de vista de la difusión y la adsorción) moléculas más similares que los otros dos pares de gases estudiados, por lo que los resultados con la mezcla de O_2/N_2 fueron más moderados, pero visibles también. Al igual que otros estudios previos relacionados con el polímero puro y membranas mixtas, los puntos de partida (permeabilidad-selectividad) son menores que las otras dos mezclas, y la permeabilidad de O_2 es mayor a la de N_2 [1, 7, 14, 153, 349]. La Figura 5.25 muestra de nuevo el mismo óptimo de carga de relleno inorgánico en términos de selectividad de O_2/N_2 , siendo para este caso de 8,5 (permeabilidad de O_2 = 2,8 Barrer) para 8 % HZS-PI MMM, mientras que la mayor permeabilidad de O_2 es de 4,5 Barrer (selectividad O_2/N_2 = 6,0) para el 16 % HZS-PI MMM. Para este caso los valores de la literatura del material polimérico puro (y presentados de igual forma que para el resto de mezclas en la Tabla 5.5) comprenden los intervalos 0,98-1,4 Barrer frente al valor experimental para las membranas de PSF: 1,6 Barrer de permeabilidad de O_2 . Atendiendo al N_2 , se obtiene una permeabilidad de 0,34 Barrer (intervalos de 0,18-0,25 Barrer) con selectividades O_2/N_2 de 4,7 (ligemente inferiores a las obtenidas por otros autores, obteniendo valores entre 5,4 y 5,8) [14, 317, 319]. Lo mismo se puede mencionar para las membranas de PI puras: permeabilidad de O_2 = 1,9 Barrer (intervalo de 1,5-1,7 Barrer), permeabilidad de N_2 = 0,35 Barrer (intervalo de 0,22-0,28 Barrer) y selectividades O_2/N_2 = 5,5 (intervalo de 6,0-6,6) [153, 280, 318].

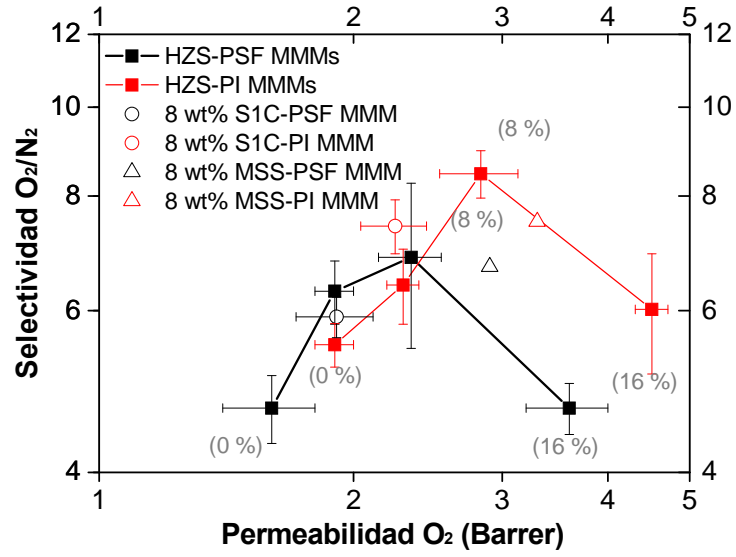


Figura 5.25. Valores de selectividad O_2/N_2 en función de la permeabilidad de O_2 para MMMs de 0, 4, 8 y 16 % en peso de HZSs (cuadrados) en PSF (en color negro) y en PI (en color rojo). Por comparación, también se presentan los resultados de MMMs del 8 % en peso de S1Cs (círculos) y MSS (triángulos).

Tabla 5.5. Comparación de los parámetros permeoselectivos de este trabajo con los obtenidos de polímero puro y MMMs similares en la literatura.

Muestra *	Mezcla de gases equimolar H ₂ -CH ₄			Mezcla de gases equimolar CO ₂ -N ₂			Mezcla de gases equimolar O ₂ -N ₂		
PSF Udel® MMMs	P H ₂ (Barrer)	P CH ₄ (Barrer)	S H ₂ /CH ₄	P CO ₂ (Barrer)	P N ₂ (Barrer)	S CO ₂ /N ₂	P O ₂ (Barrer)	P N ₂ (Barrer)	S O ₂ /N ₂
Ahn y cols. 2008 [317]	11,8	0,22	53,6	5,9 (±0,5)	0,24 (±0,01)	24,3 (±1,2)	1,6 (±0,2)	0,34 (±0,05)	4,7 (±0,4)
Kim y cols. 2008 [15]	-	0,17	-	6,3	0,24	26,2	1,4	0,24	5,8
McHattie y cols. 1991 [319]	-	0,25	-	4,5	0,18	24,8	0,98	0,18	5,4
PSF Udel® (2)	11,8 (±0,2)	0,20 (±0,01)	58,9 (±0,1)	5,9 (±0,5)	0,24 (±0,01)	24,3 (±1,2)	1,6 (±0,2)	0,34 (±0,05)	4,7 (±0,4)
4 % HZS-PSF (2)	12,9(±0,3)	0,20 (±0,01)	64,5(±3,3)	6,6 (±0,1)	0,23 (±0,01)	29,0 (±1,1)	1,9 (±0,1)	0,30 (±0,04)	6,3 (±0,5)
8 % HZS-PSF (4)	15,4 (±0,6)	0,19 (±0,01)	80,3 (±5,5)	7,2 (±0,1)	0,17 (±0,01)	41,7 (±2,8)	2,3 (±0,2)	0,34 (±0,03)	6,9 (±1,4)
16 % HZS-PSF (2)	26,5 (±1,6)	0,49 (±0,02)	54,0 (±1,1)	15,7 (±0,2)	0,58 (±0,04)	26,9 (±2,0)	3,6 (±0,4)	0,79 (±0,09)	4,7 (±0,3)
8 % S1C-PSF (2)	12,7 (±1,2)	0,19 (±0,02)	66,3 (±2,7)	7,1 (±0,5)	0,23 (±0,03)	31,6 (±1,7)	1,9 (±0,2)	0,32 (±0,02)	5,9 (±0,3)
8 % MSS-PSF (3)	26,5 (±0,8)	0,34 (±0,01)	79,2 (±1,4)	12,6 (±0,9)	0,35 (±0,02)	36,0 (±1,2)	2,9	0,43	6,7
10 % MCM-41 [9, 15] y -48 [14]	-	0,29-0,59	-	6,6-10,5	0,28-0,35	23,6-29,7	1,4-1,8	0,28-0,35	5,0-5,8
PI Matrimid® MMMs	P H ₂ (Barrer)	P CH ₄ (Barrer)	S H ₂ /CH ₄	P CO ₂ (Barrer)	P N ₂ (Barrer)	S CO ₂ /N ₂	P O ₂ (Barrer)	P N ₂ (Barrer)	S O ₂ /N ₂
Hosseini y cols. 2008 [280]	27,2	0,21	129,3	7,0	0,28	25,0	1,7	0,28	6,0
Shao y cols. 2008 [343]	23,7	0,19	124,7	6,5	0,28	28,0	1,7	0,28	6,0
Zhang y cols. 2008 [153]	17,5	0,21	83,3	7,3	0,22	33,1	1,5	0,22	6,6
PI Matrimid® (2)	30,4 (±0,5)	0,23 (±0,03)	132,4 (±0,9)	7,6 (±0,2)	0,28 (±0,01)	26,6(±0,7)	1,9 (±0,1)	0,35 (±0,01)	5,5 (±0,3)
4 % HZS-PI (2)	31,9(±0,2)	0,22 (±0,07)	146,4 (±2,9)	12,8(±0,2)	0,39 (±0,06)	30,5 (±2,8)	2,3 (±0,1)	0,37 (±0,02)	6,4 (±0,6)
8 % HZS- PI (3)	38,4 (±1,6)	0,22 (±0,02)	180,3 (±9,5)	18,7 (±0,8)	0,44 (±0,03)	39,8 (±2,8)	2,8 (±0,3)	0,34 (±0,01)	8,5 (±0,5)
16 % HZS- PI (2)	49,3 (±1,4)	0,38 (±0,04)	130,2 (±3,7)	21,7 (±0,5)	0,85 (±0,09)	25,5 (±1,8)	4,5 (±0,2)	0,77 (±0,01)	6,0 (±0,9)
8 % S1C- PI (3)	32,1 (±1,2)	0,27 (±0,02)	123,2 (±5,4)	10,3 (±0,1)	0,33 (±0,04)	31,1 (±2,8)	2,2 (±0,2)	0,30 (±0,01)	7,4 (±0,5)
10 % ZSM-5-PI [153]	22,0	0,30	73,5	9,0	0,34	26,5	1,7	0,34	5,0
8 % MSS-PI (3)	46,9 (±0,6)	0,29 (±0,02)	164,4 (±1,9)	15,3 (±0,4)	0,62 (±0,06)	40,3 (±3,1)	3,3	0,44	7,5
10 % MCM-48-PI [153]	23,1	0,28	82,6	9,4	0,30	31,3	1,9	0,30	6,4

* cargas en MMMs, porcentaje en peso.

Para justificar el relleno inorgánico especial utilizado aquí en la preparación de MMMs, se emplearon cargas del 8 % de cristales de silicalita-1 convencionales con ambos polímeros PSF y PI. Los resultados se pueden observar en las Figuras 5.23-5.25 y en la Tabla 5.5 para las mezclas de gases binarias H_2/CH_4 , CO_2/N_2 y O_2/N_2 . Como era de esperar, en la mayoría de los casos las membranas de S1Cs-polímero mostraron mejores separaciones que el polímero puro correspondiente. Sin embargo, cuando esta comparación se realiza entre membranas mixtas de HZSs y S1Cs al mismo nivel de carga, al 8 % en peso, las HZSs-MMMs presentaron siempre mayores selectividades y permeabilidades. La mejora en selectividad se atribuye al buen enlace establecido entre los polímeros y la rugosidad externa de las esferas huecas de silicalita-1 que están compuestas por gran cantidad de cristales intercrecidos con una dimensión que cae en el intervalo nanométrico. La mejora de permeabilidad está relacionada no solo con el volumen libre generado por la disrupción de las cadenas de polímero (algo que también es producido por S1Cs) sino también por el espacio hueco presente en cada partícula de HZS. La Figura 5.26b representa esta idea: las moléculas que permean selectivamente en el relleno inorgánico hueco pueden pasar a su través más fácilmente que las moléculas que no presentan difusión o adsorción favorecida por la zeolita. Finalmente, merece la pena mencionar que las MSSs-MMMs (triángulos blancos en las Figuras 5.23 y 5.25 para las mezclas H_2/CH_4 y O_2/N_2) mostraron mayores permeabilidades con solo pequeñas disminuciones de selectividad para la misma carga de relleno inorgánico (8 %). El flujo de transporte en el material mesoporoso resultó ser mayor que la combinación caparazón de material zeolítico con hueco interno. En la Figura 5.26a se presenta, del mismo modo, el esquema de permeación a través de las MMMs de MSSs. Se muestra similar comportamiento a diferencia de que en este caso el relleno es denso.

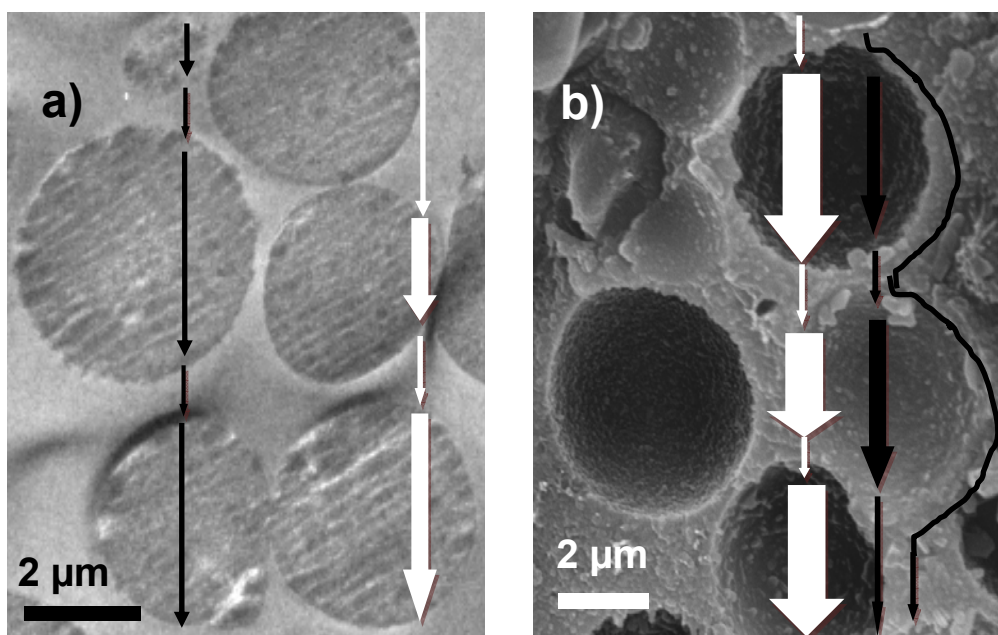


Figura 5.26. Imagen de: a) TEM de 8 % en peso MSS-PSF MMM, b) SEM de 8% en peso HZS-PSF MMM. Las flechas blancas gruesas y finas representan el transporte de H_2 , CO_2 y O_2 (la molécula que permea más rápido en cada mezcla binaria) a través de las fases inorgánicas y orgánicas en las mezclas H_2/CH_4 , CO_2/N_2 y O_2/N_2 , mientras que las flechas negras finas representan CH_4 y N_2 en las mismas mezclas a través de las fases de MSS o HZS y PSF, respectivamente.

A su vez, es preciso señalar que algunas de las HZSs embebidas en polímero en su observación en TEM no han ofrecido hueco perfecto, sino que algo de polímero se ha localizado en su interior, según se puede apreciar en la Figura 5.27. Por EDX (Tabla 5.6) se muestran las composiciones de las diferentes zonas por EDX de la Figura 5.27a, tanto dentro y fuera de la HZS (que corresponden al polímero) como la composición de la concha de silicalita-1. Este efecto podría deberse a que el polímero penetra en el interior de la esfera hueca debido a algún defecto intercrystalino en el caparazón creado de silicalita-1 en la síntesis hidrotermal.

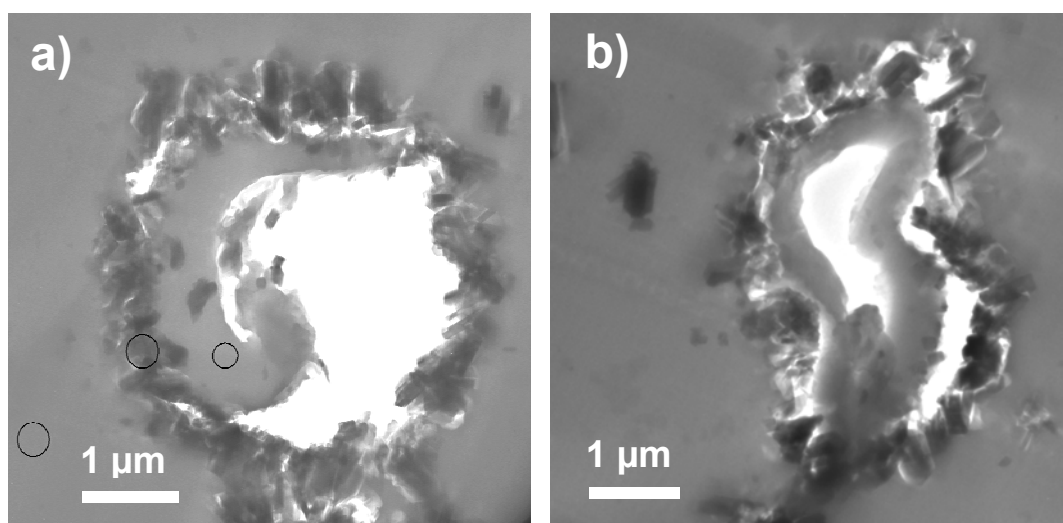


Figura 5.27. a) y b) imágenes de TEM de HZS al 8% en peso de PSF.

Tabla 5.6. Composición elemental medida por EDX de las zonas marcadas en círculo en la Figura 5.27.

Espectro	Análisis elemental (% en peso)			
	C	O	Si	S
dentro HZS	84,1	7,8	0,0	8,1
caparazón Silicalita-1	14,9	45,3	39,8	0,0
fuera HZS	84,0	8,2	0,4	7,4

Para ampliar de forma breve el estudio conjunto de los dos materiales principales de la tesis: las HZSs (de este Capítulo 5) y las MSSs (del Capítulo 4), se ha preparado una membrana con el 4% en peso de MSSs y 4% en peso de HZSs (total de 8%) en matriz de PSF. De esta forma se puede estudiar el comportamiento de las MMMs preparadas con ambos materiales nanoestructurados porosos y comprobar si existiera un efecto sinérgico al adicionar conjuntamente, y en proporciones iguales, los dos materiales. La Figura 5.28 muestra una imagen de SEM de la membrana obtenida: MSSs y HZSs embebidas en la matriz polimérica donde se aprecia el buen contacto de ambos materiales nanoestructurados porosos en la matriz polimérica. Se han analizado las propiedades de separación de gases para la mezcla

O₂/N₂ obteniéndose mejoras en la permeabilidad del gas menos voluminoso (O₂) de 1,9 a 2,4 Barrer (al añadir el 4% de MSS al compuesto 4% HZS-PSF) y manteniendo similar la permeabilidad del gas más voluminoso (N₂), de 0,34 a 0,32 Barrer. Estos valores de permeabilidades hacen que se obtenga una mejora significativa de la selectividad O₂/N₂ con un valor de 7,7 (al contener el 4% de cada material inorgánico). Por tanto, la selectividad obtenida es mayor a la que se alcanzó para 8% HZS-PSF MMM y 8% MSS-PSF MMM siendo de 6,9 y 6,7, respectivamente (ver Tabla 5.5).

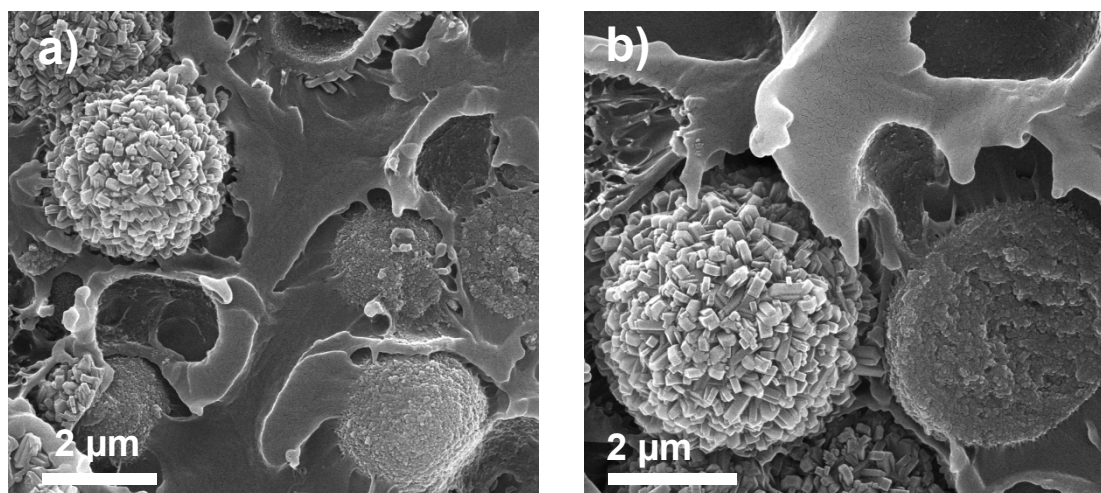


Figura 5.28. Imágenes de SEM de la sección transversal de MMM de (4%MSSs+4%HZSs)-PSF.

Por último, se va a mostrar brevemente los resultados de permeación de las cuatro mezclas de gases: H₂/CH₄, CO₂/N₂, CO₂/CH₄ y O₂/N₂ obtenidos con membranas preparadas con el material zeolítico estudiado en este apartado, las HZSs, y con el polímero sintetizado 6FDA-DAM (Tabla 5.7). En este caso el porcentaje de carga utilizado fue del 6% en peso de HZSs en 6FDA-DAM. Notar que no se han preparado membranas mixtas del 12 % en peso de HZSs, carga que siguiendo esta trayectoria, podría ser su valor óptimo. Si se comparan las MMMs del 6 % MSS-6FDA-DAM con las del 6 % HZS-6FDA-DAM, las selectividades de H₂/CH₄ pasan de 20,0 a 25,4; para CO₂/N₂ de 18,8 a 27,1; para CO₂/CH₄ de 25,8 a 31,1; y para

O₂/N₂ de 3,8 a 4,4. Sin embargo, la permeabilidad de las membranas preparadas con MSSs es altamente superior a la de aquellas obtenidas con HZSs (ver Tabla 4.13). Además de medirse estas membranas en el sistema de permeación por el procedimiento cromatográfico, se usó el método de tiempo de retraso, previamente utilizado en las MMMs de MSSs y 6FDA-DAM. La Tabla 5.8 presenta los resultados de las permeabilidades individuales y selectividades ideales para las 6 % HZS-6FDA-DAM obteniendo similares valores de permeabilidad con leves incrementos en selectividad cuando se compara con los resultados alcanzados al separar las cuatro mezclas de gases equimolares.

Tabla 5.7. Separación de gases de membranas puras de 6FDA-DAM y del 6% en peso de HZS-6FDA-DAM para las mezclas equimolares: a) H₂/CH₄. b) CO₂/N₂. c) CO₂/CH₄ y d) O₂/N₂, medidos a 35 °C y ΔP ~ 2 bar.

a)	Membranas	P H ₂ (Barrer)	P CH ₄ (Barrer)	Selectividad H ₂ /CH ₄
	Pura 6FDA-DAM	480	29,1	16,5
	HZS-6FDA-DAM MMM	541	21,3	25,4

b)	Membranas	P CO ₂ (Barrer)	P N ₂ (Barrer)	Selectividad CO ₂ /N ₂
	Pura 6FDA-DAM	604	36,5	16,5
	HZS -6FDA-DAM MMM	670	25,8	27,1

c)	Membranas	P CO ₂ (Barrer)	P CH ₄ (Barrer)	Selectividad CO ₂ /CH ₄
	Pura 6FDA-DAM	681	31,9	21,4
	HZS -6FDA-DAM MMM	712	22,9	31,1

d)	Membranas	P O ₂ (Barrer)	P N ₂ (Barrer)	Selectividad O ₂ /N ₂
	Pura 6FDA-DAM	126	37,7	3,3
	HZS -6FDA-DAM MMM	136	30,6	4,4

Tabla 5.8. Separación de gases mediante el sistema de “time lag”: a) permeabilidades individuales y b) selectividades ideales de 6FDA-DAM y del 6% en peso de HZS-6FDA-DAM para: H₂, O₂, N₂, CO₂ y CH₄ medidos a 35 °C y ΔP ~ 2 bar.

a)	Membranas	P H ₂ (Barrer)	P CO ₂ (Barrer)	P N ₂ (Barrer)	P CH ₄ (Barrer)	P O ₂ (Barrer)
	Pura 6FDA-DAM	473	595	38,5	30,1	127
	HZS-6FDA-DAM MMM	579	637	29,8	25,8	142

b)	Membranas	Selectividad H ₂ /CH ₄	Selectividad CO ₂ /N ₂	Selectividad CO ₂ /CH ₄	Selectividad O ₂ /N ₂
	Pura 6FDA-DAM	15,7	15,5	19,8	3,3
	HZS-6FDA-DAM MMM	22,4	21,4	24,7	4,8

5.3.3.2. *Parámetros de adsorción de gases de los diferentes materiales*

Para tener una mayor comprensión del comportamiento de todos los materiales estudiados en este apartado se midieron las isothermas de adsorción. La Figura 5.29 muestra las isothermas de adsorción de O₂, N₂, CH₄ y CO₂ a 35 °C para las HZSs. Los resultados obtenidos se ajustaron a la ecuación de Langmuir (Ec.5.1), con nomenclatura diferente a la Ec.2.8, expresión del “modo dual”, propio de polímeros que adsorben tanto en las regiones de la ley de Henry como en las de Langmuir. En este caso solo hay adsorción tipo Langmuir, propia de los materiales inorgánicos:

$$\theta = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \xrightarrow{\text{linealización}} \frac{1}{q} = \frac{1}{q_M} + \frac{1}{q_M \cdot K_A} \frac{1}{P_A} \quad (\text{Ec.5.1})$$

donde $\theta = q/q_M$ es la ocupación de la superficie del sólido adsorbente; q , la cantidad adsorbida (mmol/g) a la presión parcial del adsorbato P_A (bar); q_M , la máxima cantidad adsorbida en la superficie del sólido (mmol/g); y K_A (bar⁻¹), la constante de adsorción para el equilibrio en la superficie de un cierto adsorbato A [353]. Los parámetros q_M y K_A se pueden obtener mediante linealización de esta ecuación y el gráfico de la inversa de q vs. la inversa de P_A . Las capacidades de saturación (q_M) para O₂, N₂, CH₄ y CO₂ obtenidos son, respectivamente, 4,1; 4,1; 4,5 y 4,8 mmol/g.

Estos valores están en buen acuerdo con otros reportados por Bakker y cols. [346] y van den Bergh y cols. [354] para zeolitas tipo MFI.

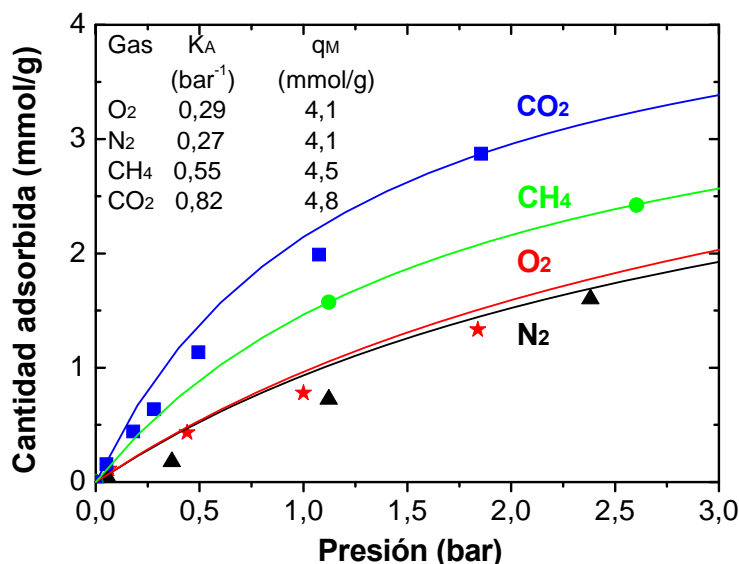


Figura 5.29. Isotermas de adsorción experimentales (símbolos) y calculadas (líneas) para O₂, N₂, CH₄ y CO₂ en HZSs. Temperatura de medida = 35 °C.

Para completar el trabajo, y teniendo en cuenta que el adsorbato que ha proporcionado mayores adsorciones ha sido el CO₂, se han medido las curvas de adsorción de este gas para el resto de materiales. Las mejoras alcanzadas en MMMs con HZSs como carga inorgánica en la separación CO₂/N₂ están relacionadas con la mayor capacidad de adsorción de las partículas de HZS mostrada en la Figura 5.30. De hecho, los valores de q_M para CO₂ son para esferas de sílice mesoporosas (MSSs), cristales de silicalita-1 (S1Cs) y esferas huecas de silicalita-1 (HZSs) 3,9; 4,4, y 4,8 mmol/g, respectivamente.

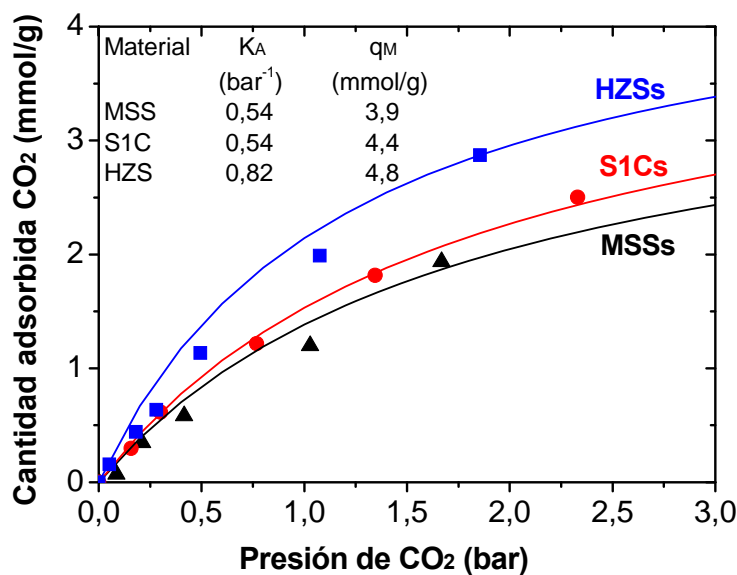


Figura 5.30. Isothermas de adsorción experimentales (símbolos) y calculadas (líneas) de CO_2 para HZSs, MSSs y S1Cs. Temperatura de medida = 35 °C.

5.4. CONCLUSIONES

A continuación se extraen las conclusiones más relevantes de este capítulo y adicionales al capítulo anterior:

- Se han preparado con éxito MMMs con diferentes porcentajes de carga (entre 0-16 % en peso) y con distintos materiales nanoestructurados porosos: esferas huecas de silicalita-1 (HZSs) y cristales de silicalita-1 (S1Cs), además de las MSSs funcionalizadas con $\text{Mg}(\text{OH})_2$, en su mayoría con diversas matrices poliméricas, como por ejemplo, PSF Udel[®], PI Matrimid[®] y 6FDA-DAM.
- Las membranas anteriores han mejorado las propiedades de separación de gases de las membranas poliméricas puras a 35 °C en mezclas de gases H_2/CH_4 , CO_2/N_2 , O_2/N_2 y CO_2/CH_4 . En las MMMs con PSF y con PI la permeabilidad aumenta con la carga inorgánica obteniendo el máximo de selectividad para el 8% en peso. Asimismo, se obtienen claras mejoras en la

separación de gases en MMMs de 6FDA-DAM al introducir el 6% en peso de Mg-MSSs y HZSs.

- El proceso de extracción química para activar las MSSs, energéticamente favorecido, ofrece resultados de separación de gases análogos a los del material calcinado. Las MSSs sin calcinar presentan huecos interfaciales en el polímero debido al bloqueo de los poros con el agente estructurante no eliminado ofreciendo altas permeabilidades de los gases con factores de separación muy pequeños.
- La modificación química de las MSSs mediante el método de Grignard hizo desaparecer la textura mesoporosa ordenada propia de la MCM-41 (como se vio por LA-XRD y BJH), dejando una superficie con filamentos de hidróxido de magnesio. Las imágenes de SEM revelan un contacto aceptable dada la rugosidad del material.
- La buena dispersión de las HZSs se atribuye a los mismos factores relativos a las MSSs, es decir, forma esférica y tamaño en el intervalo micrométrico, además de poseer una microporosidad regular. La mejora en selectividad se produce por el buen enlace establecido entre los polímeros y la rugosidad externa de las HZSs que están compuestas por gran cantidad de cristales intercrecidos y que presentan al menos una dimensión nanométrica. La mejora de permeabilidad está relacionada no solo con el volumen libre generado por la disrupción de las cadenas de polímero sino también por el espacio hueco. La Tabla 5.9 resume las ventajas de las membranas preparadas con HZSs y discutidas a lo largo del capítulo, incluyendo las propiedades de las MSSs-MMMs estudiadas en el capítulo previo.

Tabla 5.9. Resumen de las ventajas de las HZSs-MMMs y MSSs-MMMs preparadas en este trabajo.

Propiedades	HZSs	MSSs	Ventajas de HZS-MMMs y MSS-MMMs (vs. polímeros puros u otras MMMs)
Porosidad	microporosidad regular ($\sim 5,5 \text{ \AA}$)	mesoporosidad ordenada bimodal (2,7 y 9 nm)	Incremento de las selectividades (tamizado molecular/penetración de las cadenas) H_2/CH_4 , CO_2/N_2 y O_2/N_2
Área superficial específica externa	$\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$	$\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$	Buen contacto relleno inorgánico-polímero Mayor afinidad debido a su carácter hidrofóbico
Tamaño de partícula	micrométrico ($d_p \sim 4 \text{ \mu m}$)	Micrométrico ($d_p \sim 3 \text{ \mu m}$)	Mejor relación superficie externa/volumen (frente a las partículas nanométricas), baja aglomeración
Morfología	esférica	esférica	Buena dispersión, baja carga inorgánica necesaria
Naturaleza	hueca	densa mesoporosa	Incremento de permeabilidad de gas, aplicación potencial en otras áreas

- Se ha obtenido un posible efecto sinérgico al adicionar conjuntamente, y en proporciones iguales, MSSs y HZSs a la PSF.
- Por último, se han calculado los parámetros de adsorción de gases (máxima cantidad adsorbida, q_M y constante de adsorción para el equilibrio K_A) de O_2 , N_2 , CH_4 y CO_2 para los materiales nanoestructurados porosos estudiados en este capítulo.

Capítulo 6. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS POROSOS (MOFs)

6.1. COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS POROSOS (MOFs)

- 6.1.1. MOFs comerciales
- 6.1.2. Obtención y caracterización de NH₂-MIL-53 (Al, Ga e In)
- 6.1.3. MOFs estudiados en MMMs en la literatura

6.2. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE NH₂- MIL-53 y POLISULFONA UDEL[®]

- 6.2.1. Caracterización de las membranas
- 6.2.2. Resultados de separación de gases

6.3. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE HKUST-1 Y ZIF-8 CON POLISULFONA UDEL[®]

- 6.3.1. Caracterización de las membranas
- 6.3.2. Resultados de separación de gases

6.5. CONCLUSIONES

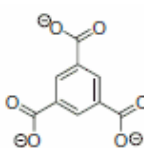

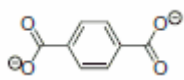
En este último capítulo de resultados se estudia el comportamiento de compuestos organometálicos porosos (denominados más comúnmente como MOFs) embebidos en matriz de polisulfona. Se utilizan tres MOFs diferentes con objeto de explorar las propiedades de adsorción y separación de gases en MMMs MOF-polímero. En primer lugar, se exponen las propiedades más importantes de los diferentes MOFs, se estudia en profundidad las condiciones de síntesis del MOF “NH₂-MIL-53” utilizando distintos procedimientos y clústeres metálicos y se realiza un estudio bibliográfico de los MOFs que se han empleado hasta el momento en MMMs. En segundo lugar se analizan las MMMs preparadas con: (a) el MOF NH₂-MIL-53 (Al) con propiedades excepcionales de basicidad y flexibilidad, y (b) los MOFs comerciales HKUST-1 y ZIF-8, en combinación con la zeolita silicalita-1. En ambos casos es la primera vez que se estudia estos conceptos: por un lado, la introducción de un MOF flexible en polímero y, por otro, la obtención de posibles sinergias mezclando en una misma membrana polimérica dos tipos de materiales nanoestructurados porosos: MOFs y zeolitas.

6.1. COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS POROSOS (MOFs)

6.1.1. MOFs comerciales

En este apartado se van a indicar las propiedades texturales, las diferentes topologías y diámetros de poro, los metales de coordinación (Cu, Zn, Al, etc.) y los distintos grupos de ligandos orgánicos de los MOFs comerciales: HKUST-1, ZIF-8 y MIL-53 (Tabla 6.1), junto con la representación de sus estructuras (Figura 6.1). Los MOFs comerciales HKUST-1 y ZIF-8 fueron suministrados por Sigma-Aldrich (bajo el nombre de BasoliteTM) mientras que el MIL-53 (que también se encuentra de forma comercial) se va a sintetizar en este trabajo con grupos amino explorando diferentes condiciones de síntesis y clústeres metálicos. Como se ha comentado previamente, la diferencia de este MOF con respecto al MIL-53 es el ligando orgánico utilizado (ácido 2-aminotereftálico en lugar de ácido tereftálico) que dota a la estructura de grupos básicos.

Tabla 6.1. Propiedades texturales, tamaños de poro y de partícula y tipo de ligando e ion metálico de los MOFs comerciales HKUST-1, ZIF-8 y MIL-53.

MOF	Topología de poro	Tamaño poro (nm)	ρ_{bulk} (g/cm ³)	Area BET (m ² /g)	V_{poro} (cm ³ /g)	Ligando orgánico	Ion metal	Distribución tamaños partícula
HKUST-1 [Cu ₃ (BTC) ₂] (Basolite C300™) [200, 217, 355, 356] (C ₁₈ H ₆ Cu ₃ O ₁₂)	Canales 3D. Estructura tetraédrica	Caja: 1,0-1,2 Ventana: 0,6	0,35 ^a	1500-2100 ^a	0,50	BTC: (1,3,5- benceno tricarboxilato), también denominado ácido trimésico 	Cu ²⁺	16μm ^a 7,7 ± 2,7μm ^b
ZIF-8 (Basolite Z1200™) [237] (C ₈ H ₁₂ N ₄ Zn)	Canales 3D. Estructura tetraédrica (zeolítica tipo SOD)	Caja: 1,16 Ventana: 0,34	0,35 ^a	1300-1800 ^a	0,62	mIM: 2- metilimidazol 	Zn ²⁺	4,9μm ^a (agregados) 113±32 nm ^b (dispersión)
MIL-53 (Basolite A100™) [242, 243] (C ₈ H ₅ AlO ₅)	Canales 1D forma romboédrica	0,85 (flexible)	0,4	1100-1500 ^a	0,30	BDC: (ácido 1,4- bencenodicarboxilato), también denominado ácido tereftálico (TPA) 	Al ³⁺	31,5 μm ^a

^a Especificaciones Sigma-Aldrich.

^b Analizado por SEM.

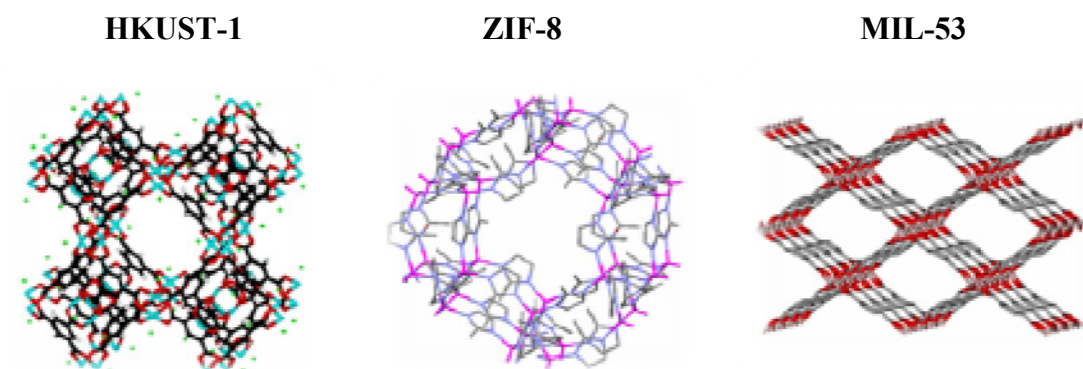


Figura 6.1. Representación de las estructuras de los MOFs: HKUST-1, ZIF-8 y MIL-53 [355].

6.1.2. Obtención y caracterización de NH₂-MIL-53 (Al, Ga e In)

6.1.2.1. Estudio de las condiciones de síntesis y estabilidad

Los procedimientos de síntesis de NH₂-MIL-53 (Al) en *N,N*-Dimetilformamida (DMF) [26, 278] y en agua [279] se han descrito previamente en el Capítulo 3. Estos métodos se han empleado como punto de partida para realizar diferentes síntesis modificando los parámetros que aparecen en la Tabla 6.2 para seleccionar aquellas que, según la morfología y cristalinidad, predigan una mejor compatibilidad con el polímero para lograr un buen desarrollo permeoselectivo en MMMs. Cabe recordar que con el clúster Al en DMF se ha empleado la sal Al(NO₃)₃·9H₂O y en agua AlCl₃·6H₂O, mientras que para Ga e In, en DMF en agua, se usaron sus nitratos (Ga(NO₃)₃·y In(NO₃)₃). El ligando es ácido 2-aminotereftálico.

Tabla 6.2. Relación de síntesis de NH₂-MIL-53.

Nº exp.	Metal	Disolvente	Calentamiento	Condiciones de síntesis		
				Temp.	Tiempo	Relación molar (sal:ligando:disolvente)
1^a	Al	DMF	convencional	130 °C	72 h	(1 : 1,5 : 186)
2	Al	DMF	convencional	130 °C	36 h	(1 : 1,5 : 186)
3	Al	DMF	convencional	130 °C	72 h	(1 : 1,5 : 93)
4	Al	DMF	convencional	150 °C	72 h	(1 : 1,5 : 186)
5	Ga	DMF	convencional	130 °C	72 h	(1 : 1,5 : 186)
6	In	DMF	convencional	130 °C	72 h	(1 : 1,5 : 186)
7	Al	DMF	microondas	130 °C	2 h	(1 : 1,5 : 186)
8	Al	DMF	microondas	130 °C	7 h	(1 : 1,5 : 186)
9	Al	DMF	microondas	130 °C	10 h	(1 : 1,5 : 186)
10	Ga	DMF	microondas	130 °C	2 h	(1 : 1,5 : 186)
11	In	DMF	microondas	130 °C	2 h	(1 : 1,5 : 186)
12^b	Al	agua	convencional	150 °C	5 h	(1 : 1 : 136)
13	Al	agua	convencional	150 °C	5 h	(1 : 1 : 136) rotación
14	Al	agua	convencional	150 °C	24 h	(1 : 1 : 136)
15	Al	agua	convencional	150 °C	5 h	(1 : 1 : 68)
16	Al	agua	convencional	175 °C	5 h	(1 : 1 : 136)
17	Ga	agua	convencional	150 °C	5 h	(1 : 1 : 136)
18	In	agua	convencional	150 °C	5 h	(1 : 1 : 136)
19	Al	agua	microondas	150 °C	0,5 h	(1 : 1 : 136)
20	Al	agua	microondas	150 °C	1 h	(1 : 1 : 136)
21	Al	agua	microondas	150 °C	2 h	(1 : 1 : 136)
22	Al	agua	microondas	150 °C	1 h	(1 : 1 : 68)
23	Ga	agua	microondas	150 °C	1 h	(1 : 1 : 136)
24	In	agua	microondas	150 °C	1 h	(1 : 1 : 136)

^a Método en DMF [26, 278]; ^b Método en agua [279].

Debido al gran número de síntesis realizadas se van a presentar las imágenes de SEM, difracción de rayos X y análisis termogravimétricos de aquellas seleccionadas para incorporar a la fase polimérica. A partir de estas síntesis el apartado 6.2 presentará la caracterización de las membranas híbridas preparadas con NH₂-MIL-53 (Al, Ga e In) y los resultados de permeación de gases de las fabricadas con NH₂-MIL-53 (Al).

En relación a la cristalografía, es preciso introducir brevemente en este punto que los picos más característicos de la estructura del NH₂-MIL-53 son los correspondientes a los ángulos $2\theta = 9,5^\circ$ y $2\theta = 13^\circ$. El primero es indicativo de estructura de poro abierta (*lp* “*large pore*”) y el segundo de estructura de poro cerrada (*np*, “*narrow pore*”) [265]. A continuación, se explicará el efecto de la flexibilidad de estos MOFs (la “respiración”) teniendo en cuenta sus transiciones estructurales (entre *lp* y *np*) con la presión y la temperatura y atendiendo a los resultados bibliográficos indicados previamente en el Capítulo 2 (apartado 2.4.4.3).

- Síntesis con metal coordinado Al

El mayor número de síntesis se ha realizado utilizando Al como metal coordinado, obteniendo NH₂-MIL-53 (Al). En las síntesis 2-4 (con DMF como disolvente) y 13-16 (en agua) se ha modificado temperatura, tiempo y concentración molar, logrando materiales de morfología similar a la del material de partida [26, 278] y [279], respectivamente, pero con alguna diferencia en cristalinidad. Las Figuras 6.2 y 6.3 muestran, respectivamente, las imágenes de SEM y los difractogramas de rayos X y los análisis termogravimétricos de las síntesis más representativas.

En las síntesis con DMF las partículas nanométricas se muestran aglomeradas (Figura 6.2a y b), lo que resultaría en una difícil dispersión homogénea en la matriz polimérica. Además, cuando ésta se calienta en microondas se obtiene un material menos cristalino (Figura 6.3a) y con morfología menos definida incluso empleando diferentes tiempos de síntesis (2, 7 y 10 h, no mostrado). Si se emplea agua como disolvente la cristalinidad (Figura 6.3a) y la morfología (Figura 6.2c y d) son

similares en ambos procedimientos de calefacción: convencional y microondas, reduciéndose los tiempos de síntesis de 5 h en estufa frente a 30 min en microondas. Se ha probado asimismo con 1 h y 2 h obteniendo resultados análogos (no mostrado). En agua, también se ha sintetizado NH₂-MIL-53 (Al) en rotación, a diferencia de en estático (como el resto de síntesis de este estudio), logrando el mismo material cristalino y morfología. Realizando la síntesis en agua se obtienen tamaños de partícula de aprox. 0,2 x 0,4 x 1 µm. Es preciso notar que en el difractograma de rayos X en condiciones ambientales se presencia conjuntamente las dos estructuras de poro (*lp* y *np*), por lo que se tiene tanto la fase abierta como la cerrada, aunque según la intensidad predomina la cerrada. Además, debe tenerse en cuenta que el material en el ambiente es sensible a la adsorción de moléculas de agua que puedan variar la intensidad de los picos. De hecho, Finsy y cols. [262] expusieron que los grupos hidroxilo en el MIL-53 interaccionaban fuertemente con las moléculas de agua adsorbidas dando lugar a estructuras que respiran en ciertas condiciones.

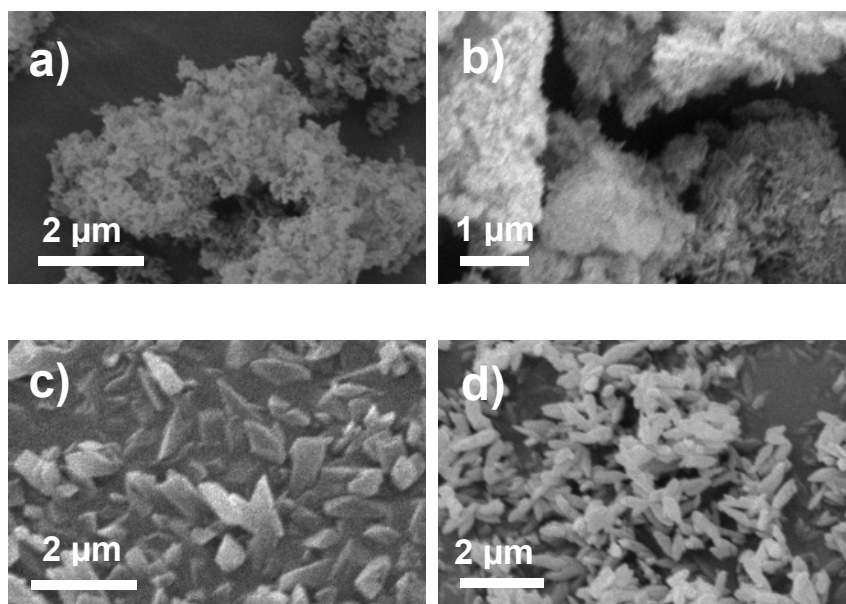


Figura 6.2. Imágenes de SEM de NH₂-MIL-53 (Al) sintetizado en DMF: a) síntesis n° 1 (convencional), b) síntesis n° 7 (microondas); y en agua: c) síntesis n° 12 (convencional), d) síntesis n° 20 (microondas).

La Figura 6.3b muestra el intervalo de estabilidad de los materiales preparados en DMF y en agua. Se observan dos pérdidas de peso. La primera corresponde a la eliminación de las moléculas huésped en los poros (en agua se produce una menor pérdida de peso en comparación con las síntesis realizadas en DMF) y la segunda se debe a la descomposición del ácido 2-aminotereftálico. Anhfeldt y cols. [279] obtuvieron los mismos rangos de temperaturas advirtiéndose que por encima de 410 °C no se apreciaban productos cristalinos. La estructura libre de disolvente es estable hasta aprox. 400 °C y colapsa a mayores temperaturas. Cabe mencionar que en comparación con el MIL-53 (Al), la estabilidad térmica del NH₂-MIL-53 (Al) funcionalizado disminuye debido a la presencia del grupo amino [279]. El MIL-53 presenta una excepcional estabilidad alcanzando los 500 °C. A partir de esta temperatura la estructura colapsa con la salida del ácido tereftálico encapsulado en los poros quedando como residuo Al₂O₃ [242, 279]. Atendiendo a la estabilidad del ligando, hay que tener en cuenta que éste empieza a descomponerse a temperaturas inferiores, 275 °C para el caso del ácido tereftálico [242, 279], y aprox. 250 °C para el ácido 2-aminotereftálico, según advierte la Figura 6.3b.

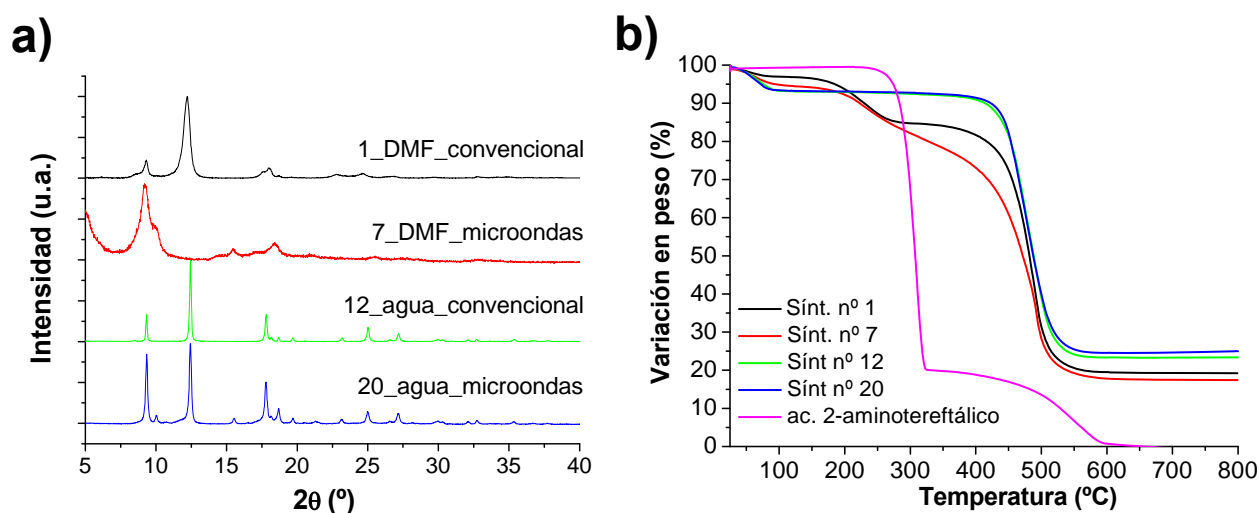


Figura 6.3. Muestras de NH₂-MIL-53 (Al) de la Figura 6.2: a) Difracción de rayos X , b) análisis termogravimétrico (incluyendo al ácido 2-aminotereftálico).

- Síntesis con metal coordinado Ga

Las Figuras 6.4 y 6.5 muestran las imágenes de SEM, espectros de XRD y TGA con las mismas condiciones de síntesis que para el NH₂-MIL-53 (Al), pero empleando como metal coordinado Ga. Mediante SEM se aprecian materiales con distintas morfologías: en DMF y con calentamiento en estufa se obtienen grandes partículas en forma de aguja de aprox. 18 μm x 1,5 μm . (Figura 6.4a) mientras que por microondas se obtiene un material bastante amorfo (Figura 6.4b y 6.5a). Además, en el caso de Ga se logra una fase distinta al sintetizarse en DMF, que corresponde a la estructura NH₂-MIL-68 (Ga). Sin embargo, al emplear agua el producto final sigue siendo NH₂-MIL-53 (Ga), observando tanto estructura *lp* como *np*. Además, se aprecian algunas variaciones en la intensidad de los picos cristalinos (Figura 6.5a) y en la morfología al realizar las síntesis por calentamiento convencional en estufa y por microondas (morfología romboédricas y ovaladas de aprox. 2,5 μm x 1 μm , ver Figuras 6.4 c y d, respectivamente). La Figura 6.5b verifica la estabilidad del material hasta aprox. 300 °C para todos los casos excepto el preparado en DMF por microondas con el que no se conseguía la suficiente cristalinidad.

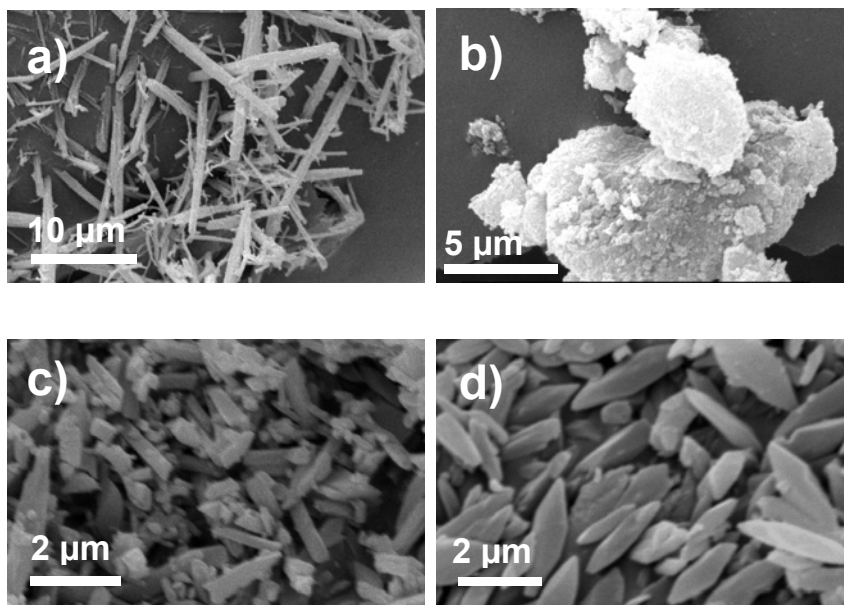


Figura 6.4. Imágenes de SEM de los materiales sintetizados en DMF: a) síntesis n° 5 (convencional), b) síntesis n° 10 (microondas); y en agua: c) síntesis n° 17 (convencional), d) síntesis n° 23 (microondas).

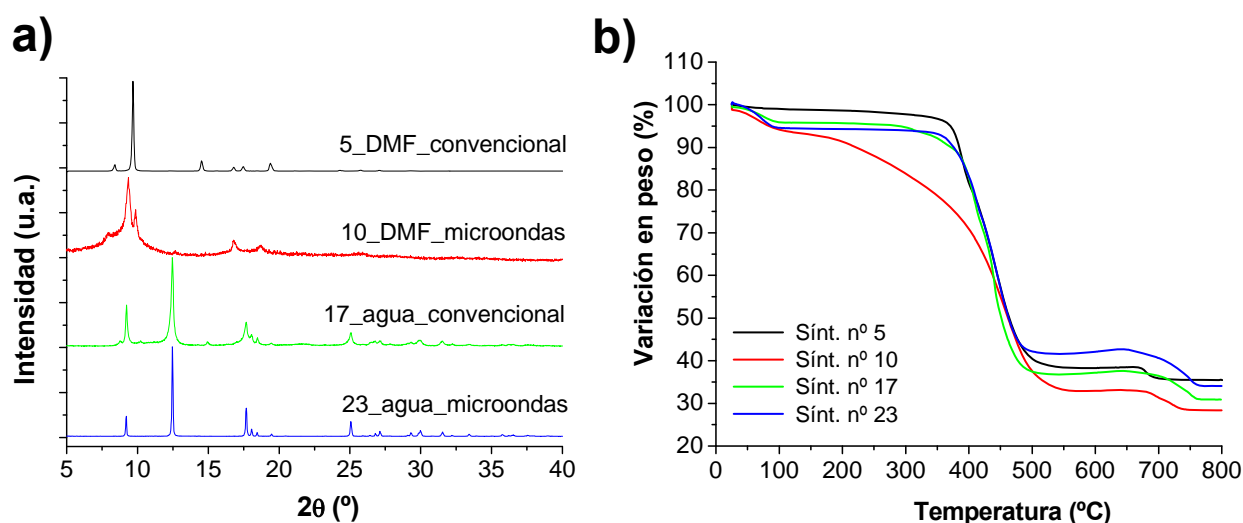


Figura 6.5. Muestras de $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Ga)}$ de la Figura 6.4: a) Difracción de rayos X, b) análisis termogravimétrico.

- Síntesis con metal coordinado In

Utilizando la sal de In se obtiene en DMF igualmente otro MOF, el $\text{NH}_2\text{-MIL-68 (In)}$, con morfología próximas en forma de aguja al obtenido empleando la sal de Ga (ver Figura 6.6a y 6.4a). Con este metal es el único caso que por microondas se consigue la misma cristalinidad y pureza que por calentamiento convencional (Figura 6.7a). La diferencia principal es el tamaño de las alargadas partículas. En estufa durante 72 h las partículas son de aprox. $25\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$ (Figura 6.6a) mientras que con tan solo 2 h en microondas las dimensiones se duplican (aprox. $50\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) (Figura 6.6b). Este material se observa fragmentado debido a sus grandes dimensiones micrométricas. Sintetizando en agua se obtiene el material cristalino $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (In)}$ por las dos formas de calentamiento (Figura 6.7), los cuales también presentan estructuras de poro *lp* y *np*. En las imágenes de SEM (Figura 6.6c y d) se advierte además similar morfología (aprox. $8\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$), aunque las muestras realizadas con microondas parecen tener un tamaño de partícula más regular. La Figura 6.7b presenta los análisis termogravimétrico de las muestras de la Figura 6.6. Se observa que el material es estable hasta aprox. $200\ ^\circ\text{C}$. La síntesis

en DMF y microondas presenta una mayor estabilidad mientras que en agua y estufa es menos estable.

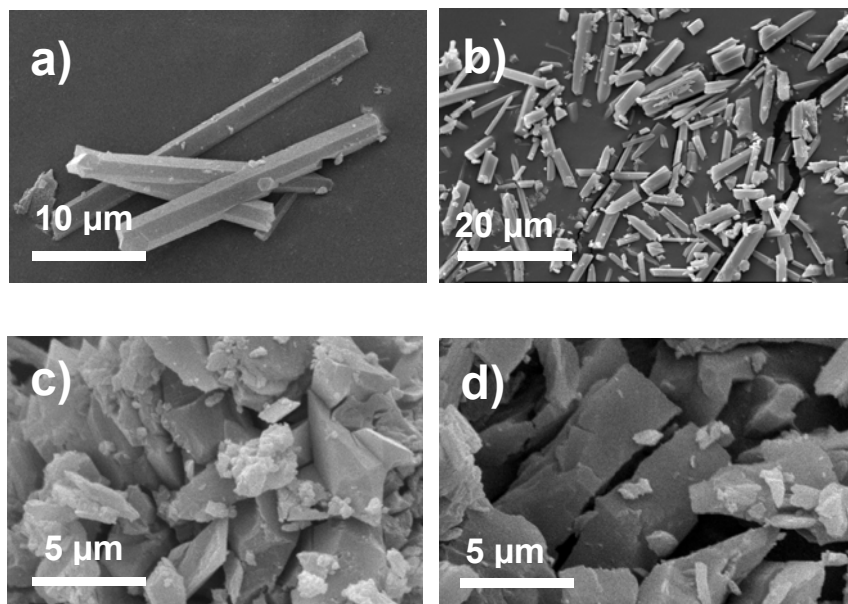


Figura 6.6. Imágenes de SEM de los materiales sintetizados en DMF: a) síntesis n° 6 (convencional), b) síntesis n° 11 (microondas); y en agua: c) síntesis n° 18 (convencional), d) síntesis n° 24 (microondas).

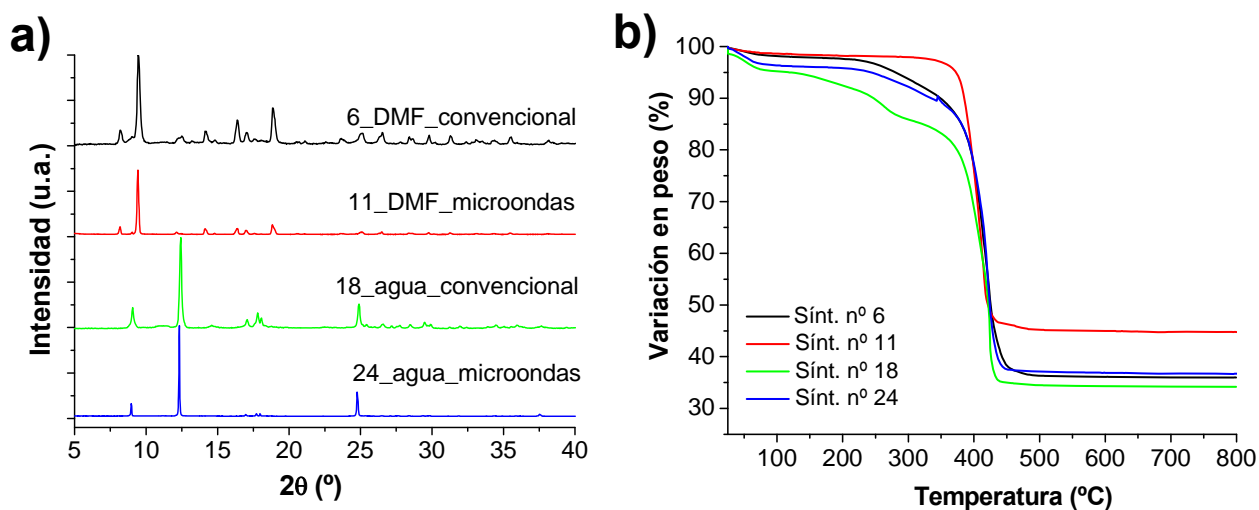


Figura 6.7. Muestras de $\text{NH}_2\text{-MIL-53(In)}$ de la Figura 6.6: a) Difracción de rayos X, b) análisis termogravimétrico.

En conjunto, con DMF el mejor procedimiento de calentamiento es el convencional ya que se logra una mayor cristalinidad para todos los casos en comparación a la síntesis por microondas. La diferencia principal es que para Ga e In se obtiene NH₂-MIL-68 en lugar de NH₂-MIL-53, logrado únicamente al emplear el clúster de Al. Atendiendo a la morfología de los MOFs, usando DMF se obtienen partículas nanométricas y aglomeradas (caso de Al) y partículas micrométricas (mayores de 35 μm) para Ga e In. Estas partículas podrían resultar de difícil dispersión en la fase polimérica tanto por: (a) su pequeño tamaño, que tiende a aglomerarse como por (b) su excesivo tamaño, que además, requeriría una orientación determinada en la membrana dado el sistema anisotrópico de poros del MIL-53.

En agua se sintetizan los diferentes MOFs con cristalinidades similares tanto en estufa como por microondas. El caso más favorable para la preparación de MMMs sería la síntesis de NH₂-MIL-53 (Al) en agua. Tanto las síntesis 12-16 y 19-22 da lugar a cristalinidad y morfología similares. En ellas, la modificación de los parámetros de síntesis (temperatura, tiempo, relación molar, rotación y tipo de calentamiento) dentro de los intervalos probados ejerce una menor influencia en las características del producto final. Además, atendiendo al tamaño de partícula bien definido (material regular de aprox. 1 μm x 0,4 μm), son similares a las partículas esféricas y de silicalita-1 estudiadas en los capítulos 4 y 5, cabría esperar entonces una mejor dispersión en la membrana y un mejor contacto con el material polimérico.

Estos resultados son similares a los que obtuvieron Ahnfeldt y cols. [279] cuando sintetizaron la estructural funcionalizada con amino MIL-53. Los mejores resultados se lograron empleando agua como disolvente (frente a otros disolventes como acetonitrilo, DMF o metanol), la temperatura debe estar comprendida entre 110-180 °C, encontrando la óptima a 150 °C. Con temperaturas inferiores obtuvieron menor cristalinidad y mayores temperaturas producen la descomposición del ligando amino. En este trabajo se ha añadido la síntesis en microondas, método de síntesis no experimentado hasta el momento en este tipo de MOFs flexibles. El caso más

favorable se da sintetizando el MOF de Al en agua formándose el material cristalino en tan solo 30 min.

Por último, para completar la caracterización del material la Figura 6.8 muestra las bandas de absorción de los MOF con distintos metales sintetizados en agua por microondas por análisis de espectroscopía infraroja de reflectancia difusa (DRIFTS). Se han elegido estas síntesis (nº 20, 23 y 24) por no haber sido estudiadas en la literatura.

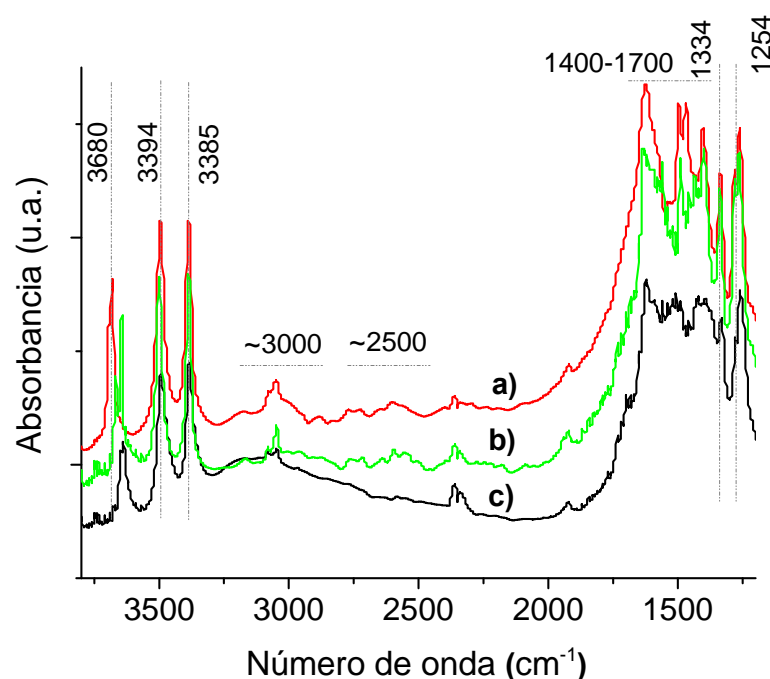


Figura 6.8. FTIR de $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$: a) (Al) síntesis nº 20, b) (Ga) síntesis nº 23 y c) (In) síntesis nº 24. Materiales tratados a 200 °C.

Para tomar las medidas previamente las muestras se calientan a 200 °C para evacuar la posible humedad adsorbida. En las tres muestras se pueden observar las bandas vibracionales típicas del ácido carboxílico y de los metales coordinados y libres de ácido aminotereftálico en la región de 1400-1700 cm^{-1} [242]. Los grupos OH pueden observarse en el pico de 3681 cm^{-1} para el $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ (Al), estando

desplazada a números de onda inferiores para NH₂-MIL-53 (Ga) (3644 cm⁻¹) y NH₂-MIL-53 (In) (3642 cm⁻¹). Los grupos N-H vienen dados por las bandas de aprox. 3494 y 3385 cm⁻¹ para los MOF con los tres metales (estiramiento simétrico y asimétrico de las aminas primarias, respectivamente), demostrando que los grupos amino están libres [219]. Además, los picos anchos alrededor de 3000 cm⁻¹ y 2500 cm⁻¹ se deben a los puentes de hidrógeno entre los OH y los grupos NH₂, así como al ácido 2-aminotereftálico presente en los poros, respectivamente. Al mismo tiempo aparecen las bandas debidas a la vibración C-N(NH₂) indicando la funcionalización de los grupos NH₂ [279]. Por tanto, estos resultados sugieren que los grupos amino y OH están presentes en la estructura y que tienen lugar interacciones entre ellos.

6.1.2.2. Flexibilidad del NH₂-MIL-53

Mediante adsorción de CO₂ a alta presión se pueden observar las transiciones estructurales o respiración del MOF. La Figura 6.9 presenta las curvas de adsorción y desorción del CO₂ a -10 °C en NH₂-MIL-53 (Al) sintetizado en agua. En la Figura 2.17 se presentó previamente las isothermas medidas en la bibliografía a 30 °C [269].

Como se observó en la Figura 6.3a en condiciones ambientales el NH₂-MIL-53 (Al) presenta los picos característicos de ambas estructuras, la abierta (*lp*) y la cerrada (*np*), pero mostrando una mayor intensidad en su forma de poro estrecho. De hecho, mediante estudios termodinámicos se constata que la estructura (*np*) está favorecida por 14 kJ/mol al compararse con la estructura (*lp*) debido a la mayor eficiencia de los enlaces de hidrógeno entre los grupos NH₂ y las cadenas octaédricas [AlO₆]_∞ [268]. Al introducir CO₂ el momento cuadrupolar de estas moléculas resulta en una fuerte interacción con los grupos hidroxilo de la estructura de MIL-53 lo que induce a una contracción de los canales romboédricos de la estructura reduciendo el diámetro de poro libre de 1,3 a 0,79 nm [253, 258, 269]. Una adsorción adicional de CO₂ a mayores presiones reabre la estructura resultando en una isoterma de adsorción de dos pasos [219]. En el caso de las isothermas a -10 °C (Figura 6.9) la gran captación de CO₂ se produce a una presión mayor de 10 bar mientras que la apertura del material (transición *np-lp*) a 30 °C se da entre 5 y 10 bar [219]. Además,

Ahnfeldt y cols. [279] demostraron mediante medidas de XRD que la presencia de los grupos NH_2 no tenía una influencia obvia en el comportamiento de respiración de la estructura de carboxilato de aluminio. Argumentaban que era solo influenciado por la presencia de los enlaces por puente de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos carboxilados.

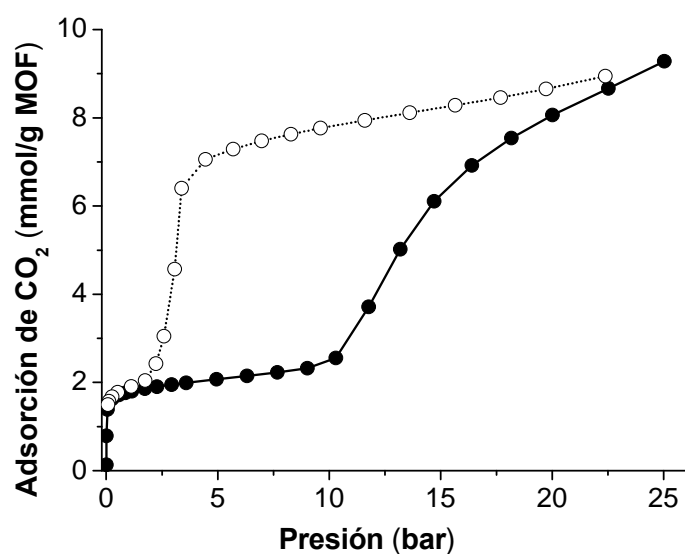


Figura 6.9. Isotermas de adsorción (línea continua)/desorción (línea discontinua) de CO_2 a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ en $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Al)}$.

En resumen, estos materiales exhiben dos transiciones estructurales inducidas con la adsorción de CO_2 (Figura 6.10): (1) contracción a bajas presiones y (2) reapertura de np a lp a mayores presiones. Este mecanismo ha sido estudiado en profundidad mediante interacciones energéticas [265].

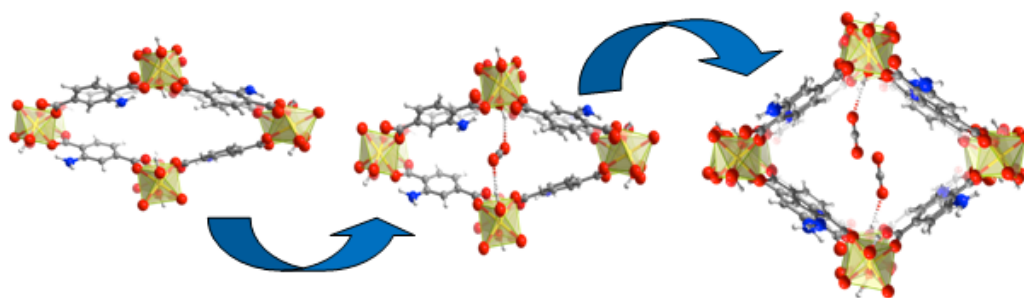


Figura 6.10. Esquema de las transiciones de ensanchamiento de poro con incrementos de presión [26, 219, 264, 265, 268].

Para tener una mayor comprensión del comportamiento de adsorción del $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Al)}$ con otros gases se han tomado de la literatura las isothermas de adsorción de H_2 , N_2 y CH_4 , conjuntamente con la de CO_2 , medido a entre 0,02 y 30 bar y a 10 °C (Figura 6.11) [268]. Se observa que al aumentar la temperatura de operación las presiones a las que se produce la gran admisión de CO_2 se disminuyen. Se advierte que no es capaz de adsorber H_2 en el rango de presiones utilizado. El N_2 se adsorbe únicamente en pequeñas cantidades por encima de los 2 bar, explicando la dificultad de obtención de las superficies específicas BET. Por su parte, el CH_4 , en las mismas condiciones de temperatura por debajo de 1 bar no se adsorbe prácticamente hasta encontrarse en el rango de 6-10 bar. Para el caso de CO_2 se muestra igualmente el perfil de dos escalones, induciendo la transición de estructura de poro estrecha (*np*) a su estructura ancha (*lp*). A 10 °C, en comparación con la adsorción a -10 °C (Figura 6.9), se necesitan menores presiones parciales de CO_2 (~ 7,5 bar) para abrir completamente la estructura [268].

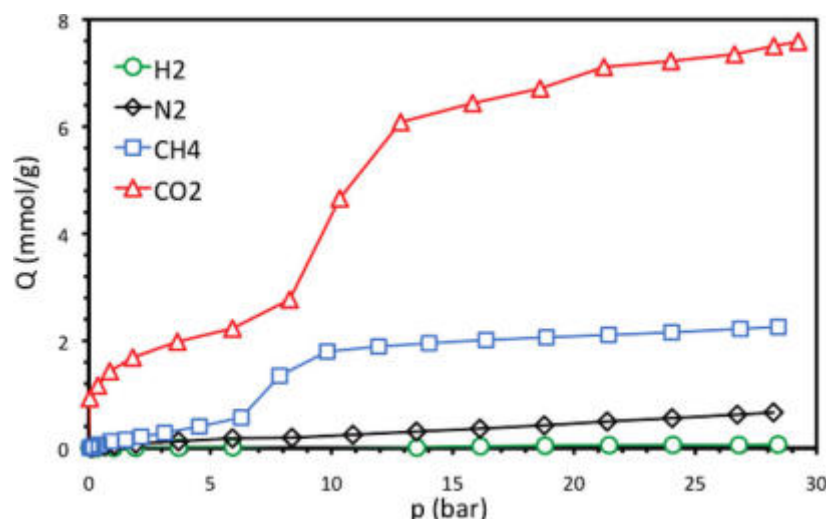


Figura 6.11. Isotermas de adsorción de H₂, N₂, CH₄ y CO₂ de NH₂-MIL-53 (Al) a 10 °C [268].

Asimismo, se han realizado medidas de XRD a temperatura programada (TP-XRD) bajo atmósfera de N₂. Las muestras seleccionadas fueron también las sintetizadas en agua por microondas para los diferentes metales: NH₂-MIL-53 (Al) (síntesis n° 20, Figura 6.12), NH₂-MIL-53 (Ga) (síntesis n° 23, Figura 6.13a) y NH₂-MIL-53 (In) (síntesis n° 24, Figura 6.13b).

El intervalo de temperaturas de las muestras se eligió según su estabilidad medida por termogravimetría (Figuras 6.3b, 6.5b y 6.7b). En el caso de NH₂-MIL-53 (Al) se comenzó a temperatura ambiente (RT) hasta 400 °C y se procedió a la bajada de temperatura hasta RT. Para el NH₂-MIL-53 (Ga) el intervalo de temperaturas fue: RT-300°C-RT y para NH₂-MIL-53 (In): RT-200°C-RT. Para los tres materiales se recogieron los difractogramas cada 50 °C.

En la Figura 6.12 a temperatura ambiente la estructura presenta los picos característicos de ambas fases (*lp*) a $2\theta = 9,5^\circ$ y (*np*) a $2\theta = 13^\circ$. Cuando la muestra se calienta a 100 °C no se aprecia una “respiración” repentina. Aunque la celda se expande con la temperatura no da lugar a una clara apertura de la estructura, a diferencia del MOF no funcionalizado [242]. Al ir aumentando la temperatura se intuyen ligeros desplazamientos del ángulo $2\theta = 13^\circ$ (*np*) hacia menores ángulos que luego vuelven a retornar a la misma posición al bajar a RT estando relacionado con

las mencionadas transiciones estructurales. Observando la disminución de las intensidades de los picos a partir de los 350 °C en la subida se deduce que el material ha perdido cristalinidad. Por ello, se deduce, que en la realización de esta serie de XRD debía haberse tomado la temperatura máxima de 350 °C en lugar de 400 °C.

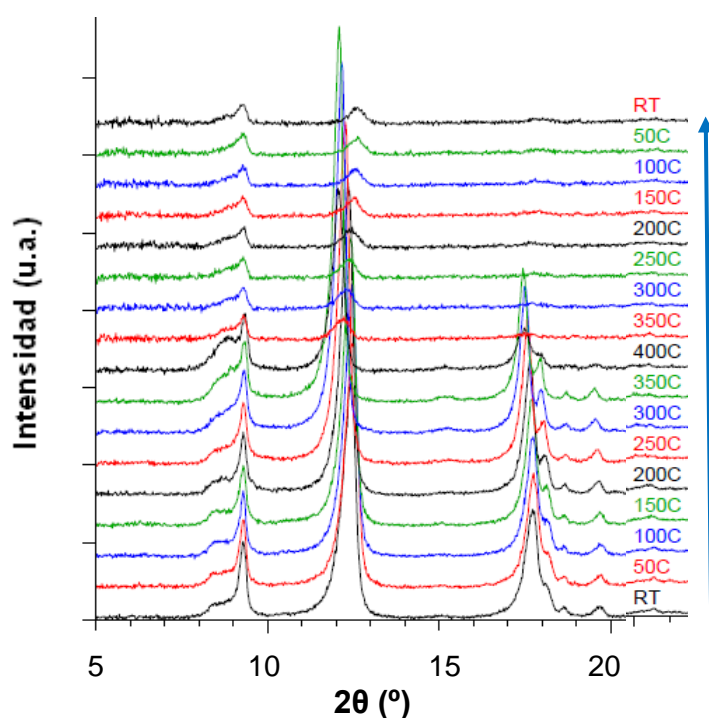


Figura 6.12. Difracción de rayos X de $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ con el intervalo de temperaturas 25-400 °C (ascendente y descendente) siendo el de abajo el primer XRD medido.

En la Figura 6.13b se observa un comportamiento similar al de $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ para el MOF con clúster metálico In. En la medida del $\text{NH}_2\text{-MIL-53(In)}$ el intervalo de temperatura al que se toman los difractogramas es menor, solo hasta 200 °C, debido a su menor estabilidad. Mediante termogravimetría (Figura 6.7b) ya se observaba que a partir de los 250 °C la estructura carboxilada que contiene al ligando comenzaba a degradarse y a partir de los 450 °C el material es completamente amorfo. En cambio para $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Ga)}$ (ver Figura 6.13a) no se observa ninguna indicación de respiración más allá de la deshidratación. La estructura de poro estrecho no se ve desplazada al incrementar la temperatura. Para esta muestra se

midieron temperaturas hasta los 300 °C. La estabilidad del material con clúster de Ga, mediante termogravimetría, es algo superior al de In, comenzando a degradarse a temperaturas superiores de los 320 °C (ver Figura 6.5b). Férey y cols. [242, 243] observaron que en el material sin funcionalizar los rendimientos de la deshidratación producen una repentina expansión de la celda unidad debido a la eliminación de los enlaces de hidrógeno en el interior de la estructura. Sin embargo, cuando el material es funcionalizado ya tienen lugar los enlaces de hidrógeno debido a la débil interacción $\text{NH}_2 \leftrightarrow \text{OH}$ en la propia estructura, por lo que su apertura mediante deshidratación está obstaculizada [265]. Este comportamiento de respiración del material hace que en su forma cerrada entre con dificultad el N_2 , por lo que no es posible determinar con fiabilidad y precisión las áreas superficiales BET de los mismos.

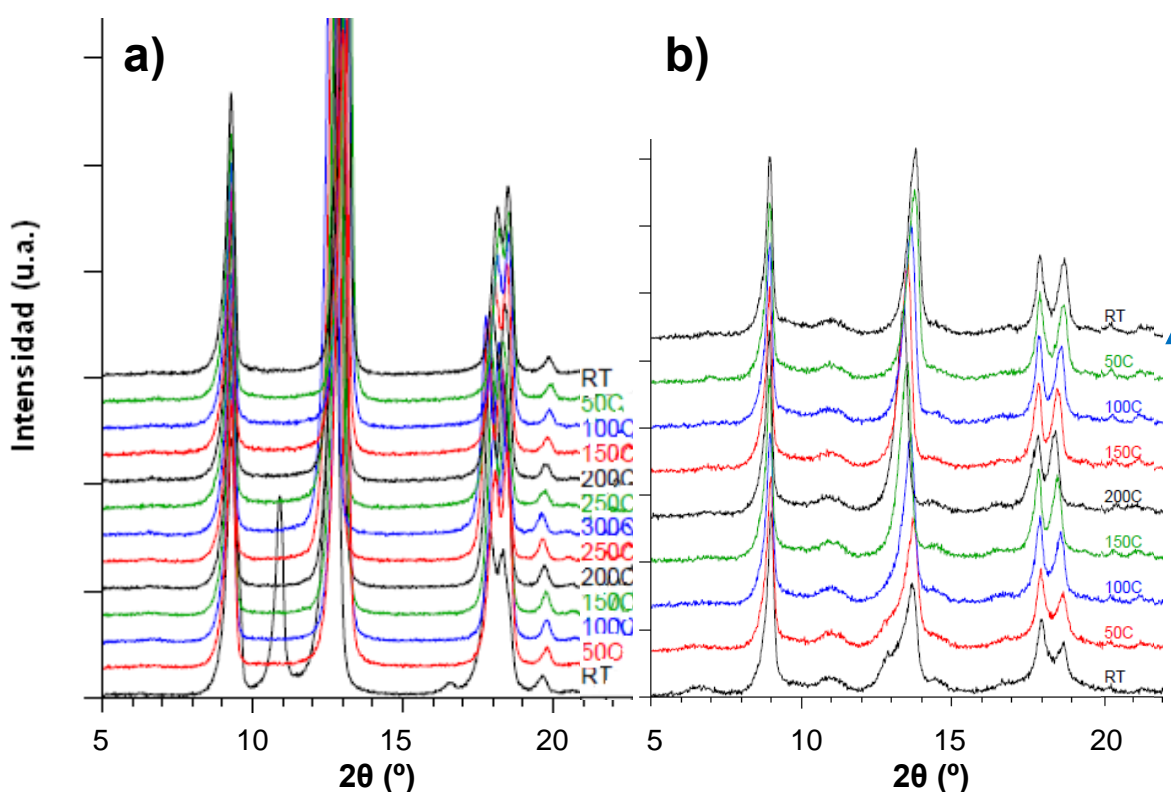


Figura 6.13. Difracción de rayos X a alta temperatura: a) NH_2 -MIL-53 (Ga) con el intervalo 25-300 °C (ascendente y descendente), y b) NH_2 -MIL-53 (In) con el intervalo 25-200 °C (ascendente y descendente).

6.1.3. MOFs estudiados en MMMs en la literatura

El uso de MOFs en MMMs ofrece ventajas potenciales sobre las zeolitas: (1) el control de interacción en la interfase MOF-polímero es más sencillo que en la interfase zeolita-polímero, ya que normalmente los ligandos orgánicos de los MOFs tienen una mejor afinidad/compatibilidad con las cadenas de polímero que las zeolitas (materiales inorgánicos); (2) las propiedades químicas superficiales de los MOFs pueden ajustarse fácilmente seleccionando ligandos apropiados en la síntesis [26] o mediante tratamiento posterior [357]; y (3) en general, los MOFs poseen un mayor volumen de poros y una menor densidad que las zeolitas, por lo que su efecto en las propiedades de la membrana podría ser mayor para un determinado porcentaje en peso de carga [21].

La incorporación de un MOF en una matriz polimérica para separación de gases fue explorada por primera vez por Won y cols. [23]. Se utilizó el complejo nanoporoso tridimensional $[\text{Cu}_2(\text{PF}_6)(\text{NO}_3)(4,4'\text{-bpy})_4](\text{PF}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, tamiz molecular de cobre que posee dos tipos de canales de sección transversal de $4 \times 3 \text{ \AA}^2$ y $3 \times 3 \text{ \AA}^2$, en polisulfona. Alcanzaron mejoras en selectividad para H_2/CH_4 (valores de 200 con tan solo un 5% en peso de carga de MOF), siendo la mayor selectividad ideal reportada por membranas híbridas de tamiz molecular [23]. A partir de este trabajo pionero se han reportado unas pocas investigaciones de MMMs con MOFs. En la Tabla 6.3 se muestran los detalles de estos trabajos mencionando las fases empleadas en las MMMs, cargas de MOF (carga óptima en términos de selectividad de las MMMs entre paréntesis), separaciones de gases estudiadas (especificando si las selectividades se han calculado a partir de permeabilidades individuales o de mezclas de gases) y características más relevantes de los mismos. En todas estas membranas, a pesar de lograr un alto grado de adhesión MOF-polímero (caracterizado por microscopía electrónica de barrido) el rendimiento de separación de gases no era excesivamente alto. En el último trabajo de Bae y cols.[21], en línea con las observaciones relativas a MMMs con zeolitas, se concluye que para obtener un transporte selectivo eficaz es indispensable la selección apropiada del MOF y del polímero, hecho destacado en las predicciones teóricas [358]. En este sentido, utilizaron un MOF con estructura tipo SOD denominado ZIF-90. Este MOF tiene un diámetro de poro de 0,35 nm, inferior al diámetro cinético de CH_4 (0,38 nm), lo que

favorece la separación CO₂/CH₄. Además, el ligando funcional (2-metil imidazol) contiene un grupo carbonilo con interacción química no-covalente favorable con la molécula de CO₂ [359]. Los excelentes resultados de separación de MMMs se obtuvieron al combinar las propiedades del MOF con las de un polímero funcional altamente permeable como es el 6FDA-DAM (el cual ha sido utilizado en la presente tesis con las MSSs (Capítulo 4). El mismo material nanoporoso (ZIF-90) embebido en otras poliimidas menos permeables como son el Ultem y la Matrimid[®] dio lugar a membranas selectivas con menor permeabilidad (del orden del resto de trabajos mencionados en la Tabla 6.3).

Tabla 6.3. Características principales de MMMs preparadas con MOF en la literatura.

Investigadores y año	MMM MOF/polímero	% Carga ^a	Separaciones de gases estudiadas			Tipo sep.	Resultados/características principales
1. Won y cols. 2005 [23]	[Cu ₂ (PF ₆)(NO ₃)(4,4'-bpy) ₄](PF ₆) ₂ (H ₂ O) ₂ /PSF	2,5-5 (5)	H ₂ /CH ₄ N ₂ /CH ₄	He/CH ₄	O ₂ /CH ₄	gas puro	• 1 ^{er} trabajo separación gases de membrana polimérica con tamiz molecular orgánico ($\alpha_{H_2/CH_4}=200$)
2. Car y cols. 2006 [17]	HKUST-1/PDMS (polidimetilsiloxano)	10-40 (30)	O ₂ /N ₂ H ₂ /CH ₄	CH ₄ /N ₂ CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	gas puro	• Altos % wt. de MOF → rigidez en las cadenas y tendencia de las partículas a aglomerarse. • HKUST-1 alta adsorción hacia H ₂ y CO ₂
	HKUST-1/PSF	5-10 (10)	H ₂ /N ₂ CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂		
3. Zhang y cols. 2008 [16]	Cu-BPY-HFS/PI (4,4' bipiridinahexafluorosilicato/poliimida Matrimid®)	10-40 (30)	H ₂ /N ₂ H ₂ /CO ₂	O ₂ /N ₂ H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄ CH ₄ /N ₂	gas puro	• CuBPY-HFS fuerte afinidad hacia CH ₄ • $\alpha_{MMM} < \alpha_{PI}$ excepto para CH ₄ /N ₂ • Cargas ≤ 30% → buena dispersión; cargas > 40% → aglomeración
		20	CO ₂ /CH ₄ H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄		mezcla	
4. Pérez y cols. 2009 [18]	MOF-5/PI	10-30 (10)	H ₂ /CH ₄ CH ₄ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂	gas puro	• MOF-5 alta afinidad H ₂ y aumento α hacia CH ₄ • Fuerte contacto MOF-5-PI (deformación plástica), no suficiente para romper los aglomerados de MOF
		30	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄	CH ₄ /N ₂	mezcla	
5. Adams y cols. 2010 [19]	CuTPA/PVAc (tereftalato de cobre/acetato de polivinilo)	15	He/CH ₄ CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂ CO ₂ /CH ₄	N ₂ /CH ₄	gas puro	• $\alpha_{MMM} > \alpha_{PVAc}$
6. Díaz y cols. 2010 [24]	ZIF-8/PSF	10-30	Transporte de CO ₂			gas puro	• $\text{difusión}_{MMM} > \text{difusión}_{PSF}$ • $\text{adsorción}_{MMM} >$ al incrementar el % de ZIF-8
7. Basu y cols. 2010 [25]	HKUST-1/PI Membr. asimétrica	10-30 (30)	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂		mezcla	• Atracción selectiva de CO ₂ (cuadrupolar) • Fuerte interacción interfacial MOF-PI
8. Ordoñez y cols. 2010 [22]	ZIF-8/PI	20-60 (50)	O ₂ /N ₂ CO ₂ /CH ₄	CH ₄ /N ₂ CO ₂ /C ₃ H ₈	H ₂ /O ₂ H ₂ /N ₂	gas puro	• Altas α_{MMM} hacia H ₂ y CO ₂ (poro 3,4Å) • Evidencia separación por tamizado molecular • Estructura flexible (paso lento de CH ₄)
			H ₂ /CH ₄ H ₂ /CO ₂	H ₂ /C ₃ H ₈ CO ₂ /CH ₄		mezcla	
9. Hu y cols. 2010 [360]	HKUST-1/PI	3-6 (6)	H ₂ /CH ₄ CO ₂ /CH ₄	H ₂ /N ₂ H ₂ /CO ₂	H ₂ /O ₂ CO ₂ /N ₂	gas puro	• $\alpha_{MMM} \sim 2 \alpha_{PI}$ • Membranas fibra hueca
10. Bae y cols. 2010 [21]	ZIF-90/PI (Utem, Matrimid, y 6FDA-DAM)	15	CO ₂ /CH ₄			mezcla	• 1 ^{er} trabajo MMMs con MOF tecnológicamente atractivas • α_{MMM} (PCO ₂ = 720 Barrer y SCO ₂ /CH ₄ =37) > $\alpha_{6FDA-DAM}$

^a Carga de MOF en % en peso; entre paréntesis la carga a la que se produce la selectividad máxima.

6.2. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE NH₂-MIL-53 y POLISULFONA UDEL®

6.2.1. Caracterización de las membranas

Para investigar el contacto y la dispersión del MOF en el polímero se examinaron por SEM secciones transversales de diferentes membranas híbridas preparadas con el porcentaje de carga del 16 % en peso. La Figura 6.14 muestra las membranas correspondientes a las síntesis con Ga (tanto en DMF, como en agua). Los mismos ejemplos de MMMs se presentan en la Figura 6.15 para el caso del MOF con In. Para ambos MOFs se muestran distintas magnificaciones de las membranas, desde secciones de aproximadamente 75-100 μm , hasta la observación de partículas individuales de MOF, rodeadas de polímero.

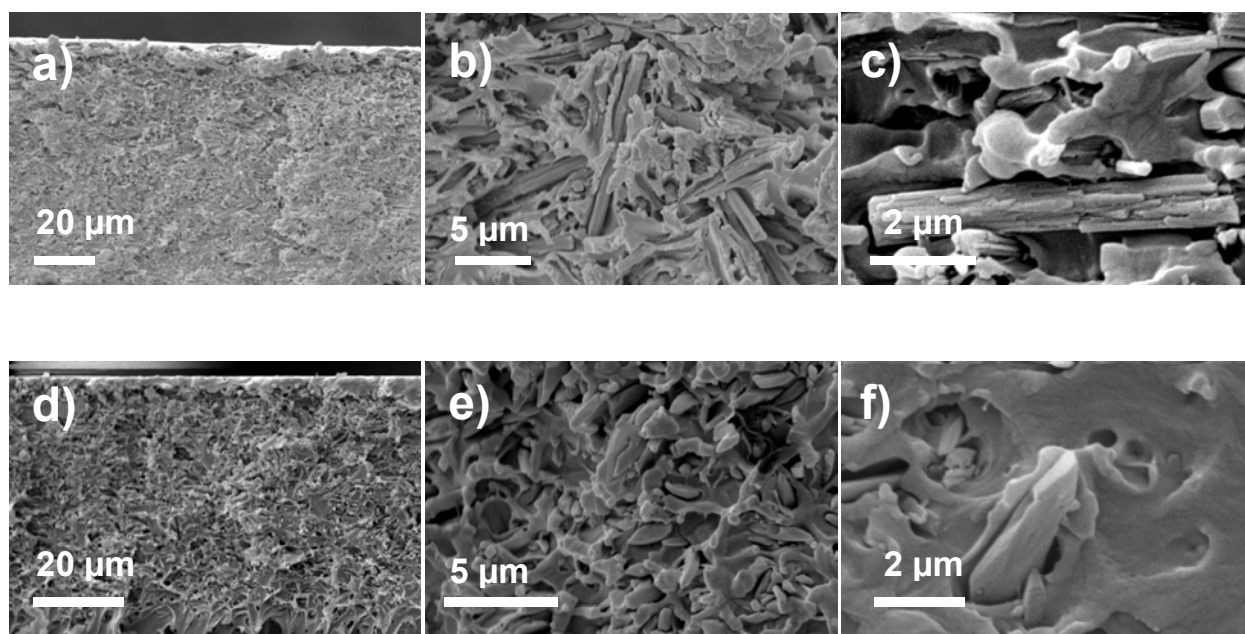


Figura 6.14. MMMs del 16% en peso de: a-c) síntesis n° 5 (NH₂-MIL-68 (Ga), calentamiento convencional en DMF), d-f) síntesis n° 23 (NH₂-MIL-53 (Ga), por microondas).

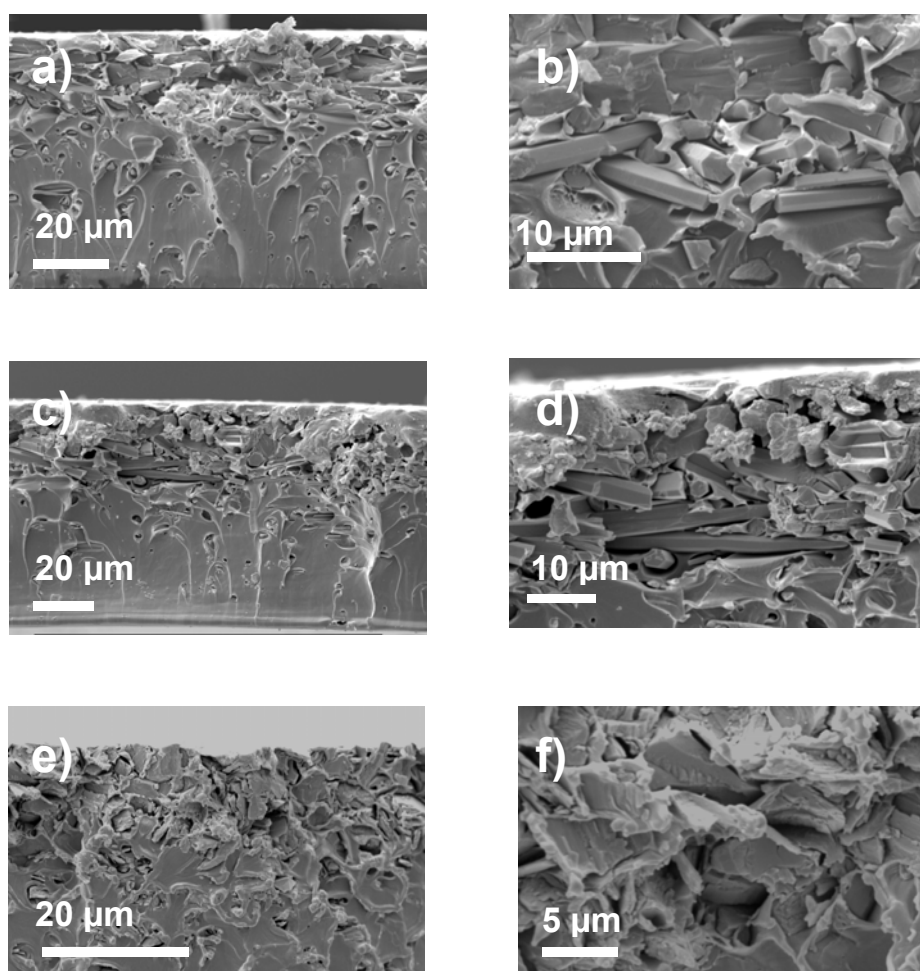


Figura 6.15. MMMs del 16% en peso de: a-b) síntesis n° 6 (NH₂-MIL-68 (In), calentamiento convencional el DMF), c-d) síntesis n° 11 (NH₂-MIL-53 (In), calentamiento convencional en agua), y e-f) síntesis n° 24 (NH₂-MIL-53 (In), por microondas en agua).

En las Figuras 6.14 y 6.15 se puede observar que el tamaño de partícula de los MOFs sintetizados mediante calentamiento convencional (tanto en DMF como en agua) es muy grande y su morfología alargada en forma de aguja evidencia huecos entre las partículas y el polímero (ver Figura 6.14c y f y Figura 6.15b y d) que provocaron un mal contacto con las cadenas poliméricas. Por microondas el material obtenido es de dimensión menor y más uniforme. Sin embargo, el polímero parece que no es capaz de rodear a las partículas de MOF de forma eficiente. De igual modo, se aprecia que el MOF de Ga está distribuido de forma homogénea en la membrana mientras que el de In se encuentra principalmente en la zona superior de

la misma. Además, en las síntesis con DMF, como se ha comentado previamente, se obtiene otra fase del MOF ($\text{NH}_2\text{-MIL-68}$ en lugar de $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$), que ofrece una morfología en forma de aguja más acusada.

Al realizar la síntesis con Al, tanto en DMF como en agua, se obtiene $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Al)}$ con topologías y tamaños diversos (ver sección 6.1.2.1). Con DMF usando calentamiento convencional, el material se muestra distribuido de forma homogénea a lo largo de la membrana (Figura 6.16a) pero, al aumentar la magnificación (Figura 6.16b) se advierten grandes aglomerados difíciles de dispersar. Estas partículas nanométricas aglomeradas crean huecos en la interfase MOF-polímero, por donde el flujo de la mezcla de gases pasaría en by-pass, prediciendo un comportamiento de transporte no selectivo.

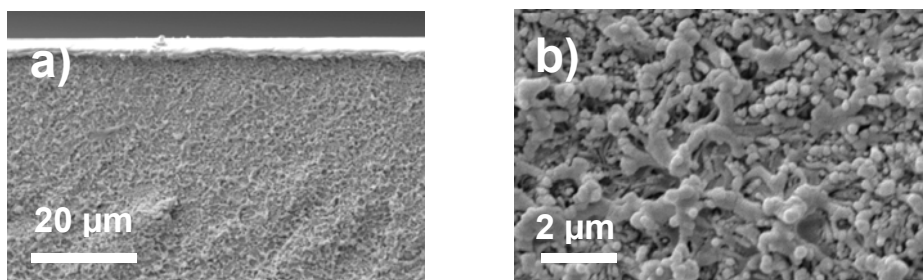


Figura 6.16. MMMs del 16% en peso de síntesis n° 1 ($\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Al)}$), calentamiento convencional el DMF),

De las membranas preparadas con los diferentes materiales como se ha indicado en la sección 6.1.2.1, el más apropiado en términos de dimensión, morfología y distribución a lo largo de la membrana es el denominado $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Al)}$ sintetizado en agua. Además, es el único material de los sintetizados que se obtiene con la misma pureza, cristalinidad y morfología sin importar el tipo de calentamiento. Se decidió, por tanto, estudiar únicamente el rendimiento permeoselectivo de MMMs fabricadas con $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Al)}$ sintetizado en agua, aquellas que, a priori para ese porcentaje, ofrecen una mejor dispersión. En primer lugar, se prepararon MMMs con diferentes porcentajes de MOF embebidos en la matriz polimérica de polisulfona. La Figura 6.17 comprende las secciones

transversales de MMMs de $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Al)}$, preparadas indistintamente por calentamiento convencional y por microondas con cargas del 8, 16, 25 y 40 % en peso. Para todas las cargas, la distribución de los cristales en la membrana es aparentemente homogénea y su presencia es progresivamente más evidente con el aumento de la misma. La Figura 6.18 muestra el análisis termogravimétrico de las membranas de SEM de la Figura 6.17 donde se pueden observar las pérdidas relativas a las moléculas huésped retenidas en los poros, al ligando, y a la descomposición térmica de las membranas híbridas. El comienzo de la degradación de los materiales se produce a partir de los 450 °C. Sin embargo, la desintegración total se lleva a cabo a mayores temperaturas cuando el MOF se encuentra embebido en la matriz polimérica, al igual que ocurría en las MMMs de MSSs y HZSs.

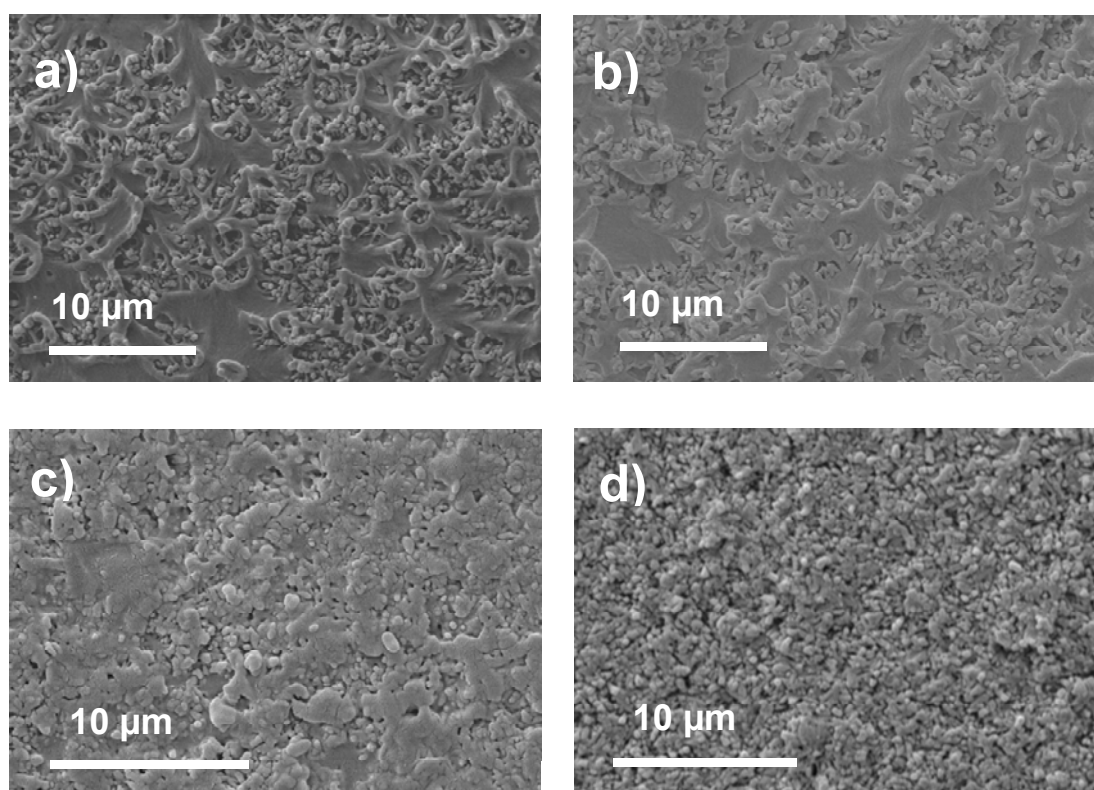


Figura 6.17. Imágenes de SEM de las secciones transversales de MMMs que contienen: a) 8, b) 16, c) 25 y d) 40% en peso de cristales de $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Al)}$ en matriz de PSF.

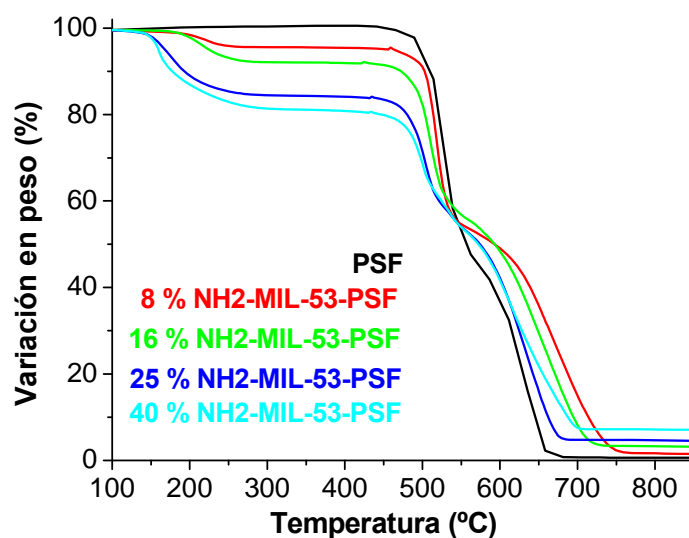


Figura 6.18. Curvas de TGA de MMMs de PSF el 8, 16, 25 y 40 % en peso de cristales de $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Al)}$.

Para desentrañar el efecto de la respiración del $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Al)}$ explicado en el capítulo se ha estudiado la adsorción de CO_2 a bajas temperaturas y hasta 25 bar sobre las diferentes MMMs y se ha comparado con la de polímero puro (PSF) y con el MOF puro ($\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Al)}$). La Figura 6.19 muestra las isotermas de adsorción medidas en las MMMs que contienen 0, 25, 40 y 100 % en peso de $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$. Además, mediante el equipo de adsorción se ha medido la densidad de las membranas: $\rho_{\text{PSF}} = 1,22 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{MMM-25\%MOF}} = 1,27 \text{ g/cm}^3$ y $\rho_{\text{MMM-40\%MOF}} = 1,37 \text{ g/cm}^3$. Téngase en cuenta que $\rho_{\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}}$ es $1,55 \text{ g/cm}^3$.

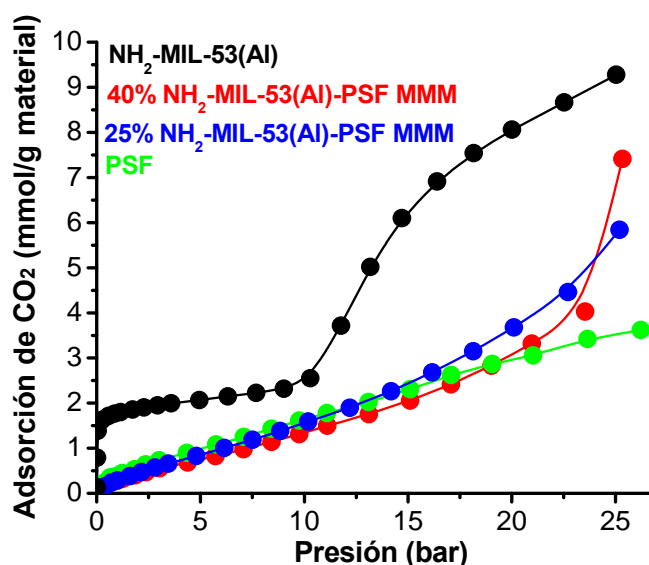


Figura 6.19. Isotermas de adsorción de CO₂ a -10 °C para diferentes MMMs.

En la MMM hasta aproximadamente 15 bar la contribución del MOF es casi despreciable, probablemente debido a la baja concentración de adsorbato en la capa polimérica que rodea al relleno microporoso. En cambio, al incrementar la presión de CO₂ la contribución del MOF sobre la captación total comienza a ser cada vez más importante. Esto puede explicarse por la denominada respiración de la estructura, que alcanza la adsorción final de la membrana a la del MOF en su forma expandida (*lp*). A 25 bar, al tener incorporado el 25 % en peso de carga del MOF a la matriz de polisulfona se llega casi a duplicar la adsorción de CO₂, sobrepasando este valor cuando se adiciona el 40 % de NH₂-MIL-53 (Al). Si se comparan estos resultados con los del MOF puro, la respiración de la MMM (cuando se tiene la mayor adsorción de CO₂) se desplaza hacia presiones más altas. Este efecto puede atribuirse a la tensión externa inducida por el polímero rígido sobre las partículas de MOF incrustadas, de acuerdo a recientes estudios experimentales [361] y teóricos [362] sobre el efecto de la tensión mecánica en ciertas estructuras flexibles.

6.2.2. Resultados de separación de gases

6.2.2.1. Influencia de la carga

La Figura 6.20 muestra el rendimiento en la separación de gases de la mezcla equimolar CO_2/CH_4 a 35°C y $\Delta P = 3$ bar para MMMs del 0, 8, 16, 25 y 40% en peso de $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Al)}$ en PSF. Para cada porcentaje de carga se realizaron al menos 3 medidas para proporcionar una estimación fiable del error (siendo menor al 7%). En cargas de hasta el 25 % en peso la adición de $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Al)}$ produce un aumento moderado del flujo de CO_2 y una disminución de la permeabilidad de CH_4 que hace aumentar la selectividad CO_2/CH_4 al doble para la mejor carga de MOF en la membrana (25 % en peso). Sin embargo, con cargas del 40 % en peso se aumentan las permeabilidades de los dos gases cayendo la selectividad.

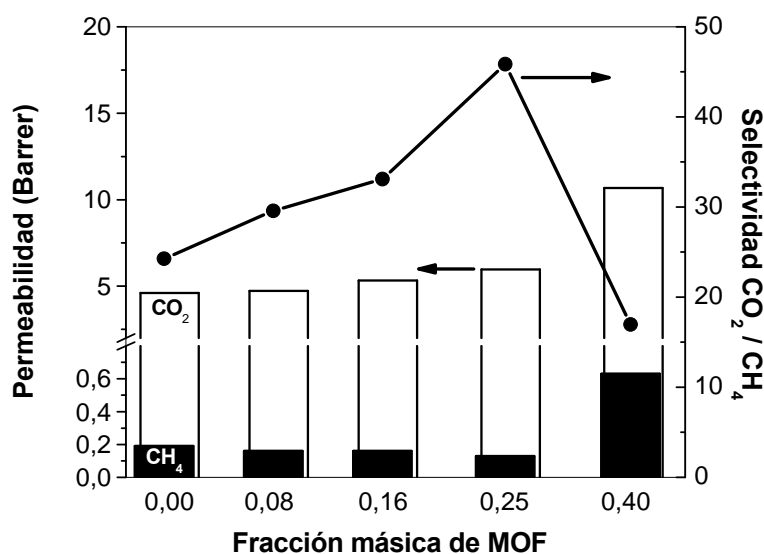


Figura 6.20. Permeabilidad de CO_2 y CH_4 y selectividad CO_2/CH_4 frente a la fracción másica de $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Al)}$ en PSF.

La Figura 6.21 muestra el espectro de infrarrojo de $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Al)}$, PSF y MMMs con diferentes porcentajes de carga (8, 16 y 25 % en peso). En lo que respecta al MOF puro, como ya se ha visto previamente en la Figura 6.8, la amplia banda

centrada en 3680 cm^{-1} en conjunto con el hombro a 3693 cm^{-1} (más visible en la presente figura) se asignan a los puentes del grupo hidroxilo del MIL-53, es decir, A-OH-Al [363]. La posición del hombro está muy próxima a la reportada para MIL-53 sin funcionalizar, mientras que la banda principal se desplaza ligeramente. Ésta se atribuye a los grupos hidroxilo que interaccionan directamente con las aminas de alrededor, mientras que el hombro de 3693 cm^{-1} corresponde a los grupos OH superficiales no enlazados por puentes de hidrógeno. Las dos bandas a 3387 y 3498 cm^{-1} en el espectro de las muestras que contienen NH_2 -MIL-53 (Al) se deben a las vibraciones simétricas y asimétricas de los grupos NH_2 , respectivamente [268]. Después de su inmersión en la matriz polimérica se pueden observar las principales bandas de PSF y MOF, pero tiene lugar un claro desplazamiento en las bandas del MOF -OH y - NH_2 . En el caso del estiramiento OH, la banda principal se hace más ancha y se desplaza a 3672 cm^{-1} , mientras que el hombro atribuido a los grupos OH libres desaparece. Al mismo tiempo, los estiramientos simétricos y asimétricos correspondientes a la amina se desplazan ligeramente. Estos efectos se pueden atribuir a la formación de enlaces por puente de hidrógeno en la interfase MOF-polímero. De hecho se han descrito similares interacciones por enlace de hidrógeno en MMMs con MOFs [364].

En general, en las MMMs existe una carga de relleno óptima. Para los rellenos inorgánicos como las zeolitas o las sílices, en algunos casos, debido a la pobre interacción del relleno con el polímero, el óptimo de carga suele ser inferior al 10% en peso. Teniendo en cuenta que los rellenos basados en sílice o silicalita presentan, en general, una mayor densidad que los MOFs, la diferencia en fracción en volumen podría ser incluso mayor. Para las MMMs de MOF se han reportado mayores cargas óptimas (~15% en peso) (ver Tabla 6.3 donde aparece entre paréntesis el porcentaje de carga óptimo encontrado en las diferentes referencias bibliográficas de MMMs de MOF-polímero de entre los porcentajes estudiados) [16-19, 21, 23-25, 360]. En el caso de material compuesto de estructura funcionalizada con grupos amino-polímero, aun siendo bastante denso en comparación con otros MOFs, se pueden usar porcentajes más altos de MOF sin perjudicar el rendimiento de la membrana. Esta mejor adhesión se atribuye a enlaces por puente de hidrógeno

entre los grupos amino y sulfónicos de ambos componentes presentes en la interfase como se ha visto por espectroscopía de infrarrojos.

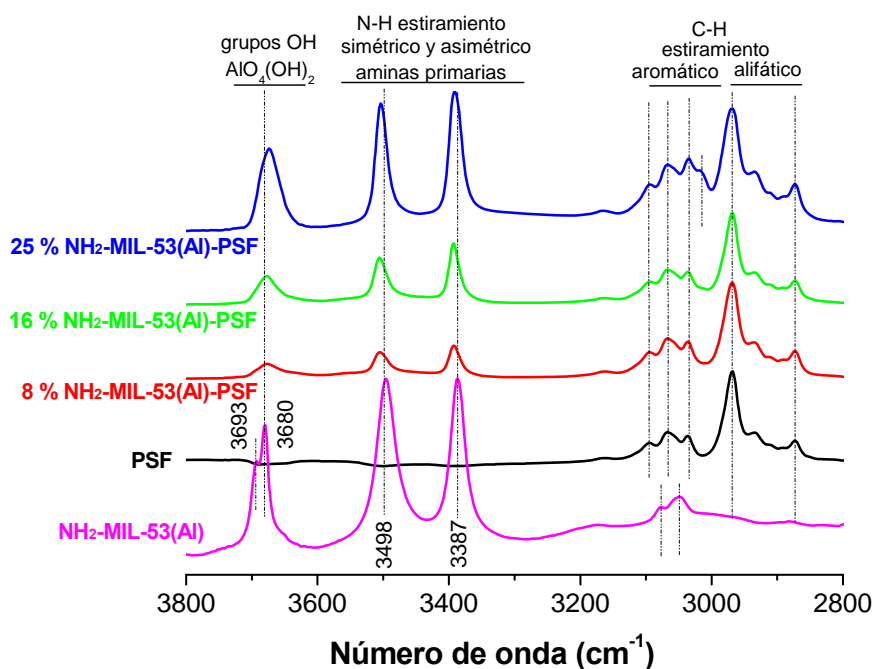


Figura 6.21. Espectroscopía infrarroja de $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$, PSF y MMMs con diferentes cargas de MOF (% en peso).

6.2.2.2. Influencia de la presión y la temperatura

La Figura 6.22 muestra los valores de permeabilidad y selectividad de la mezcla equimolar CO_2/CH_4 para membrana de PSF y MMMs del 8 y 25% en peso a $\Delta P_{\text{total}} = 3$ bar y a diferentes temperaturas (-10, 35, 60 y 90 °C). Se observa el comportamiento esperado, a menores temperaturas (mayor influencia de la adsorción) las membranas son más selectivas mientras que a mayores temperaturas (mayor difusión) se favorece la permeabilidad. Los mismos parámetros se analizan en la Figura 6.23, en este caso para la MMM del 16 % en peso de $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Al)}$ pero con mayores presiones en la alimentación, de forma que se operó a mayores ΔP_{total} (3, 5 y 7 bar). Se obtuvieron diferencias poco significativas en permeabilidad con un aumento considerable en la selectividad para la menor temperatura (-10 °C) y mayor diferencia de presión total ($\Delta P = 7$ bar). Estos valores sugieren que el estudio de las propiedades permeoselectivas a mayores presiones podría dar lugar a resultados aún mejores.

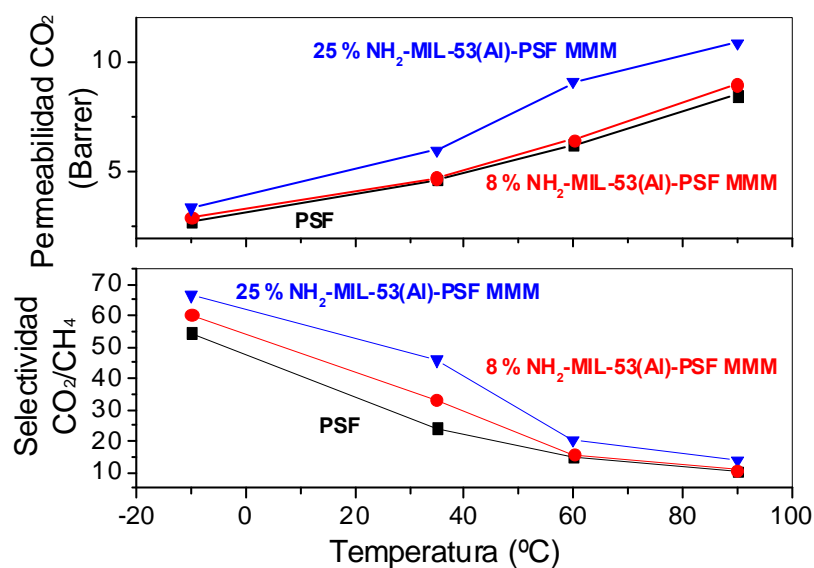


Figura 6.22. Permeabilidad de CO₂ y selectividad CO₂/CH₄ de la mezcla equimolar de gases en función de la temperatura para las membranas de 0, 8 y 25 % en peso de NH₂-MIL-53 (Al). $\Delta P = 3$ bar. Permeado a presión atmosférica.

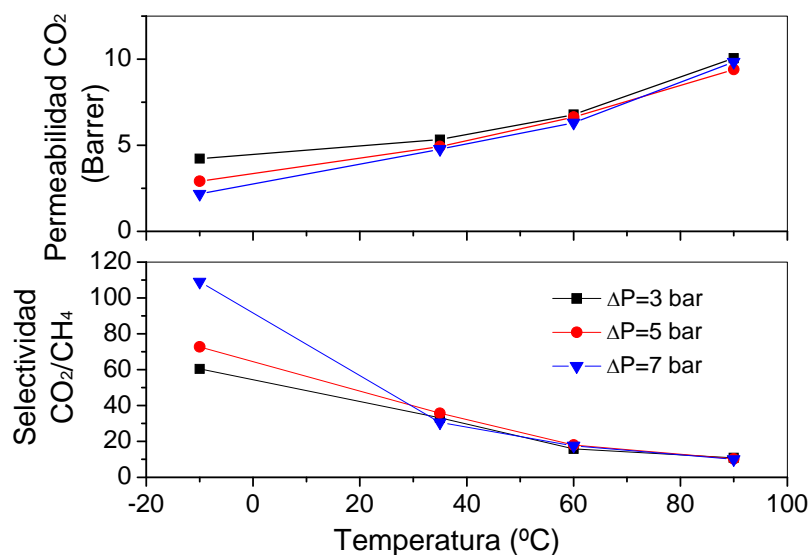


Figura 6.23. Permeabilidad de CO₂ y selectividad CO₂/CH₄ de la mezcla equimolar en función de la temperatura y para diferentes gradientes de presión total para MMM del 16 % en peso de NH₂-MIL-53 (Al). Permeado a presión atmosférica.

A presiones bajas ($\Delta P = 3-7$ bar), la presencia de $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Al)}$ en la matriz continua de polímero ya mejora la separación de gases de la membrana polimérica pura (Figuras 6.22 y 6.23). Como se indicó en los experimentos de adsorción a estas bajas presiones tiene ya lugar una pequeña contribución del MOF. Una mayor difusión de CO_2 a través de los cristales de MOF constituye el mejor funcionamiento de la membrana. Para analizar el efecto del relleno de MOF y las consecuencias de la flexibilidad del MOF una vez embebido en la matriz polimérica, se analizaron las propiedades de transporte de gases en las diferentes membranas a alta presión (Figura 6.24).

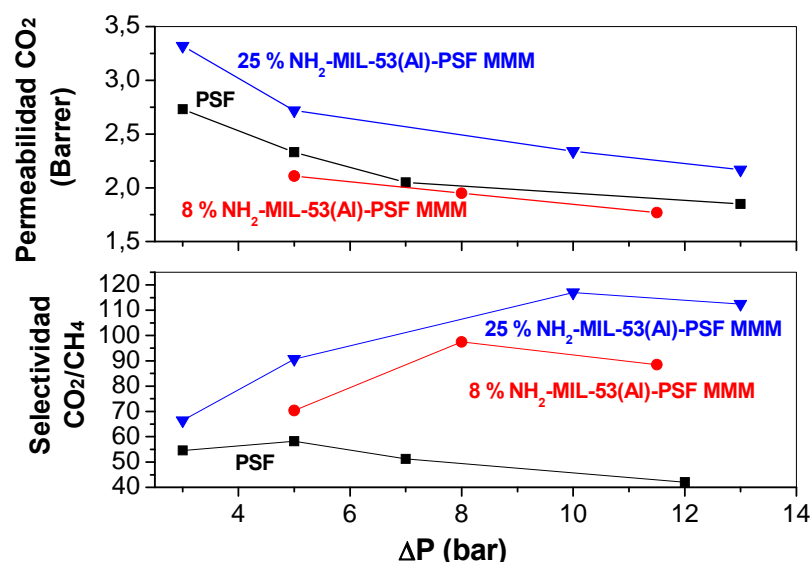


Figura 6.24. Permeabilidad de CO_2 y selectividad CO_2/CH_4 de la mezcla equimolar en función del gradiente de presión total a -10°C para membranas de 0, 8 y 25 % en peso de $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Al)}$. Permeado a presión atmosférica.

La combinación de altas presiones y bajas temperaturas tiene efectos aún más beneficiosos en la selectividad, ya que la adsorción de CO_2 aumenta. Mientras para membranas de polímero puro la selectividad alcanza un máximo (~ 55) a presiones moderadas (5 bar) [10, 38], en el caso de MMMs compuestas por MOFs se obtienen selectividades hasta de 117 a elevadas presiones. Mediante adición del MOF se

obtiene un comportamiento similar al de la mejor membrana polimérica y selectividades 10 veces mayores que las reportadas hasta la fecha para cualquier membrana pura de MOF en esta separación [241, 365, 366].

Con estos resultados se especula que parte de la mejora de selectividad sería debida a la flexibilidad intrínseca del material de relleno: A medida que aumenta la presión, la adsorción del CO₂ en el MOF microporoso se vuelve más importante (ver Figuras 6.9 y 6.19). De la Figura 6.24 se inferiría que la transición (*np*) → (*lp*) sucede a aproximadamente 5 bar de CO₂, cuando la selectividad de la polimérica pura empieza a decaer. Por consiguiente, la expansión de las partículas de MOF no solo podría llenar el espacio entre las cadenas de polímero debido a la alta carga de CO₂ sino que también contribuiría substancialmente al flujo total a través de la membrana y, como resultado, se obtienen altos flujos y mucha mayor selectividad. Esta mejora de la selectividad con la presión, contraria al comportamiento mostrado a menudo por las membranas inorgánicas [367-369] y acrecentado por la presencia de pequeños defectos que adquieren mayor importancia a altas presiones [265, 370], tiene importantes consecuencias en aplicaciones como la mejora del gas natural y biogás, donde el retenido se debe mantener presurizado.

Finalmente, es preciso comprobar que a las altas presiones de operación ($\Delta P_{\text{total}} \sim 10$ bar, $\Delta P_{\text{parcial CO}_2} \sim 5$ bar) no se ha producido la plastificación del polímero, según se ha explicado en capítulos anteriores. Para ello, se ha medido a la misma temperatura de operación (-10 °C) la permeabilidad de CO₂ en la membrana de PSF (Figura 6.25). En ella se observa que a partir de una $\Delta P_{\text{parcial CO}_2} \sim 10$ bar la permeabilidad del gas aumenta significativamente. Esto indicaría que los resultados obtenidos a presiones menores no estarían bajo la influencia de la plastificación. Para este mismo polímero ya se habían obtenido presiones de plastificación de 34 bar a 23 °C [369]; en general, a medida que se baja la temperatura de operación se reduce la presión a la que el polímero comienza a plastificar. Para evitar o reducir este efecto algunos investigadores han empleado polímeros entrecruzados, basados en óxido de polietileno (PEO), para la separación de CO₂ de mezclas de gases ligeros en un amplio intervalo de temperaturas y presiones. Se ha observado de este modo un efecto mínimo en la selectividad CO₂/CH₄ a altas presiones, que disminuye tan solo

de 18 a 14 a 35 °C (con permeabilidades de CO₂ del orden de 570 Barrer) [371]. Este efecto puede considerarse moderado comparado con el reportado en polímeros tradicionales, como el acetato de celulosa o las poliimidas, en los cuales con permeabilidades del orden de los 10 Barrer se observaron una caída de selectividad de ~30 a 10-20 [27]. Sin embargo, cabe decir que para la poliimida Matrimid[®] se ha logrado reducir la plastificación realizando un tratamiento térmico a la membrana (después de la eliminación del disolvente retenido a 150 °C), durante 4 días ésta se sometió a 350 °C a períodos cortos de tiempo de: 15, 30 y 45 min [284]. En un estudio similar, Dong y cols. [372] indicaron que el tratamiento térmico de la membrana por encima de 250 °C durante más de 30 min es suficiente para suprimir la plastificación. Otro tipo de polímeros resistentes a la plastificación son los copolímeros PEBAX[®] [17, 373, 374] o también el polietilenglicol (PEG) [375, 376]. En cualquier caso, los mejores resultados de las membranas presentadas en este trabajo se midieron a una presión inferior a la de plastificación del polímero.

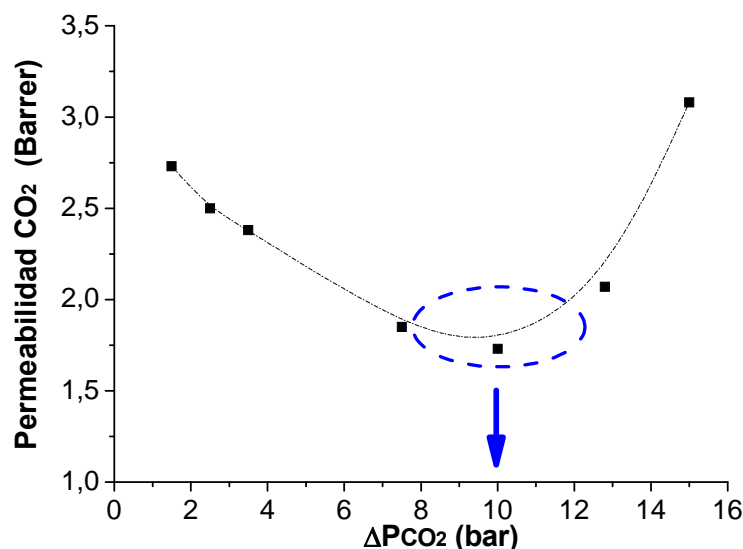


Figura 6.25. Permeabilidad de CO₂ en función de la presión para membrana de PSF pura a -10 °C. Permeado a presión atmosférica.

6.3. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE HKUST-1 Y ZIF-8 CON POLISULFONA UDEL®

6.3.1. Caracterización de las membranas

Los requisitos de un relleno poroso para preparar MMMs de alta calidad incluyen tanto el diámetro de poro y las propiedades texturales, así como también buena dispersabilidad y afinidad química del polímero para evitar la agregación de partículas y una pobre interacción del polímero. Mediante el uso de rellenos de diferente naturaleza en la misma MMM podrían aparecer efectos sinérgicos que dieran lugar a membranas con mejores propiedades permeoselectivas que aquellas membranas que contienen un único tipo de relleno. Por lo tanto, la hipótesis de trabajo es que las partículas de la misma naturaleza podrían aglomerarse y conducir a una peor dispersión. Por el contrario, los dos tipos de partículas en una misma película podrían dar lugar a una interacción complementaria mejorando la dispersión del relleno.

En esta investigación se han introducido cristales de silicalita-1, S1Cs, (utilizados previamente en el Capítulo 5) con área BET de 442 m²/g y tamaño medio de poro de 0,55 nm. Éste es probablemente el relleno microporoso estudiado en MMMs de forma más extensa, el cual, debido a su carácter hidrofóbico [176], presenta buena interacción con la mayoría de los polímeros empleados en separación de gases. Por otro lado, los MOFs HKUST-1 y ZIF-8 presentan tamaño de poro con cavidades de dimensiones similares (alrededor de 1.1 nm) pero diferentes tamaños de poro de entrada: 0,34 nm para ZIF-8 y 0,6 para HKUST-1, según se ha expuesto previamente en la Tabla 6.1. La superficie específica de ZIF-8 es de 1924 (±17) m²/g y para HKUST-1 de 1925 (±37) m²/g medidos con Ar como adsorbato y son similares a los obtenidos para los mismos materiales en sus especificaciones comerciales con N₂ (ver Tabla 6.1).

La Figura 6.26 muestra la variación en peso con la temperatura de los tres materiales. Mientras que la silicalita-1 (previamente calcinada para su activación) es prácticamente estable en todo el rango de temperaturas (35-800 °C), el HKUST-1 lo

es hasta 300 °C y el ZIF-8 hasta aproximadamente 500°C. La primera bajada de peso en los tres materiales a alrededor de los 100 °C se debe la humedad adsorbida en los poros: 2 % para S1C, 5 % para ZIF-8 y 36,5 % para HKUST-1, siendo éste último el material más hidrofílico. La segunda bajada en peso, únicamente observada para los MOFs, indica el comienzo de la desintegración de la estructura metal-orgánica. Esta temperatura es la que marca los valores de estabilidad anteriormente citados, similares a los observados en la literatura [22, 25, 237].

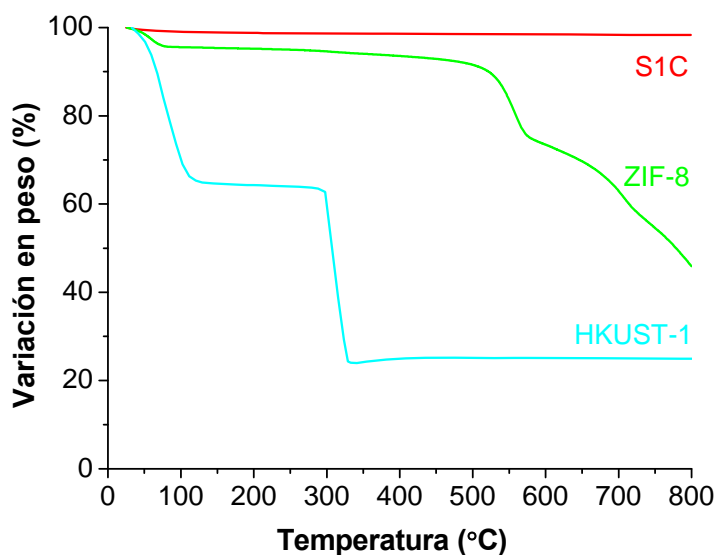


Figura 6.26. Variación en peso con la temperatura de los materiales nanoestructurados porosos silicalita-1, HKUST-1 y ZIF-8.

Debido a la naturaleza parcialmente orgánica de los MOFs, sus interacciones con el polímero podrían verse favorecidas. Las Figura 6.27a y b corresponden a las secciones transversales de MMMs de ZIF-8 y HKUST-1 en matriz de PSF, respectivamente. En ambos casos se aprecia una dispersión homogénea y una interacción íntima MOF-polímero. Similares características se observan en las Figuras 6.27c y d correspondientes a la combinación de rellenos nanoestructurados porosos: MMMs de ZIF-8/S1C-PSF y HKUST-1/S1C-PSF, respectivamente, donde

se aprecia la coexistencia de ambos rellenos (silicalita-1 y MOF) en la fase polimérica. Los insertos de TEM enfatizan la buena interacción relleno-polímero aunque las imágenes de SEM, debido al método de preparación de la muestra, pudieran sugerir interfases zeolita-polímero o MOF-polímero con algún defecto.

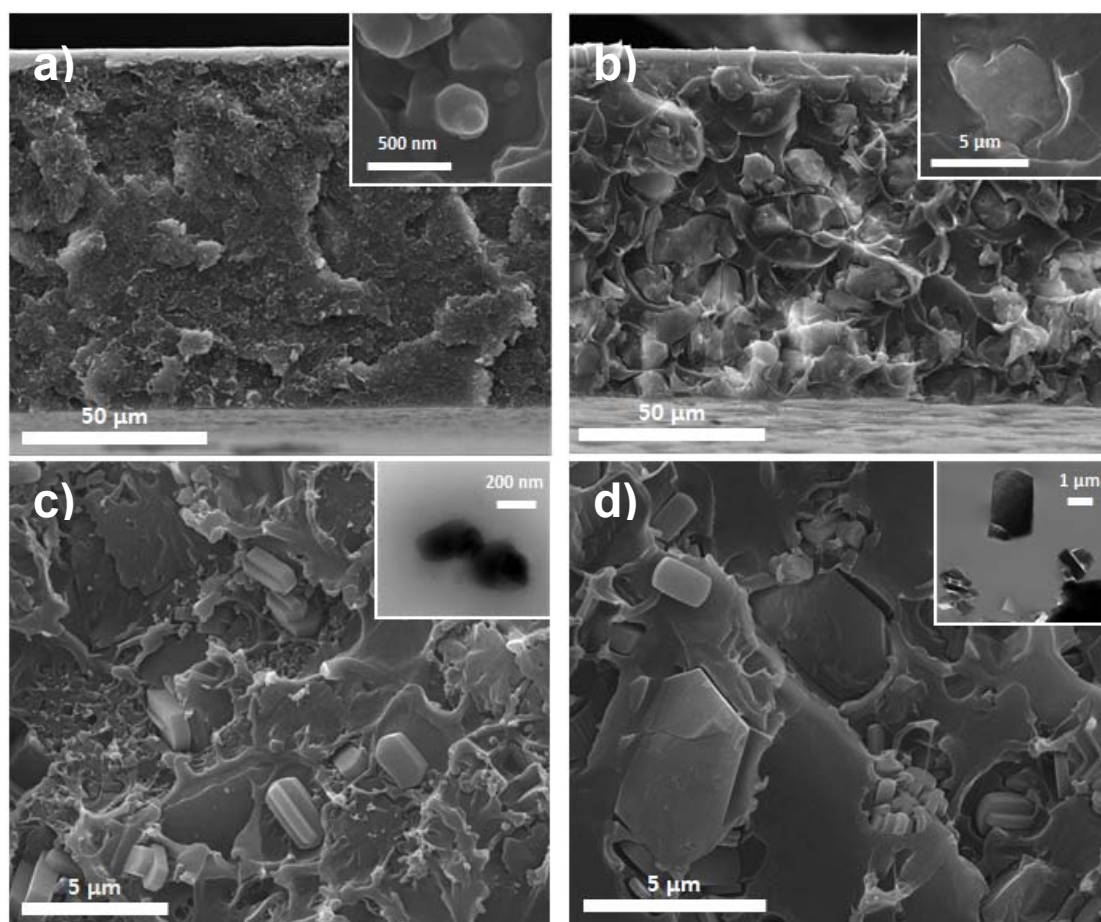


Figura 6.27. Imágenes de SEM de las secciones transversales de MMMs: a) MMM del 16 % en peso de ZIF-8-PSF (con magnificación mostrando el buen contacto con el polímero para una partícula individual); b) MMM del 16 % de HKUST-1-PSF (con magnificación); c) MMM con 8 % de ZIF-8 y 8 % S1C en PSF (con magnificación de TEM mostrando una partícula de ZIF-8) y d) MMM con 8 % de HKUST-1 y 8% S1C en PSF (con magnificación de TEM con partícula de S1C y HKUST-1).

La Figura 6.28 muestra los difractogramas de rayos X de los MOFs, de la silicalita-1 y de las correspondientes membranas híbridas. Éstos demuestran que el procedimiento de fabricación de las membranas no alteró la cristalinidad del relleno

poroso. La banda ancha del polímero puro centrada en $2\theta = 17,3^\circ$ (espaciado de 5,1 Å) se desplaza hacia valores de $2\theta = 17,9-18,2^\circ$ (espaciado de 4,9 Å), en consonancia con una fuerte interacción entre las fases continua y dispersa, las cuales podrían reducir la distancia entre las cadenas de polímero. Además, los principales picos de los MOFs ($2\theta = 7,2^\circ$ para ZIF-8, y $11,4^\circ$ para HKUST-1) se desplazan hacia mayores ángulos sugiriendo una cierta deformación en los cristales que podría también atribuirse a la interacción con el polímero. Tales desplazamientos no son evidentes para el relleno de silicalita-1.

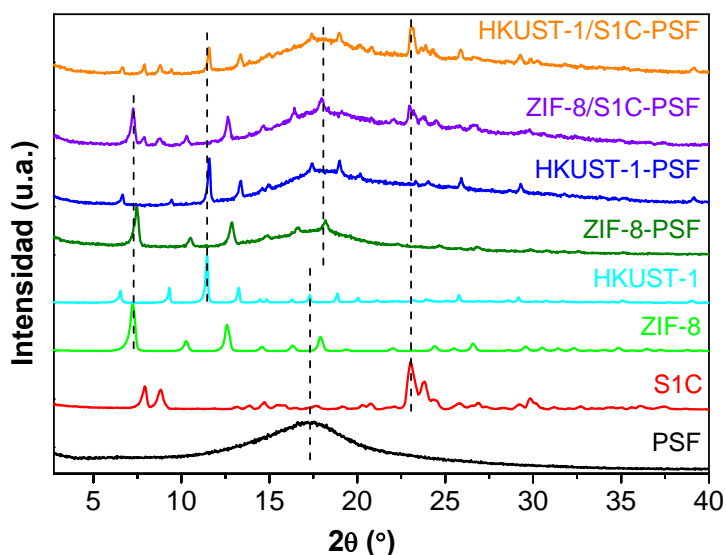


Figura 6.28. Difracción de rayos X de (abajo hacia arriba): PSF pura, cristales de silicalita-1 (S1C), ZIF-8, HKUST-1, 16% ZIF-8-PSF MMM, 16% HKUST-1-PSF MMM, 8% ZIF-8+8%S1C-PSF MMM y 8% HKUST-1+8%S1C-PSF MMM. Todos los % en peso.

Al realizarse los análisis de FTIR a las mismas muestras que las presentes en la Figura 6.28 (Figuras 6.29 y 6.30 para HKUST-1+mezclas HKUST-1/S1C y ZIF-8+mezclas ZIF-8/S1C, respectivamente), se observaron débiles desplazamientos, principalmente de los anillos aromáticos de las bandas de estiramiento Ar–O–Ar (1235 cm^{-1}) y C=C (1485 cm^{-1}) provenientes de la PSF. Estas bandas se trasladan hacia mayores números de onda debido al fortalecimiento de las interacciones

polímero-material nanoestructurado poroso descritas anteriormente. Estos desplazamientos son más marcados para las muestras que contienen ZIF-8 (ver Figura 6.30). En ambos espectros de FTIR se observa la banda a 1065 cm^{-1} correspondiente a la zeolita silicalita-1. En ambos gráficos, las absorbancias de HKUST-1 (Figura 6.29) y de ZIF-8 (Figura 6.30) no se distinguen prácticamente en las MMMs.

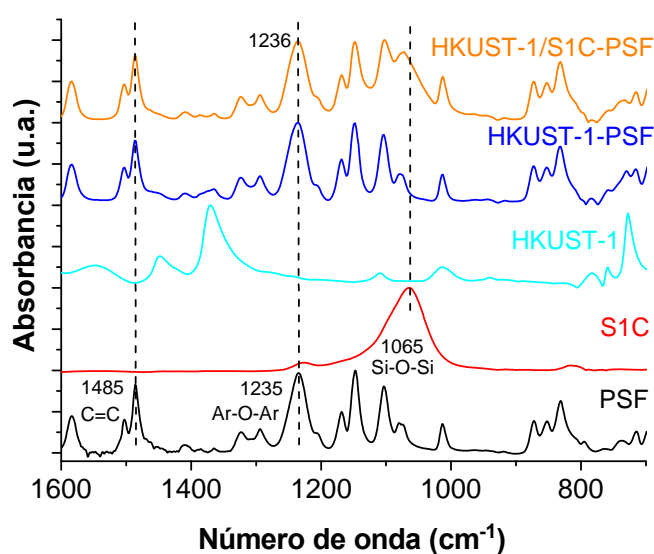


Figura 6.29. Espectros de FTIR de: PSF pura, cristales de silicalita-1 (S1C), HKUST-1, 16% HKUST-1-PSF MMM y 8% HKUST-1+8% S1C-PSF MMM. Todos los % en peso.

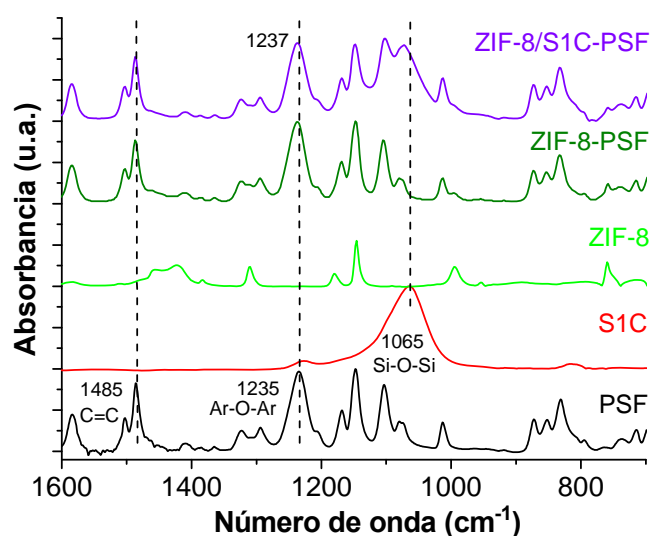


Figura 6.30. Espectros de FTIR de: PSF pura, cristales de silicalita-1 (S1C), ZIF-8, 16% ZIF-8-PSF MMM y 8% ZIF-8+8% S1C-PSF MMM. Todos los % en peso.

A pesar de no encontrarse diferencias específicas por XRD y FTIR para las MMMs combinadas, al introducir conjuntamente silicalita-1 y HKUST-1 a la fase polimérica (HKUST-1/S1C-PSF) se produjo un aumento de T_g desde 188,5 °C para PSF pura hasta 195,0 °C (los valores de T_g alcanzados para S1C-PSF y HKUST-1-PSF son de 194,2 y 193,8 °C, respectivamente). La combinación de ambos rellenos, HKUST-1 y S1C, puede producir un aumento de la rigidez y de la restricción del movimiento de las cadenas poliméricas debido a las interacciones químicas establecidas entre el polímero y el área superficial externa de los materiales porosos. Esta rigidez parece ser mayor a la observada con las dos cargas por separado, lo que apunta a un sutil efecto sinérgico entre los dos rellenos. La sinergia puede surgir de la diferente química superficial de ambos tipos de materiales de relleno que ayuda a la dispersión y disgregación en la matriz polimérica. Partículas con la misma química y estructura presentan una mayor tendencia a aglomerarse que partículas de diferente naturaleza. Los incrementos de T_g para MMMs que contienen ZIF-8 fueron menos pronunciados que los observados para MMMs compuestas por HKUST-1: 193,7 °C para ZIF-8-PSF, y 194,4 °C para ZIF-8/S1C-PSF. Esto está en consonancia con una sinergia más baja para este par (ZIF-8/S1C) que para el de HKUST-1/S1C. Estas

variaciones de T_g son análogas a las que se presentaron en el Capítulo 4 para MMMs de 0 y 16% en peso de MSS-PSF, de 188,5 a 196,0 °C.

En concordancia con los resultados anteriores, los análisis de TGA de las distintas membranas (Figura 6.31) y sus correspondientes derivadas (Figura 6.32) presentan diferencias notables en las muestras que contienen HKUST-1. En la Figura 6.32 el segundo mínimo, correspondiente a la degradación del polímero, está a una temperatura intermedia para MMM de HKUST-1/S1C-PSF (~ 610 °C) en comparación con las MMMs de S1C-PSF (~ 650 °C) y HKUST-1-PSF (~ 595 °C), a pesar de que el primer mínimo se encontraba aproximadamente a la misma temperatura para las dos membranas con HKUST-1. Además, comparando los valores de estabilidad observados en la Figura 6.26, la descomposición térmica de los MOFs ocurre a temperaturas mayores cuando éste se encuentra embebido en polímero. El incremento de estabilidad térmica de la MMM con respecto a la del MOF puede atribuirse a la existencia de ciertas interacciones entre el MOF y el polímero, al igual que reportaron Basu y cols. [25] para MMMs asimétricas de HKUST-1 y PI Matrimid®. Además, para esta pareja de materiales se han obtenido mayores módulos de Young que crecerían de forma lineal con la adición de HKUST-1 a la fase polimérica, confirmando la buena adhesión interfacial entre el tamiz nanoporoso y las cadenas de polímero [113, 117]. Sin embargo, para el ZIF-8 no hay prácticamente diferencias ya que el segundo mínimo cae para S1C y ZIF-8 en el mismo valor.

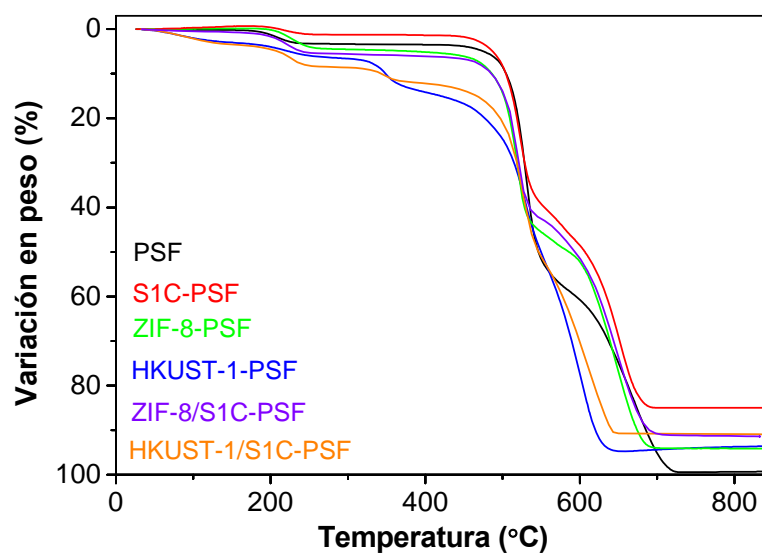


Figura 6.31. Curvas de TGA para: PSF, 16 % S1C-PSF MMM, 16 % ZIF-8-PSF MMM, 16 % HKUST-1-PSF MMM, 8 % ZIF-8+8 % S1C-PSF MMM y 8 % HKUST-1+8 % S1C-PSF MMM. Todos los % en peso.

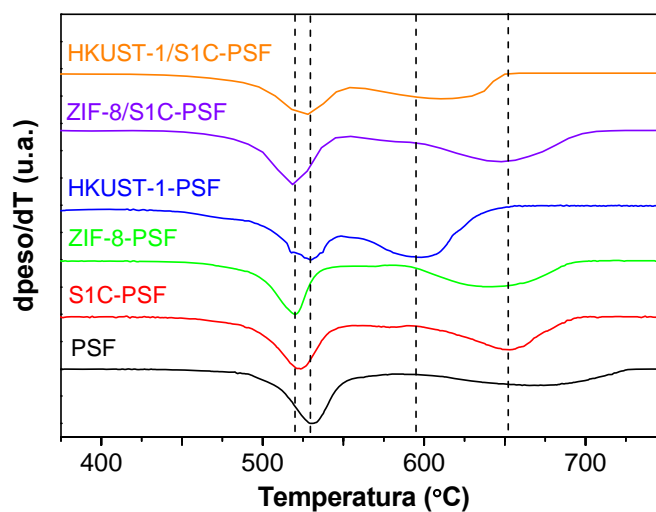


Figura 6.32. Curvas de DTG (primera derivada) de las curvas de la Figura 6.31. Notar aquí que el intervalo de temperaturas es más reducido que en la Figura 6.31.

Además, se realizó una caracterización adicional midiendo el ángulo de contacto (CA) en las diferentes membranas. A pesar de que silicalita-1 es una zeolita hidrofóbica [176, 377], la membrana de S1C-PSF es menos hidrofóbica ($71,9 \pm 0,4^\circ$) que la de PSF pura ($75,4 \pm 0,7^\circ$), lo que puede ser debido a la presencia de grupos silanol superficiales [378]. Además, siendo el HKUST-1 hidrofílico [200, 379], la membrana de HKUST-1-PSF ($63,3 \pm 1,4^\circ$) es menos hidrofóbica. Curiosamente, la MMM de HKUST-1/S1C-PSF ($67,4 \pm 1,4^\circ$) da lugar a una CA intermedia que puede atribuirse a la mejor dispersión de partículas lograda mediante la combinación de los materiales de relleno. La hidrofobicidad del ZIF-8 [379] se expresan eficientemente en las MMMs de ZIF-8-PSF ($77,6 \pm 0,4^\circ$) y ZIF-8/S1C-PSF ($74,1 \pm 0,8^\circ$). Asimismo, se han reportado CA análogos (75°) para membranas de PSF [380, 381].

6.3.2. Resultados de separación de gases

La ventaja de la combinación de los rellenos MOF-zeolita se demuestra en este apartado desde el punto de vista de la separación de gases con las correspondientes mezclas CO_2/CH_4 (relacionada con la mejora de gas natural), CO_2/N_2 (captura de CO_2), O_2/N_2 (separación de aire), y H_2/CH_4 (purificación de H_2). Como se muestra en la Figura 6.33, con los dos materiales de relleno conjuntamente (carga total del 16% en peso, 8+8) se obtiene un aumento de la permeabilidad de CO_2 en comparación con el polímero puro en cualquiera de las dos mezclas que contienen CO_2 . La interrupción del empaquetamiento de las cadenas poliméricas y la vinculación debida a la presencia de los materiales de relleno (que conducen a un aumento de volumen libre de la matriz polimérica) explica en parte esta mejora de permeabilidad.

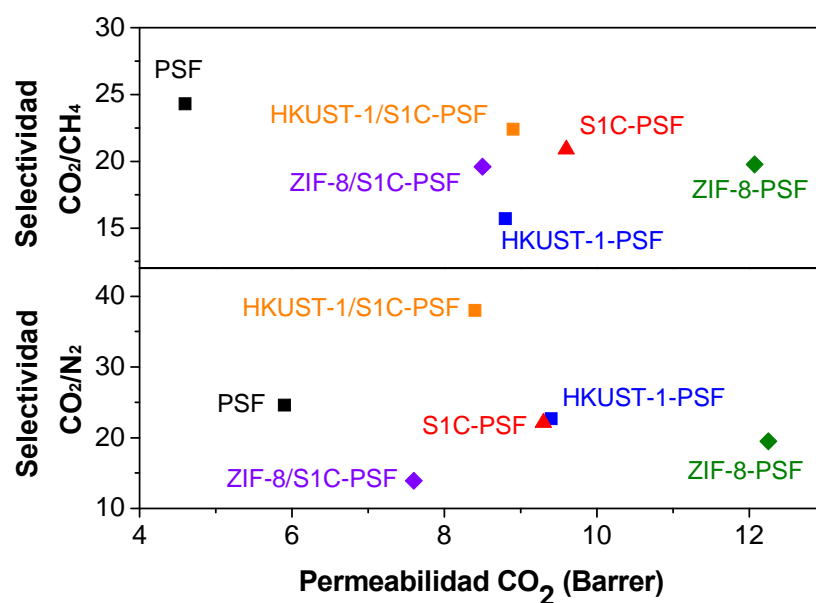


Figura 6.33. Selectividades CO₂/CH₄ (arriba) y CO₂/N₂ (abajo) en función de la permeabilidad de CO₂ para las diferentes membranas preparadas (ver Figuras 6.27 y 6.28).

Además, todos los rellenos muestran una capacidad de adsorción de CO₂ apreciable (Figura 6.34). Esta capacidad es considerablemente mayor para HKUST-1 que para los otros dos rellenos. Mientras que el CO₂ (0,33 nm) debería difundir más deprisa que CH₄ (0,38 nm) y N₂ (0,36 nm) a través de un tamiz molecular, la separación también tiene lugar por la interacción específica entre las moléculas de gas y la estructura del MOF [25]. El CO₂ cuadrupolar se atrae de forma selectiva hacia los átomos insaturados de Cu de la estructura sobre CH₄ o N₂ [382]. Este efecto puede evidenciarse mediante valores de calor de adsorción (entalpías) de los gases para HKUST-1 (25 kJ/mol para CO₂, 15 kJ/mol para CH₄ y 14 kJ/mol para N₂, a 10 bar y 25 °C) [383]. Sin embargo, en este trabajo, las selectividades máximas de las dos mezclas ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 22,4$, con 8,9 Barrer para CO₂, y $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 38,0$, con 8,4 Barrer de CO₂) se lograron al combinar HKUST-1 con silicalita-1 (HKUST-1/S1C-PSF MMM), relacionado con la buena interacción por el efecto sinérgico visto en la caracterización de la sección anterior. Por otro lado, la combinación de ZIF-8 y silicalita-1 (ZIF-8/S1C-PSF MMM) no mejoró los resultados de separación ni para MMMs de S1C-PSF, ni para las de ZIF-8-PSF. En este caso, los cristales de

silicalita-1 relativamente grandes no fueron capaces de intercalarse entre las pequeñas partículas ZIF-8 (de aproximadamente 100 nm), las cuales poseen también una menor afinidad hacia el CO₂ (ver Figura 6.34). Por último, las partículas de ZIF-8 solas (sin combinar) produjeron el mayor aumento de permeabilidad de CO₂, lo que puede atribuirse no sólo a sus propiedades texturales, sino también a su pequeño tamaño de partícula pudiendo dar lugar a la formación de agregados poco dispersos. De hecho, las partículas de ZIF-8 presentan un mayor grado de dispersión en la película polimérica si se las compara con los agregados de partículas del material original (ver Tabla 6.1). En este caso, el proceso de ultrasonidos llevado a cabo durante la preparación de la membrana destruye los agregados en cierta medida. Díaz y cols. [24] reportaron agregados menores a 1 µm al someter las partículas de ZIF-8 a ultrasonidos.

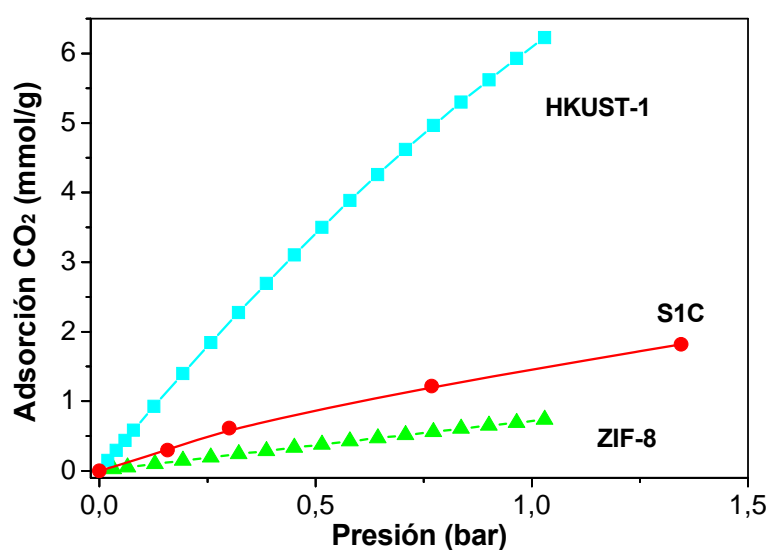


Figura 6.34. Isothermas de adsorción de ZIF-8 y HKUST-1 a 25 °C, y cristales de silicalita-1 (S1C) a 35 °C. Los valores de S1Cs son los correspondientes a la Figura 5.30 (Capítulo 5).

Cuando las partículas de ZIF-8 se incorporan a la PI Matrimid[®], Ordoñez y cols. [22] buscaban mayores incrementos de selectividad CO₂/CH₄ que de selectividad ideal (obtenida como cociente de permeabilidades individuales) debido a la mayor difusión de la pequeña molécula de CO₂ [241]. Sin embargo, no alcanzaron

los resultados esperados sugiriendo la competición entre los gases a permear donde, la mayor molécula de CH₄ podría bloquear la apertura del poro. De la misma manera, se han reportado resultados donde el CH₄ puede pasar de forma lenta a través de los 3,4 Å de apertura de poro del ZIF-8, indicando cierta flexibilidad de la estructura del MOF [384].

Cuando las membranas descritas anteriormente se aplicaron a las separaciones O₂/N₂ y H₂/CH₄ (Figura 6.35), mezclas en las que el mecanismo de separación se basa principalmente en las diferencias de difusión en lugar de adsorción, la combinación de HKUST-1 y silicalita-1 dio lugar a importantes aumentos en selectividad respecto a los dos rellenos por separado. Esto se debe probablemente debido a la mejora del mecanismo de difusión molecular a través de los cristales de zeolita en sinergia con el HKUST-1. Sin embargo, la MMM de ZIF-8-PSF produjo el mejor resultado de permeabilidad-selectividad (Figura 6.35, α_{O_2/N_2} = 8,3 con 2,6 Barrer para O₂, y α_{H_2/CH_4} = 118 con 39,8 Barrer para H₂) debido al aumento de volumen libre (como se sugirió previamente para MMMs de ZIF-8-PI [22]), junto con un efecto de tamizado molecular eficiente (basado en diferencias de difusión) debido a la pequeña apertura de poro del ZIF-8 (0,34 nm) en comparación con los de HKUST-1 (0.6 nm) o los de silicalita-1 (0,55 nm). Cabe mencionar que las selectividades en las separaciones se obtuvieron de la medida de mezclas de gases y no a partir de permeabilidades de gases individuales.

Los resultados obtenidos aquí, junto con los del capítulo 5 de combinación de MSSs y HZSs (apartado 5.3.3.1), apuntan claramente hacia un nuevo paradigma en el campo de las MMMs en el que no sólo podría esperarse buenos resultados de la combinación de MOF-zeolita, sino que también podrían examinarse otras combinaciones incluyendo MOF-MOF, zeolita-zeolita, etc. en busca de mejoras en la separación de gases en MMMs. Además, el estudio de polímeros de alta permeabilidad podría completar el cuadro de mejora de rendimiento que podría ser logrado con este nuevo enfoque [21].

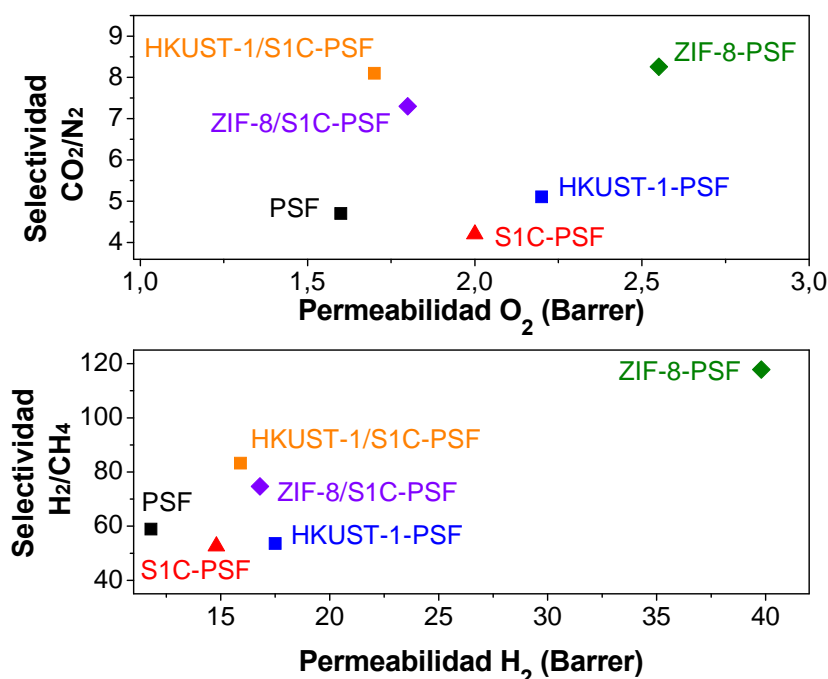


Figura 6.35. Selectividades O₂/N₂ (arriba) y H₂/CH₄ (abajo) en función de la permeabilidad de O₂ e H₂ para las diferentes membranas preparadas (ver Figuras 6.27 y 6.28).

6.5. CONCLUSIONES

En este capítulo, en primer lugar se ha tratado de sintetizar el MOF funcionalizado NH₂-MIL-53 con el ligando orgánico ácido 2-aminotereftálico y diferentes iones metálicos: Al, Ga e In. En segundo lugar se han preparado y utilizado en separación de gases MMMs con el NH₂-MIL-53 sintetizado y con dos MOFs comerciales HKUST-1 y ZIF-8, combinando estos dos últimos con silicalita-1. A continuación se exponen las conclusiones principales:

- En la síntesis del NH₂-MIL-53 utilizando DMF como disolvente, con Al se logran pequeños tamaños de partícula que se agregan y serían difíciles de dispersar en el polímero, mientras que con Ga e In se genera otra fase “NH₂-MIL-68”, con grandes dimensiones en forma de aguja.

- Las mejores síntesis de NH₂-MIL-53 se obtienen con el clúster Al empleando agua como disolvente y, por tanto, este es el material seleccionado para la fabricación de MMMs con PSF. Mediante microondas se consigue una reducción del tiempo de síntesis de 5 h a 30 min, conservando sus buenas propiedades cristalinas, químicas y de adsorción (verificadas por XRD, BET y FTIR) y con un adecuado tamaño (aprox. 1 x 0,4 μm) que le permite su dispersión de forma homogénea en la membrana. Con Ga e In se obtienen cristales con dimensiones mayores.
- Mediante SEM se aprecia una dispersión homogénea e interacción íntima rellenos-polímero para todas las combinaciones (NH₂-MIL-53 (Al)-PSF, ZIF-8-PSF, HKUST-1-PSF, ZIF-8/S1C-PSF y HKUST-1/S1C-PSF MMMs) conservando la cristalinidad del material poroso al incorporarse a la matriz polimérica (en XRD).
- La fuerte interacción en la interfase relleno-polímero se ha verificado por diferentes técnicas: XRD (desplazamiento hacia mayores ángulos sugiriendo deformación en la estructura cristalina en los MOFs), TGA (diferencias en estabilidad en los materiales y MMMs), DSC (incremento de la rigidez y restricción de movimiento del polímero debido a los enlaces químicos entre las cadenas de polímero y las superficies externas de los materiales, mayor cuando éstos se encuentran como combinaciones MOF-zeolita) y FTIR (desplazamientos de los enlaces entre las fases orgánica e inorgánica hacia mayores número de onda indicando la formación de enlaces químicos).
- Se obtienen excelentes resultados permeoselectivos en la separación de la mezcla equimolar CO₂/CH₄ en MMMs de NH₂-MIL-53 (Al) con diferentes porcentajes de carga (alcanzando el máximo en términos de selectividad para el 25 % en peso de MOF). La novedad con respecto a los limitados estudios de MMMs con MOF existentes es el empleo de este NH₂-MOF extraordinariamente flexible y que incluye: a) la funcionalización con los grupos amino capaces de adsorber fuertemente CO₂, y b) la presencia de transiciones estructurales (respiración) capaces de producir ensanchamiento

de poro bajo ciertas condiciones de temperatura y de presión. Además, mediante FTIR, se observan ligeros desplazamientos de las bandas relativas a las aminas primarias libres y a su interacción con las cadenas poliméricas.

- Se ha confirmado la flexibilidad del NH₂-MIL-53 al encontrarse embebido en la matriz de PSF retardando la abertura de poro (el denominado proceso de respiración). Trabajando a bajas temperaturas (-10 °C) y altas presiones (> 7 bar), condiciones operacionales en las que el poro tiende a ensancharse, pero a presiones de CO₂ inferiores a la de plastificación del polímero, se consigue duplicar la selectividad CO₂/CH₄.
- La combinación de dos tipos de materiales nanoestructurados porosos en MMMs (MOF-zeolita) ha dado lugar a efectos sinérgicos en la separación de gases comparado con el polímero puro o MMMs con un solo tipo de relleno. Esta sinergia surge de la diferente química superficial de ambos tipos de materiales de relleno que ayuda a su dispersión y disgregación en la matriz polimérica. Partículas con la misma química y estructura presentarían una mayor tendencia a aglomerarse que partículas de diferente naturaleza.
- En las MMMs de MOFs comerciales y sus combinaciones con silicalita-1, las mayores selectividades CO₂/CH₄ y CO₂/N₂ se obtienen al combinar HKUST-1 y silicalita-1. El HKUST-1 muestra una elevada adsorción de CO₂ por su afinidad hacia los átomos de Cu en su estructura. En cambio, el ZIF-8 debido a su menor tamaño de poro favorece el transporte por tamizado molecular de las moléculas pequeñas, como O₂ e H₂. Con ZIF-8, sin combinar, se logran mejores resultados de permeabilidad-selectividad en las mezclas H₂/CH₄ e O₂/N₂, donde el mecanismo de separación se basa principalmente en diferencias de difusión en lugar de adsorción.

Capítulo 7. SUMMARY AND CONCLUSIONS

7.1. SUMMARY

7.2. GENERAL CONCLUSIONS

7.1. SUMMARY

This PhD thesis entitled “Polymer-porous nanostructured materials hybrid membranes for the separation of gas mixtures” was carried out at the Chemical and Environmental Engineering Department and Nanoscience Institute of Aragón (INA) of the University of Zaragoza. The Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group (CREG), dedicated to the development and application of nanostructured materials and membranes, belong to these two entities.

From last decade of the twentieth century CREG focused on the synthesis of nanostructured porous materials and their application in inorganic membranes and catalytic membrane reactors. However, in 2006 the study of organic-inorganic hybrid materials was undertaken due to their growing interest and expectations. These hybrid materials have the advent of combining the benefits of both phases: the good chemical stability and mechanical and thermal properties of inorganic materials with the desirable mechanical properties, low price and good processability of polymers [1, 2]. Their main applications would be in the fields of membranes for separations, barrier films, immobilization of various species, drug delivery of molecules of interest, sensors, etc. The application addressed in this thesis is pioneering in hybrid membranes or mixed matrix membranes (MMMs) for gas separation and purification using the so-called special fillers [1, 2]. In particular, this thesis has focused on hydrogen purification (H_2/CH_4), air separation (O_2/N_2), carbon dioxide capture (CO_2/N_2), and natural gas upgrading (CO_2/CH_4), all of paramount importance concerning energy and environmental issues.

Membrane processes have received significant attention as a promising technology for the separation of gaseous mixtures and for gas purification processes. They represent a viable commercial alternative because of their high efficiency, easy intensification, simple operation, and low capital and operating costs, among other advantages, compared to traditional separation processes such as adsorption, low-temperature condensation, cryogenic distillation, or combinations of these [3-5]. However, it has been recognized that there is a trade-off between the key parameters

for gas separation, permeability and separation factor, as the latter decreases with increasing permeability of the selectively transported gas component [6, 7].

Gas separation commercial modules employ generally organic polymers as asymmetric nonporous membranes. The most commonly used in industrial gas separation membranes are the rubbery polymers poly(dimethylsiloxane) or ethylene oxide/propylene oxide-amide copolymers and the glassy polymers cellulose acetate, polycarbonate, polyimide or polysulfone [8]. However, the weaknesses of pure polymeric and inorganic materials suggest the need to propose and develop new materials and membrane structures increasing the polymer permselectivity performance. At laboratory scale, some of these polymers have been modified to produce MMMs with the incorporation of inorganic fillers, such as zeolites, ordered mesoporous silica, nonporous silica, carbon molecular sieves or carbon nanotubes, among others, leading to favorable results in gas separations with glassy polymers compared to the rubbery ones. However, the development of MMMs of conventional fillers was proved inefficient to meet the growing expectations for industrial application.

In addition, difficulties obtaining good contact between the inorganic and polymer phases have been identified, which defines the first factor influencing the MMM success. Glassy polymers, such as polysulfones or polyimides, with a rigid and high-strength structure, frequently offer better transport performance for specific gas permeation mixtures when compared to rubbery materials, but have the disadvantage of poor polymer chain mobility during the membrane formation. This rigid mobility may result in a weak interaction between microporous fillers such as zeolitic materials and the polymer as a result of its inadequate wetting. If polymer chains are not completely able to surround the particles, undesirable channels may be created between both phases [3, 9]. This fact induces higher permeabilities because of the gas bypassing effect accompanied by losses of selectivity. Koros and co-workers [2, 3, 10, 11], in their long research career in this field, have identified several key issues in the formation of hybrid membranes with glassy polymers maximizing the contact between the continuous (polymer) and disperse (filler) phases. However, there are still many challenges regarding this issue.

Generally, to achieve a limited improvement in selectivity, the inorganic filler is often excessive and compromises the mechanical properties of the polymer. This is because the material neither has the pore size and appropriate compatibility with the organic phase, nor has the desirable size or morphology, nor is homogeneously dispersed in a polymer matrix, aspects to elucidate in the development of this PhD thesis.

To overcome these limitations, the current challenges facing research on MMMs are related to the search for promising alternatives to materials conventionally used to help mitigate the interfacial problems between the organic and inorganic matrices in order to achieve the desired separation performance. This research work includes the study of special nanostructured porous materials (ordered mesoporous materials, hollow zeolite capsules and metal-organic frameworks) with properly morphologies to allow good contact between phases and a homogeneous dispersion in the polymer matrix, obtaining the potential synergies between them.

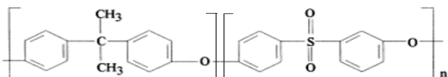
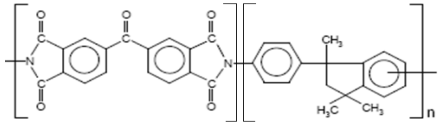
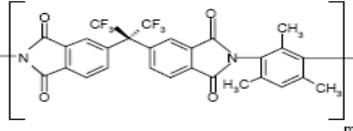
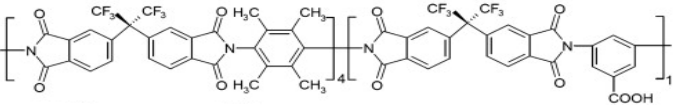
In the context of this thesis, and in order to enhance its quality, it is worth mentioning that two stays of four months each in two research centers of recognized prestige in the field of study have been done:

- *Georgia Institute of Technology* (Atlanta, USA), under the supervision of Professor William J. Koros, of proven experience in the synthesis of polymers with specific functional groups and pioneer in the development of strategies to the formation of hybrid membranes (funded by a Fundación Ibercaja grant) (August-December 2009).
- *Delft University of Technology* (Delft, The Netherlands), in the group of Professor Freek Kapteijn and Dr. Jorge Gascón, experts among other subjects in the synthesis of functional metal-organic frameworks (supported by predoctoral FPU program of the Ministry of Science and Innovation) (October 2010-January 2011).

In addition to the commercial polysulfone Udel[®] 3500-P and polyimide Matrimid[®] 5218 (donated by Solvay Advanced Polymers companies and Huntsman Advanced Materials, respectively), the behavior of other two polyimides based on

6FDA (anhydride 2,2-bis(3,4-carboxifenil)hexafluoropropane), with specific functional groups that may offer links to the nanostructured materials, has been studied: (1) 6FDA-DAM, synthesized at *Georgia Institute of Technology*, where the group DAM (2,4,6-trimethyl-1,3-fenilendiamine) has high fraction of free volume with flexible chains leading to increased permeability, and (2) the copolyimide 6FDA-4MPD:DABA (4:1), in collaboration with the group of Professor Claudia Staudt in *Heinrich Heine University of Düsseldorf* (Germany). The group 4MPD (2,3,5,6-tetramethyl-1,4-phenylenediamine) has similar rigid backbone as DAM and DABA (3,5-diaminobenzoic) is related to the free carboxyl groups that can interact with surface hydroxyl groups of inorganic porous materials leading to a more swelling resistant material [12]. Table 7.1 presents some of the main properties of the polymers utilized in this work.

Table 7.1. Main properties of polymers used in this PhD thesis.

Polymer name	Polymer structure	ρ (g/cm ³)	T _g (°C)
Polysulfone Udel®		1,24	188
Polyimide Matrimid®		1,24	316
Polyimide 6FDA-DAM [287]		1,35	377
Polyimide 6FDA- 4MPD:DABA (4:1) [288]		1,33	414

Regarding to porous nanostructured fillers, materials with suitable morphology, structure, sorption capacity and permeation for the fabrication of MMMs with high separation performance have been prepared. Ordered mesoporous silica spheres (MSSs) and hollow silicalite-1 spheres (HZSs) were synthesized at the

University of Zaragoza according to previous experimental procedures of the research group [13]. The working hypothesis of this research is that spherical particles with narrow particle size distribution (2-4 μm) may facilitate the production of highly homogeneous MMMs minimizing agglomeration and therefore improving dispersibility and interaction with the polymer for two main reasons: (i) the spherical shape limits the contact between the particles within the polymer and (ii) micron particle size provides a lower external surface area to volume ratio than that used in other studies [9, 14, 15]. Concerning gas transport and the contact between the phases, the use of meso and microporous materials such as those studied here combine, on the one hand, the superior interfacial properties of mesoporous (MSSs), allowing access of the polymer chains inside the pores, with the size and shape selectivity typical of microporous materials (HZSs). In fact, it is the first time describing the gas phase application of mixed membranes using HZSs as filler material. In addition, Grignard treatment done in MSSs (Mg-MSSs) provided an enhanced interaction within the polymer chains and significant improvement in gas separation performance due to the whisker-like structure.

Moreover, the behavior of MMMs with metal-organic frameworks (MOFs) has been studied. In fact, to date only about a dozen of articles regarding MMMs with MOFs have been published [16-25]. MOFs have unique properties such as very high surface area (high porosity and, in general, lightness), affinity for certain molecules (preferential sorption of some gases over others) and flexibility so that they can be prepared in terms of chemical composition and functionality [18]. In this research work, different types of MOFs, commercial ZIF-8 and HKUST-1, and the synthesized “NH₂-MIL-53”, with exceptional basicity and flexibility, have been used. Indeed, NH₂-MIL-53 combines the functionalization with amino groups that adsorb CO₂ strongly, and the presence of structural adsorption transitions (the so-called “breathing”) able to produce pore widening under certain pressure and temperature conditions [26]. Furthermore, this work has deepened in the synthesis of NH₂-MIL-53 with different metals and procedures. Also, the combination of MOFs and zeolites in the same membrane has been explored for the very first time. The main properties of the fillers used in this work are shown in Table 7.2, while Table 7.3 gives the kinetic diameter of the gas separation molecules.

Finally, is worth mentioning that this thesis has been funded with the predoctoral grants of Aragon Government (DGA) and FPU program of the Education and Science Sciences Ministry (MEC), and the following research Projects: MAT2007-61028, MAT2010-15870 and CIT-420000-2009-32, from the Spanish Science and Innovation Ministry (MICINN); PI062/2005 and PI035/09, from DGA; and HD2008-0001 (CICYT, collaborative project with Germany). To qualify for the European Ph.D., under the rules of the University of Zaragoza, it is necessary that the candidate had made a research stay in another EU country. Specially, the Ph.D. candidate has benefited from human and scientific quality of the Department of Chemical Engineering/Engineering Catalytic section, in *Delft University of Technology*.

Table 7.2. Main properties of nanoporous fillers used in this PhD thesis.

Material	Label	Structure type	BET area (m ² /g)	Stability (° C)	Pore diameter (nm)	Average particle size (µm)
Mesoporous silica spheres	MSSs	MCM-41	1023	>800	bimodal (2,7 and 9)	3,1±0,6
Hollow zeolite spheres	HZSs	MFI	390	>800	0,55	4,3±0,7 intergrown crystals (0,1x0,25x0,5)
Silicalite-1 crystals	S1Cs	MFI	442	>800	0,55	(0,3x1x2)
HKUST-1	HKUST-1	cubic	1500-2100 ^a	~300	0,6	7,7±2,7
ZIF-8	ZIF-8	SOD	1300-1800 ^a	~500	0,34	0,11±0,03
NH ₂ -MIL-53 (Al)	NH ₂ -MIL-53 (Al)	MIL-53	~1000 ^b	~400	~0,75	(0,2x0,4x1)

^a Surface area range provided from Sigma-Aldrich.

^b Expected external superficial area from its crystallography structure.

Table 7.3. Molecular sieving dimensions of the gases used in this PhD thesis.

Molecule	He	H ₂	CO ₂	Ar	O ₂	N ₂	CH ₄
Kinetic sieving diameter (Å)	2,6	2,89	3,3	3,4	3,46	3,64	3,9

Different tasks were carried out and can be summarized as follows (Figure 7.1):

- 1) Synthesis and characterization of nanostructured porous materials with appropriate morphology and different properties to maximize interactions with the polymer matrix in the formation of hybrid membranes (MMMs):
 - a) ordered mesoporous spheres (with MCM-41 type structure).
 - b) zeolites: hollow silicalite-1 spheres and silicalite-1 crystals.
 - c) MOFs: HKUST-1, ZIF-8 and NH₂-MIL-53.
 - d) Combination of MOF and zeolite
- 2) Synthesis and study of the properties of various glassy polymers:
 - a) Comercial polysulfone Udel[®] and polyimide Matrimid[®].
 - b) Synthesized 6FDA-DAM and 6FDA-4MPD: DABA (4:1), with functional features tailored to specific needs.
- 3) Preparation of hybrid membranes from different inorganic and organic materials to obtain selective films with homogeneously distributed inorganic filler.
- 4) Characterization of polymeric and hybrid membranes using various techniques.
- 5) Measurements of sorption and individual gas permeation of the prepared materials and membranes at different pressures and temperatures.
- 6) Application of MMMs for the separation of equimolar binary gas mixtures of energy and environmental interest: H₂/CH₄, CO₂/N₂, O₂/N₂ and CO₂/CH₄. It has been obtained the percentage of inorganic filler embedded in the polymer matrix that maximizes the permselectivity performance of the MMM.

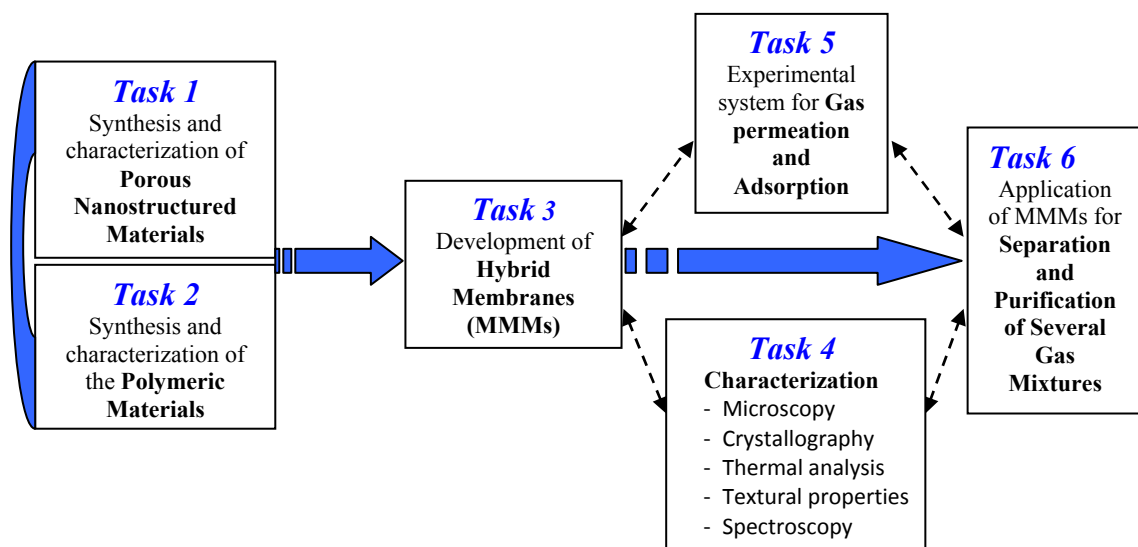


Figure 7.1. General scheme of the tasks developed in this PhD thesis.

7.2. GENERAL CONCLUSIONS

This thesis has been focused on the preparation and gas separation properties of polymer-porous nanostructured materials hybrid membranes. The results have been presented in chronological order according to experiments in the lab, appearing progressively improved permeoselectivities with the various special porous fillers used, i. e. mesoporous silica spheres (MSSs), hollow silicalite-1 spheres (HZSs) and metal-organic frameworks (HKUST-1, ZIF-8 and $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$). General conclusions are summarized next.

On the subject of the filler material, unlike MSSs and HZSs (recipe from literature) or HKUST-1, ZIF-8 and the polymers PSF and PI (commercially available), new whisper like material Mg-MSS, chemically extracted MSSs and the MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ (Al, Ga and In) by microwave heating have been prepared.

Attending to the compatibility issue in membranes of both organic and inorganic matrices at the interface, the three types of materials (i.e. MSSs, HZSs and MOFs) have been seen to have good contact with the polymer chains. In particular, spherical materials have the advantage of minimizing agglomeration and improve the dispersibility and interaction with the polymer due to its shape and micrometer range

size. Besides, in MSSs polymer chains would penetrate into the mesoporous, while in HZSSs, crystals of intergrown silicalite-1 (hydrophobic zeolite crystals) showed good affinity with the polymer. In the case of Mg-MSSs whisper-like surface treatment improves their compatibility with the polyimide 6FDA-DAM with larger chain size. Moreover, chemically extracted (not calcined) MSSs provide, with lower power consumption (a more environmentally-friendly approach), similar permselectivity results. It is noteworthy that the polymer-MOF interaction is excellent due to the affinity of the organic linker with the polymer chains. Furthermore, using fillers of different natures in the same MMM produced synergy effects leading to membranes with better permeation properties than those prepared with only one filler type due to the different surface chemistry that may help the dispersion and disaggregation inside the polymer matrix.

The three types of special materials embedded in the polymer matrix offer a significant improvement of the gas transport properties over the pure polymer. Some of them surpass the Robeson's upperbound [6] achieving the highly desirable advanced materials region. The optimal inorganic filler for MSSs and HZSSs nanostructured porous materials was ~ 8 wt. %, being higher in the case of MOFs (16 wt. % for mixtures of HKUST-1 and ZIF-8 with silicalite-1, and 25 wt. % for NH_2 -MIL-53). Polymer determines minimum MMM performance while inorganic filler provides possible improvement in permselectivity. Polymers with low permeability are highly selective (such as PSF Udel[®] or PI Matrimid[®]) giving rise to MMM behaviors where the separation factor prevails. However, highly permeable functionalized polyimides (such as 6FDA-DAM and 6FDA-4MPD:DABA) are a clear examples of both, good selectivity and extraordinary productivity.

The accuracy and efficiency of the analytical methods for gas separation in the three different laboratories: time lag method for single gases and chromatographic method mainly for mixed gas separations has been confirmed. Generally, the membranes were tested at $T = 35$ °C and $\Delta P \sim 2$ bar to be able to compare with other results in the literature. However, other ranges of pressures and temperatures were also tested: MSS-PSF and -PI MMMs (35-90 °C and 2-3 bar) and NH_2 -MIL-53-PSF MMMs (-10-90°C and 1-13 bar), obtaining gas separation

properties beyond the Robeson's upperbound. These applications are very important, e.g. in natural gas and biogas upgrading, when the retentate has to be kept pressurized.

The main results of this work (chapters 4-6) are summarizing in Figure 7.2 in a permselectivity graph with Robeson's upperbound [6, 7] for the binary gas mixtures: a) H_2/CH_4 , b) O_2/N_2 , c) CO_2/N_2 , and d) CO_2/CH_4 .

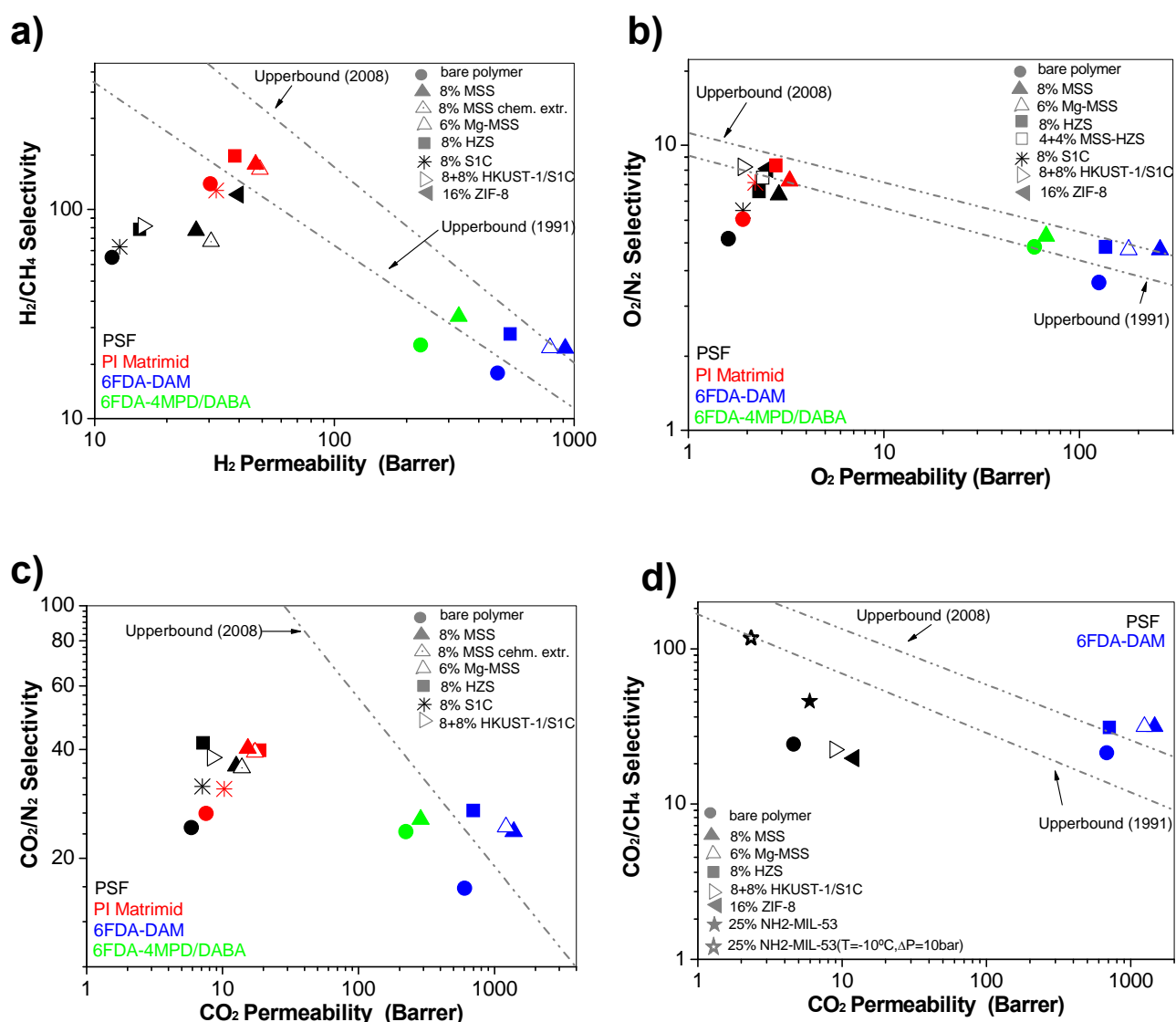


Figure 7.2. Gas separation performance of the main MMMs in this research work tested at 35 °C and $\Delta P = 2$ bar for: a) H_2/CH_4 , b) O_2/N_2 , c) CO_2/N_2 , and d) CO_2/CH_4 . Upperbounds from [6, 7].

In all gas mixtures MMMs prepared with 6FDA-DAM were beyond 1991 and even 2008 upperbound (either with 8 wt % HZSs, 8 wt % MSSs or 6 wt % Mg-MSSs). 1991 upperbound was also surpassed using 8% MSS-6FDA-4MPD:DABA MMMs. The higher selectivities for H_2/CH_4 and O_2/N_2 (molecular sieving separation) were found using PI Matrimid[®] in combination with HZSs, while ZIF-8 was the material providing the best selectivities using PSF matrix. For CO_2/CH_4 (separation where adsorption is important) the incorporation of the flexible MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Al)}$ gave rise to the most selective MMM. In addition, the combination of HKUST-1 and silicalite-1 led to high separation performance in CO_2 -containing mixtures. Attending to these results, good perspective for future MMMs challenges mixing highly flexible MOFs and highly permeable functionalized polymers are expected. The combination of both materials (continuous and dispersed phases) could lead to tailored results focused on the gas separation needs. In any event, it would be important to take into account the effect of polymer plasticization by appropriate cross-linking and thermal treatment techniques.

To conclude, in Table 7.4 the maximum permeabilities and selectivities for every mixed gas separation is also presented.

Table 7.4. Maximum permeability and selectivity values of the prepared MMMs.

Mixed gas separation	H_2/CH_4	O_2/N_2	CO_2/N_2	CO_2/CH_4
Maximum permeability P (Barrer)	$\text{PH}_2 = 918$ (S = 21,7)	$\text{PO}_2 = 257$ (S = 4,3)	$\text{PCO}_2 = 1386$ (S = 23,7)	$\text{PCO}_2 = 1466$ (S = 31,5)
MMM material with maximum P	8 wt % MSS-6FDA-DAM			
Maximum selectivity S	S = 180 ($\text{PH}_2 = 38,4$)	S = 8,5 ($\text{PO}_2 = 2,8$)	S = 41,7 ($\text{PCO}_2 = 7,2$)	S = 117 ($\text{PCO}_2 = 2,3$)
MMM material with maximum S	8 wt % HZS-PI Matrimid[®]		8 wt % HZS-PSF	25 wt % $\text{NH}_2\text{-MIL-53 (Al)}$-PSF



BIBLIOGRAFÍA

-
- [1] 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.* 32 (2007) 483-507.
- [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.* 33 (2002) 77-86.
- [3] Mahajan, R.; Koros, W. J., "Factors controlling successful formation of mixed-matrix gas separation materials". *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 2692-2696.
- [4] Fawas, E. P.; Kapantaidakis, G. C.; Nolan, J. W.; Mitropoulos, A. C.; Kanellopoulos, N. K., "Preparation, characterization and gas permeation properties of carbon hollow fiber membranes based on Matrimid (R) 5218 precursor". *J. Mater. Process. Technol.* 186 (2007) 102-110.
- [5] Baker, R. W., "Future directions of membrane gas separation technology". *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 1393-1411.
- [6] Robeson, L. M., "Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes". *J. Membr. Sci.* 62 (1991) 165-185.
- [7] Robeson, L. M., "The upper bound revisited". *J. Membr. Sci.* 320 (2008) 390-400.
- [8] Bernardo, P.; Drioli, E.; Golemme, G., "Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art". *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 4638-4663.
- [9] 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. Mater.* 13 (2001) 2366-2373.
- [10] Mahajan, R.; Burns, R.; Schaeffer, M.; Koros, W. J., "Challenges in forming successful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials". *J. Appl. Polym. Sci.* 86 (2002) 881-890.
- [11] Zimmerman, C. M.; Mahajan, R.; Koros, W. J., "Fundamental and practical aspects of mixed matrix gas separation membranes". *Abstr. Paper. Am. Chem. Society* 214 (1997) 270.
- [12] Staudt-Bickel, C.; Koros, W. J., "Improvement of CO₂/CH₄ separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking". *J. Membr. Sci.* 155 (1999) 145-154.
- [13] Navascues, N.; Tellez, C.; Coronas, J., "Synthesis and adsorption properties of hollow silicalite-1 spheres". *Microporous Mesoporous Mater.* 112 (2008) 561-572.
- [14] Kim, S.; Marand, E.; Ida, J.; Gulians, V. V., "Polysulfone and mesoporous molecular sieve MCM-48 mixed matrix membranes for gas separation". *Chem. Mater.* 18 (2006) 1149-1155.
- [15] Kim, S.; Marand, E., "High permeability nano-composite membranes based on mesoporous MCM-41 nanoparticles in a polysulfone matrix". *Microporous Mesoporous Mater.* 114 (2008) 129-136.

- [16] Zhang, Y. F.; Musseman, I. H.; Ferraris, J. P.; Balkus, K. J., "Gas permeability properties of Matrimid (R) membranes containing the metal-organic framework Cu-BPY-HFS". *J. Membr. Sci.* 313 **(2008)** 170-181.
- [17] Car, A.; Stropnik, C.; Peinemann, K. V., "Hybrid membrane materials with different metal-organic frameworks (MOFs) for gas separation". *Desalination* 200 **(2006)** 424-426.
- [18] Perez, E. V.; Balkus, K. J.; Ferraris, J. P.; Musselman, I. H., "Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations". *J. Membr. Sci.* 328 **(2009)** 165-173.
- [19] Adams, R.; Carson, C.; Ward, J.; Tannenbaum, R.; Koros, W., "Metal organic framework mixed matrix membranes for gas separations". *Microporous Mesoporous Mater.* 131 **(2010)** 13-20.
- [20] Balas, F.; Manzano, M.; Colilla, M.; Vallet-Regi, M., "L-Trp adsorption into silica mesoporous materials to promote bone formation". *Acta Biomater.* 4 **(2008)** 514-522.
- [21] Bae, T. H.; Lee, J. S.; Qiu, W.; Koros, W. J.; Jones, C. W.; Nair, S., "A high-performance gas-separation membrane containing submicrometer-sized metal-organic framework crystals". *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 **(2010)** 9863-9866.
- [22] Ordoñez, M. J. C.; Balkus, K. J.; Ferraris, J. P.; Musselman, I. H., "Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid[®] mixed-matrix membranes". *J. Membr. Sci.* 361 **(2010)** 28-37.
- [23] Won, J. G.; Seo, J. S.; Kim, J. H.; Kim, H. S.; Kang, Y. S.; Kim, S. J.; Kim, Y. M.; Jegal, J. G., "Coordination compound molecular sieve membranes". *Adv. Mater.* 17 **(2005)** 80.
- [24] 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* 43 **(2010)** 316-325.
- [25] Basu, S.; Cano-Odena, A.; Vankelecom, I. F. J., "Asymmetric Matrimid (R)/[Cu-3(BTC)(2)] mixed-matrix membranes for gas separations". *J. Membr. Sci.* 362 **(2010)** 478-487.
- [26] Gascon, J.; Aktay, U.; Hernandez-Alonso, M. D.; van Klink, G. P. M.; Kapteijn, F., "Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts". *J. Catal.* 261 **(2009)** 75-87.
- [27] Baker, R. W., "*Membrane technology and applications, 2nd ed.*" John Wiley & Sons Ltd., **2004**.
- [28] Lonsdale, H. K., "What is a Membrane". *J. Membr. Sci.* 34 **(1987)** 125-126.
- [29] Osada, Y.; Nakagawa, T., "*Membrane science and technology*". Marcel Dekker Inc.: **1992**.

- [30] Koros, W. J.; Fleming, G. K., "Membrane-based gas separation". *J. Membr. Sci.* 83 (1993) 1-80.
- [31] Freemantle, M., "Membranes for gas separation". *Chem. Eng. News* 83 (2005) 49-57.
- [32] Perry, J. D.; Nagai, K.; Koros, W. J., "Polymer membranes for hydrogen separations". *Mrs Bulletin* 31 (2006) 745-749.
- [33] Macanás, J. "Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas". PhD dissertation, Universidad Autonoma de Barcelona, Barcelona, 2006.
- [34] Kesting, R. E.; Fritzsche, A. K., "*Polymeric Gas Separation Membranes*". John Wiley and Sons, Inc. ed.; New York, 1993.
- [35] Ekiner, O. M.; Kulkarni, S. S. Making mixed matrix hollow fiber membrane for gas separation involves carrying out continuous spinning process and drawing nascent fiber from spinneret through air gap and liquid coagulation bath at specific draw ratio. US6663805-B1; WO2004026449-A1; AU2003255862-A1, 2004.
- [36] Moore, T. T. "Effects of materials, processing, and pperating conditions on the morphology and gas transport properties of mixed matrix membranes. PhD dissertation". The University of Texas, Austin, TX, 2004.
- [37] Moore, T. T.; Mahajan, R.; Vu, D. Q.; Koros, W. J., "Hybrid membrane materials comprising organic polymers with rigid dispersed phases". *AIChE J.* 50 (2004) 311-321.
- [38] Moore, T. T.; Koros, W. J., "Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes". *J. Mol. Struct.* 739 (2005) 87-98.
- [39] Seader, J. D., Henley E.J., "*Separation Process Principles*". 2nd edition ed.; John Wiley & Sons: NY, 2006.
- [40] Spillman, R. W., "Economics of Gas Separation Membranes". *Chem. Eng. Prog.* 85 (1989) 41-62.
- [41] Koros, W. J.; Coleman, M. R.; Walker, D. R. B., "Controlled permeability polymer membranes". *Annual Review of Mater. Sci.* 22 (1992) 47-89.
- [42] Singh, A.; Koros, W. J., "Significance of entropic selectivity for advanced gas separation membranes". *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 1231-1234.
- [43] Clements, L. D. O., M.M.; Bhat, P.V., Laboratory membrane gas separator – A new teaching tool. In *AIChE Annual Meeting*, Miami Beach, FL, 1986.
- [44] Yang, J. Y.; Nishimura, C.; Komaki, M., "Preparation and characterization of Pd-Cu/V-15Ni composite membrane for hydrogen permeation". *Journal of Alloys and Compounds* 431 (2007) 180-184.

- [45] Yang, D. L.; Barbero, R. S.; Devlin, D. J.; Cussler, E. L.; Colling, C. W.; Carrera, M. E., "Hollow fibers as structured packing for olefin/paraffin separations (vol 279, pg 61, 2006)". *J. Membr. Sci.* 284 **(2006)** 431-431.
- [46] Spillman, R. W.; Sherwin, M. B., "Gas separation membranes-the 1st decade". *Chemtech* 20 **(1990)** 378-384.
- [47] International Energy Outlook 2003. In Energy Information Administration: ed.; Washington, DC, 2003; p 272.
- [48] Tabe-Mohammadi, A., "A review of the applications of membrane separation technology in natural gas treatment". *Sep. Sci. Technol.* 34 **(1999)** 2095-2111.
- [49] Echt, W., "Hybrid separation schemes for CO₂ removal: Conditioning natural gas". *Chemical Engineering* 109 **(2002)** 46-50.
- [50] Riemer, P., "Greenhouse gas mitigation technologies, an overview of the CO₂ capture, storage and future activities of the IEA Greenhouse gas R&D programme". *Energy Conversion and Management* 37 **(1996)** 665-670.
- [51] Powell, C. E.; Qiao, G. G., "Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases". *J. Membr. Sci.* 279 **(2006)** 1-49.
- [52] Graham, T., *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* XXXII **(1866)** 401-20.
- [53] Wroblewski, v., *S. Wied. Annalen der Physik* 8 **(1879)** 29.
- [54] Mitchell, J. K., *J. Royal Institution of Great Britain* IV **(1831)** 101-118.
- [55] Wijmans, J. G.; Baker, R. W., "The solution-diffusion model - A review". *J. Membr. Sci.* 107 **(1995)** 1-21.
- [56] Fick, A., *Poggendorff's Annalen der Physik and Chemie* 94 **(1855)** 59-86.
- [57] Knudsen, M., *"The Kinetic Theory of Gases; Some Modern Aspects"*. London: Methuen, **1952**.
- [58] Barrer, R. M.; James, S. D., "Electrochemistry of Crystal-Polymer Membranes .1. Resistance Measurements". *J. Phys. Chem. B* 64 **(1960)** 417-421.
- [59] Paul, D. R.; Koros, W. J., "Effect of partially immobilizing sorption on permeability and diffusion time lag". *J. Polym. Sci. Part B* 14 **(1976)** 675-685.
- [60] Freeman, B. D., "Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes". *Macromolecules* 32 **(1999)** 375-380.
- [61] Mahajan, R. "Formation, characterization and modeling of mixed matrix membrane materials. PhD dissertation". The University of Texas, Austin, **2000**.
- [62] Ganesh, K.; Nagarajan, R.; Duda, J. L., "Rate of gas-transport in glassy polymers -A free volume based predictive model". *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 **(1992)** 746-755.

- [63] Jordan, S. S.; Koros, W. J., "A free-volume distribution model of gas sorption and dilation glassy polymers". *Macromolecules* 28 (1995) 2228-2235.
- [64] Ismail, A. F.; Lorna, W., "Penetrant-induced plasticization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane". *Sep. Purification Technol.* 27 (2002) 173-194.
- [65] Koros, W. J.; Hellums, M. W., "Gas separation membrane material selectio criteria - differences for weakly and strongly interacting feed components". *Fluid Phase Equilibria* 53 (1989) 339-354.
- [66] Chiou, J. S.; Barlow, J. W.; Paul, D. R., "Plasticization of glassy-polymers by CO₂". *J. Appl. Polym. Sci.* 30 (1985) 2633-2642.
- [67] Bos, A.; Punt, I. G. M.; Wessling, M.; Strathmann, H., "CO₂-induced plasticization phenomena in glassy polymers". *J. Membr. Sci.* 155 (1999) 67-78.
- [68] Hillock, A. "Crosslinkable Polyimide Mixed Matrix Membranes for Natural Gas Purifications. PhD dissertation". Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, 2005.
- [69] Kim, J. H.; Koros, W. J.; Paul, D. R., "Physical aging of thin 6FDA-based polyimide membranes containing carboxyl acid groups. Part I. Transport properties". *Polymer* 47 (2006) 3094-3103.
- [70] Wind, J. D.; Staudt-Bickel, C.; Paul, D. R.; Koros, W. J., "Solid-state covalent cross-linking of polyimide membranes for carbon dioxide plasticization reduction". *Macromolecules* 36 (2003) 1882-1888.
- [71] Cao, C.; Chung, T. S.; Liu, Y.; Wang, R.; Pramoda, K. P., "Chemical cross-linking modification of 6FDA-2,6-DAT hollow fiber membranes for natural gas separation". *J. Membr. Sci.* 216 (2003) 257-268.
- [72] Shu, S. "Engineering the performance of mixed matrix membranes for gas separations. PhD dissertation". Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, 2007.
- [73] Maxwell, J. C., "*A treatise on electricity and magnetism*". Calendon press: Oxford, 1873.
- [74] Bouma, R. H. B.; Checchetti, A.; Chidichimo, G.; Drioli, E., "Permeation through a heterogeneous membrane: The effect of the dispersed phase". *J. Membr. Sci.* 128 (1997) 141-149.
- [75] Boom, J. P.; Punt, I. G. M.; Zwijnenberg, H.; de Boer, R.; Bargeman, D.; Smolders, C. A.; Strathmann, H., "Transport through zeolite filled polymeric membranes". *J. Membr. Sci.* 138 (1998) 237-258.
- [76] Robeson, L. M.; Noshay, A.; Matzner, M.; Merriam, C. N., "Physical property characteristics of "polysulfone-poli-(dimethylsiloxane) block copolymers". *Angew. Makrom. Chem.* 29-3 (1973) 47-62.

- [77] Zimmerman, C. M. "Advanced gas separation membrane materials: Hyper rigid polymers and molecular sieve-polymer mixed matrixes. PhD dissertation". The University of Texas, Austin, **1998**.
- [78] Lewis, T. B.; Nielsen, L. E., "Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites". *J. Appl. Polym. Sci.* 14 (**1970**) 1449-&.
- [79] Pal, R., "Permeation models for mixed matrix membranes". *J. Colloid Interface Sci.* 317 (**2008**) 191-198.
- [80] Petropoulos, J. H., "A comparative study of aproaches applied to the permeability of binary composite polymeric materials". *J. Polym. Sci. Part B* 23 (**1985**) 1309-1324.
- [81] Zimmerman, C. M.; Singh, A.; Koros, W. J., "Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations". *J. Membr. Sci.* 137 (**1997**) 145-154.
- [82] Ho, M. T.; Allinson, G.; Wiley, D. E., "Comparison of CO₂ separation options for geo-sequestration: are membranes competitive?" *Desalination* 192 (**2006**) 288-295.
- [83] Gorgojo, P.; de la Iglesia, O.; Coronas, J., Preparation and Characterization of Zeolite Membranes. In *Membrane Science and Technology*, 2008; Vol. 13, pp 135-175.
- [84] Meindersma, G. W.; De Haan, A. B., "Economical feasibility of zeolite membranes for industrial scale separations of aromatic hydrocarbons". *Desalination* 149 (**2002**) 29-34.
- [85] Caro, J.; Noack, M.; Kolsch, P.; Schafer, R., "Zeolite membranes - state of their development and perspective". *Microporous Mesoporous Mater.* 38 (**2000**) 3-24.
- [86] Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.; Zheng, Y. X.; Zeng, H. M.; Walter, R.; Friedrich, K., "Structure-property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites". *Polymer* 42 (**2001**) 167-183.
- [87] Nunes, S. P.; Schultz, J.; Peinemann, K. V., "Silicone membranes with silica nanoparticles". *J. Mater. Sci. Letter.* 15 (**1996**) 1139-1141.
- [88] Goldberg, B.; Hausser, A.; Gilman, K.; Chen, R., "Evaluation of a microporous PV'-silica sheet as an immobilized enzyme flow through reactor for production of fructose". *Abstr. Paper. Am. Chem. Society* 176 (**1978**) 54-54.
- [89] Hennepe, H.; Boswerger, W. B. F.; Bargeman, D.; Mulder, M. H. V.; Smolders, C. A., "Zeolite-filled silicone-rubber membranes experimental determination of concentration profiles". *J. Membr. Sci.* 89 (**1994**) 185-196.
- [90] Vankelecom, I. F. J.; Scheppers, E.; Heus, R.; Uytterhoeven, J. B., "Parameters influencing zeolite incorporation in PDMS membranes". *J. Phys. Chem.* 98 (**1994**) 12390-12396.
- [91] Okumus, E.; Gurkan, T.; Yilmaz, L., "Development of a mixed matrix membrane for pervaporation". *Sep. Sci. Technol.* 29 (**1994**) 2451-2473.

- [92] Dotremont, C.; Vankelecom, I. F. J.; Morobe, M.; Uytterhoeven, J. B.; Vandecasteele, C., "Zeolite-filled PDMS membranes .2. Pervaporation of halogenated hydrocarbons". *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2160-2163.
- [93] Vankelecom, I. F. J.; Dotremont, C.; Morobe, M.; Uytterhoeven, J. B.; Vandecasteele, C., "Zeolite-filled PDMS membranes .1. Sorption of halogenated hydrocarbons". *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2154-2159.
- [94] Vankelecom, I. F. J.; DeBeukelaer, S.; Uytterhoeven, J. B., "Sorption and pervaporation of aroma compounds using zeolite-filled PDMS membranes". *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5186-5190.
- [95] Jia, M. D.; Peinemann, K. V.; Behling, R. D., "Preparation and characterization of thin filmzeolite PDMS composite membranes". *J. Membr. Sci.* 73 (1992) 119-128.
- [96] Duval, J. M.; Folkers, B.; Mulder, M. H. V.; Desgrandchamps, G.; Smolders, C. A., "Separation of a toluene ethanol mixture by pervaporation using active carbon-filled polymeric membranes". *Sep. Sci. Technol.* 29 (1994) 357-373.
- [97] Ji, W. C.; Sikdar, S. K.; Hwang, S. T., "Sorption, diffusion and permeation of 1,1,1-trichloroethane through adsorbent-filled polymeric membranes". *J. Membr. Sci.* 103 (1995) 243-255.
- [98] Ji, W. C.; Sikdar, S. K., "Pervaporation using adsorbent-filled membranes". *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 1124-1132.
- [99] Paul, D. R.; Kemp, D. R., "Diffusion time lag in polymer membranes containing adsorptive fillers". *J. Polym. Sci. Part C* (1973) 79-93.
- [100] Kulprathipanja, S.; Neuzil, R. W.; Li, N. N. Gas separation by means of mixed matrix membranes. U.S. Patent, 4, 740, 219, 1988.
- [101] 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.* 57 (1991) 289-296.
- [102] Duval, J. M.; Folkers, B.; Mulder, M. H. V.; Desgrandchamps, G.; Smolders, C. A., "Adsorbent filled membranes for gas separation. Part 1. Improvement of the gas separation properties of polymeric membranes by incorporation of microporous adsorbents". *J. Membr. Sci.* 80 (1993) 189-198.
- [103] Gür, T. M., "Permselectivity of zeolite filled polysulfone gas separation membranes". *J. Membr. Sci.* 93 (1994) 283-289.
- [104] Sürer, M. G.; Baç, N.; Yilmaz, L., "Gas permeation characteristics of polymer-zeolite mixed matrix membranes". *J. Membr. Sci.* 91 (1994) 77-86.
- [105] Tantekin-Ersolmaz, S. B.; Atalay-Oral, Ç.; Tatlıer, M.; Erdem-Senatalar, A.; Schoeman, B.; Sterte, J., "Effect of zeolite particle size on the performance of polymer-zeolite mixed matrix membranes". *J. Membr. Sci.* 175 (2000) 285-288.

- [106] Clarizia, G.; Algieri, C.; Regina, A.; Drioli, E., "Zeolite-based composite PEEK-WC membranes: Gas transport and surface properties". *Microporous Mesoporous Mater.* 115 (2008) 67-74.
- [107] Li, Y.; Chung, T. S.; Cao, C.; Kulprathipanja, S., "The effects of polymer chain rigidification, zeolite pore size and pore blockage on polyethersulfone (PES)-zeolite A mixed matrix membranes". *J. Membr. Sci.* 260 (2005) 45-55.
- [108] 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.* 277 (2006) 195-202.
- [109] 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.* 288 (2007) 195-207.
- [110] Duval, J. M.; Kemperman, A. J. B.; Folkers, B.; Mulder, M. H. V.; Desgrandchamps, G.; Smolders, C. A., "Preparation of zeolite filled glassy polymer membranes". *J. Appl. Polym. Sci.* 54 (1994) 409-418.
- [111] Vankelecom, I. F. J.; Merckx, E.; Luts, M.; Uytterhoeven, J. B., "Incorporation of zeolites in polyimide membranes". *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 13187-13192.
- [112] Merkel, T. C.; Freeman, B. D.; Spontak, R. J.; He, Z.; Pinnau, I.; Meakin, P.; Hill, A. J., "Ultrapervious, reverse-selective nanocomposite membranes". *Science* 296 (2002) 519-522.
- [113] Vu, D. Q.; Koros, W. J.; Miller, S. J., "Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves - I. Preparation and experimental results". *J. Membr. Sci.* 211 (2003) 311-334.
- [114] Mahajan, R.; Koros, W. J., "Mixed matrix membrane materials with glassy polymers. Part 1". *Polym. Eng. Sci.* 42 (2002) 1420-1431.
- [115] Mahajan, R.; Koros, W. J., "Mixed matrix membrane materials with glassy polymers. Part 2". *Polym. Eng. Sci.* 42 (2002) 1432-1441.
- [116] Moaddeb, M.; Koros, W. J., "Gas transport properties of thin polymeric membranes in the presence of silicon dioxide particles". *J. Membr. Sci.* 125 (1997) 143-163.
- [117] Li, Y.; Guan, H. M.; Chung, T. S.; Kulprathipanja, S., "Effects of novel silane modification of zeolite surface on polymer chain rigidification and partial pore blockage in polyethersulfone (PES)-zeolite A mixed matrix membranes". *J. Membr. Sci.* 275 (2006) 17-28.
- [118] Chung, T. S.; Chan, S. S.; Wang, R.; Lu, Z. H.; He, C. B., "Characterization of permeability and sorption in Matrimid/C-60 mixed matrix membranes". *J. Membr. Sci.* 211 (2003) 91-99.
- [119] Xiao, Y. C.; Low, B. T.; Hosseini, S. S.; Chung, T. S.; Paul, D. R., "The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO₂ removal from natural gas-A review". *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 561-580.

- [120] Hillock, A. M. W.; Miller, S. J.; Koros, W. J., "Crosslinked mixed matrix membranes for the purification of natural gas: Effects of sieve surface modification". *J. Membr. Sci.* 314 (2008) 193-199.
- [121] Guiver, M. D.; Robertson, G. P.; Dai, Y.; Bilodeau, F.; Kang, Y. S.; Lee, K. J.; Jho, J. Y.; Won, J., "Structural characterization and gas-transport properties of brominated matrimid polyimide". *J. Polym. Sci. Part A* 40 (2002) 4193-4204.
- [122] Vankelecom, I. F. J.; VandenBroeck, S.; Merckx, E.; Geerts, H.; Grobet, P.; Uytterhoeven, J. B., "Silylation to improve incorporation of zeolites in polyimide films". *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3753-3758.
- [123] Pechar, T. W.; Tsapatsis, M.; Marand, E.; Davis, R., "Preparation and characterization of a glassy fluorinated polyimide zeolite-mixed matrix membrane". *Desalination* 146 (2002) 3-9.
- [124] Berry, M. B.; Libby, B. E.; Rose, K.; Haas, K. H.; Thompson, R. W., "Incorporation of zeolites into composite matrices". *Microporous Mesoporous Mater.* 39 (2000) 205-217.
- [125] 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.* 115 (2008) 85-92.
- [126] Shu, S.; Husain, S.; Koros, W. J., "A general strategy for adhesion enhancement in polymeric composites by formation of nanostructured particle surfaces". *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 652-657.
- [127] Shu, S.; Husain, S.; Koros, W. J., "Formation of nanostructured zeolite particle surfaces via a Halide/Grignard route". *Chem. Mater.* 19 (2007) 4000-4006.
- [128] Tantekin-Ersolmaz, S. B.; Senorkyan, L.; Kalaonra, N.; Tatlier, M.; Erdem-Senatalar, A., "n-Pentane/i-pentane separation by using zeolite-PDMS mixed matrix membranes". *J. Membr. Sci.* 189 (2001) 59-67.
- [129] Clarizia, G.; Algeria, C.; Drioli, E., "Filler-polymer combination: a route to modify gas transport properties of a polymeric membrane". *Polymer* 45 (2004) 5671-5681.
- [130] Anson, M.; Marchese, J.; Garis, E.; Ochoa, N.; Pagliero, C., "ABS copolymer-activated carbon mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation". *J. Membr. Sci.* 243 (2004) 19-28.
- [131] Li, Y.; Chung, T. S.; Kulprathipanja, S., "Novel Ag⁺-zeolite/polymer mixed matrix membranes with a high CO₂/CH₄ selectivity". *AIChE J.* 53 (2007) 610-616.
- [132] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L., "A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates". *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-10843.
- [133] Jin, S. M.; Qiu, G. Z.; Yang, H. M.; Deng, Z. X., "Preparation of HMS and AISBA mesoporous materials from sepiolite". *Acta Physico-Chimica Sinica* 21 (2005) 796-799.

- [134] Navascues, N. "Preparación y caracterización de materiales zeolíticos de poro y propiedades de adsorción ajustables. PhD dissertation". Universidad de Zaragoza, Zaragoza, **2008**.
- [135] Matsumoto, A.; Chen, H.; Tsutsumi, K.; Grun, M.; Unger, K., "Novel route in the synthesis of MCM-41 containing framework aluminum and its characterization". *Microporous Mesoporous Mater.* 32 (**1999**) 55-62.
- [136] Vartuli, J. C.; Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Chu, A. S.; McCullen, S. B.; Johnsen, I. D.; Sheppard, E. W., "Synthesis of mesoporous materials - liquid crystal templating versus intercalation of layered silicates". *Chem. Mater.* 6 (**1994**) 2070-2077.
- [137] Boyer, R. F.; Miller, R. L., "Polymer-chain stiffness parameter, sigma, and cross-sectional area per chain". *Macromolecules* 10 (**1977**) 1167-1169.
- [138] Ruben, G. C.; Stockmayer, W. H., "Evidence for helical structures in poly(1-olefin sulfones) by transmission electron-microscopy". *Nat. Acad. Sci. U. S. A.* 89 (**1992**) 7991-7995.
- [139] Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V., "Relations between structural parameters and adsorption characterization of templated nanoporous materials with cubic symmetry". *Langmuir* 16 (**2000**) 2419-2423.
- [140] Schumacher, K.; Ravikovitch, P. I.; Du Chesne, A.; Neimark, A. V.; Unger, K. K., "Characterization of MCM-48 materials". *Langmuir* 16 (**2000**) 4648-4654.
- [141] Gierszal, K. P.; Jaroniec, M.; Kim, T. W.; Kim, J.; Ryoo, R., "High temperature treatment of ordered mesoporous carbons prepared by using various carbon precursors and ordered mesoporous silica templates". *New J. Chem.* 32 (**2008**) 981-993.
- [142] Kumar, D.; Schumacher, K.; von Hohenesche, C. D. F.; Grun, M.; Unger, K. K. In *MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterisation*, 2nd International TRI/Princeton Workshop on Characterization of Porous Materials, Princeton, New Jersey, Jun 19-21, 2000; Princeton, New Jersey, 2000; pp 109-116.
- [143] Merkel, T. C.; He, Z. J.; Pinnau, I.; Freeman, B. D.; Meakin, P.; Hill, A. J., "Sorption and transport in poly(2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene) containing nanoscale fumed silica". *Macromolecules* 36 (**2003**) 8406-8414.
- [144] Sadeghi, M.; Khanbabaei, G.; Dehaghani, A. H. S.; Aravand, M. A.; Akbarzade, M.; Khatti, S., "Gas permeation properties of ethylene vinyl acetate-silica nanocomposite membranes". *J. Membr. Sci.* 322 (**2008**) 423-428.
- [145] Grün, M.; Unger, K. K.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K., "Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology". *Microporous Mesoporous Mater.* 27 (**1999**) 207-216.

- [146] Buchel, G.; Grün, M.; Unger, K. K.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K., "Tailored syntheses of nanostructured silicas: Control of particle morphology, particle size and pore size". *Supramolec. Sci.* 5 (1998) 253-259.
- [147] Pauwels, B.; Van Tendeloo, G.; Thoelen, C.; Van Rhijn, W.; Jacobs, P. A., "Structure determination of spherical MCM-41 particles". *Adv. Mater.* 13 (2001) 1317-1320.
- [148] Ma, Y. R.; Qi, L. M.; Ma, J. M.; Wu, Y. Q.; Liu, O.; Cheng, H. M., "Large-pore mesoporous silica spheres: synthesis and application in HPLC". *Colloids Surf. A* 229 (2003) 1-8.
- [149] Qi, L. M., "Micrometer-sized microporous silica spheres templated by a double-hydrophilic block copolymer". *J. Mater. Sci. Letter.* 20 (2001) 2153-2156.
- [150] Hah, H. J.; Kim, J. S.; Jeon, B. J.; Koo, S. M.; Lee, Y. E., "Simple preparation of monodisperse hollow silica particles without using templates". *Chem. Commun.* (2003) 1712-1713.
- [151] Kosuge, K.; Singh, P. S., "Mesoporous silica spheres via l-alkylamine templating route". *Microporous Mesoporous Mater.* 44 (2001) 139-145.
- [152] Schulz-Ekloff, G.; Rathousky, J.; Zukal, A., "Mesoporous silica with controlled porous structure and regular morphology". *Int. J. Inorg. Mater.* 1 (1999) 97-102.
- [153] 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.* 325 (2008) 28-39.
- [154] Jiang, L. Y.; Chung, T. S.; Kulprathipanja, S., "Fabrication of mixed matrix hollow fibers with intimate polymer-zeolite interface for gas separation". *AIChE Journal* 52 (2006) 2898-2908.
- [155] Breck, D. W., "Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use". John Wiley & Sons: New York, 1974.
- [156] Vu, D. Q.; Koros, W. J.; Miller, S. J., "High pressure CO₂/CH₄ separation using carbon molecular sieve hollow fiber membranes". *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 367-380.
- [157] Lai, S. M.; Ng, C. P.; Martin-Aranda, R.; Yeung, K. L., "Knoevenagel condensation reaction in zeolite membrane microreactor". *Microporous Mesoporous Mater.* 66 (2003) 239-252.
- [158] Vilaseca, M.; Coronas, J.; Cirera, A.; Cornet, A.; Morante, J. R.; Santamaria, J., "Use of zeolite films to improve the selectivity of reactive gas sensors". *Catal. Today* 82 (2003) 179-185.
- [159] Schulz-Ekloff, G.; Wohrle, D.; van Duffel, B.; Schoonheydt, R. A., "Chromophores in porous silicas and minerals: preparation and optical properties". *Microporous Mesoporous Mater.* 51 (2002) 91-138.

- [160] Davis, M. E., "Ordered porous materials for emerging applications". *Nature* 417 **(2002)** 813-821.
- [161] Chen, B. P.; Wang, Z. P.; Liu, J. J.; Wang, J. C.; Yu, J. H., "Applications and Related Mechanisms of Molecular Sieves in Medicine". *Chem. J. Chinese* 32 **(2011)** 485-493.
- [162] Baerlocher, C.; McCusker, L. B. Database of Zeolite Structures, <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [163] Kennedy, G. J.; Higgins, J. B.; Ridenour, C. F.; Li, H. X.; Davis, M. E., "Multifield magil-angle-spinning and double-rotation nuclear-magnetic-resonance studies of a hydrated aluminophosphate molecular-sieve-AlPO(4)-H₂". *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 4 **(1995)** 173-178.
- [164] Valtchev, V.; Mintova, S., "Synthesis of titanium silicate ETS-10. The effect of tetramethylammonium on the crystallization kinetics". *Zeolites* 14 **(1994)** 697-700.
- [165] Philippou, A.; Anderson, M. W., "Structural investigation of ETS-4". *Zeolites* 16 **(1996)** 98-107.
- [166] 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* 381 **(1996)** 401-404.
- [167] 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* 101 **(1997)** 7114-7120.
- [168] Corma, A.; Fornes, V.; Pergher, S. B.; Maesen, T. L. M.; Buglass, J. G., "Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts". *Nature* 396 **(1998)** 353-356.
- [169] 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.* 122 **(2000)** 2804-2809.
- [170] Corma, A.; Fornes, V.; Diaz, U., "ITQ-18 a new delaminated stable zeolite". *Chem. Commun.* **(2001)** 2642-2643.
- [171] 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.
- [172] Lawton, S.; Leonowicz, M. E.; Partridge, R.; Chu, P.; Rubin, M. K., *Microporous Mesoporous Mater.* 23 **(1998)** 109-117.
- [173] Schreyeck, L.; Caullet, P.; Mougénel, J. C.; Guth, J. L.; Marler, B., "A new layered (alumino) silicate precursor of FER-type zeolite". *Microporous Mater.* 6 **(1996)** 259-271.

- [174] 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.* 43 (2004) 4933-4937.
- [175] Rubio, C.; Casado, C.; Uriel, S.; Téllez, C.; Coronas, J., "Seeded synthesis of layered titanosilicate JDF-L1". *Mater. Lett.* 63 (2009) 113-115.
- [176] Flanigen, E. M.; Bennett, J. M.; Grose, R. W.; Cohen, J. P.; Patton, R. L.; Kirchner, R. M.; Smith, J. V., "Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve". *Nature* 271 (1978) 512-516.
- [177] Olson, D. H.; Kokotailo, G. T.; Lawton, S. L.; Meier, W. M., "Crystal-structure and structure-related properties of ZSM-5". *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 2238-2243.
- [178] Bonilla, G.; Diaz, I.; Tsapatsis, M.; Jeong, H. K.; Lee, Y.; Vlachos, D. G., "Zeolite (MFI) crystal morphology control using organic structure-directing agents". *Chem. Mater.* 16 (2004) 5697-5705.
- [179] Tsapatsis, M.; Xomeritakis, G.; Hillhouse, H. W.; Nikolakis, V.; Bonilla, G.; Lai, Z., "Zeolite membranes". *Cattech* 3 (2000) 148-163.
- [180] Mateo, E.; Lahoz, R.; de la Fuente, G. F.; Paniagua, A.; Coronas, J.; Santamaria, J., "Growth of silicalite-1 by a method involving separation of reactants". *Chem. Mater.* 19 (2007) 594-599.
- [181] Caruso, F., "Nanoengineering of particle surfaces". *Adv. Mater.* 13 (2001) 11-22.
- [182] Wang, X. D.; Yang, W. L.; Tang, Y.; Wang, Y. J.; Fu, S. K.; Gao, Z., "Fabrication of hollow zeolite spheres". *Chem. Commun.* (2000) 2161-2162.
- [183] Valtchev, V.; Mintova, S., "Layer-by-layer preparation of zeolite coatings of nanosized crystals". *Microporous Mesoporous Mater.* 43 (2001) 41-49.
- [184] Valtchev, V., "Silicalite-1 hollow spheres and bodies with a regular system of macrocavities". *Chem. Mater.* 14 (2002) 4371-4377.
- [185] Yang, W. L.; Wang, X. D.; Tang, Y.; Wang, Y. J.; Ke, C.; Fu, S. K., "Layer-by-layer assembly of nanozeolite based on polymeric microsphere: Zeolite coated sphere and hollow zeolite sphere". *J. Macrom. Sci. Appl. Chem.* 39 (2002) 509-526.
- [186] Dong, A. G.; Ren, N.; Yang, W. L.; Wang, Y. J.; Zhang, Y. H.; Wang, D. J.; Hu, H. H.; Gao, Z.; Tang, Y., "Preparation of hollow zeolite spheres and three-dimensionally ordered macroporous zeolite monoliths with functionalized interiors". *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 943-948.
- [187] Cheng, J.; Pei, S.; Yue, B.; Qian, L.; He, C.; Zhou, Y.; He, H., "Synthesis and characterization of hollow zeolite microspheres with a mesoporous shell by O/W/O emulsion and vapor-phase transport method". *Microporous Mesoporous Mater.* 115 (2008) 383-388.
- [188] Dong, A. G.; Wang, Y. J.; Wang, D. J.; Yang, W. L.; Zhang, Y. H.; Ren, N.; Gao, Z.; Tang, Y., "Fabrication of hollow zeolite microcapsules with tailored shapes and functionalized interiors". *Microporous Mesoporous Mater.* 64 (2003) 69-81.

- [189] Tao, H. Q.; Yao, J. F.; Zhang, L. X.; Xu, N. P., "Preparation of magnetic ZSM-5/Ni/fly-ash hollow microspheres using fly-ash cenospheres as the template". *Mater. Lett.* 63 (2009) 203-205.
- [190] Dong, A. G.; Wang, Y. J.; Tang, Y.; Ren, N.; Zhang, Y. H.; Gao, Z., "Hollow zeolite capsules: A novel approach for fabrication and guest encapsulation". *Chemistry of Materials* 14 (2002) 3217.
- [191] Wang, D. J.; Zhu, G. B.; Zhang, Y. H.; Yang, W. L.; Wu, B. Y.; Tang, Y.; Xie, Z. K., "Controlled release and conversion of guest species in zeolite microcapsules". *New Journal of Chemistry* 29 (2005) 272-274.
- [192] Casado, C.; Bosque, J.; Navascues, N.; Tellez, C.; Coronas, J., "Propane and 1,3,5-triisopropylbenzene single gas adsorption on hollow silicalite-1 spheres". *Microporous Mesoporous Mater.* 120 (2009) 69-75.
- [193] Tosheva, L.; Valtchev, V. P., "Nanozeolites: Synthesis, crystallization mechanism, and applications". *Chem. Mater.* 17 (2005) 2494-2513.
- [194] Vanherck, K.; Aerts, A.; Martens, J.; Vankelecom, I., "Hollow filler based mixed matrix membranes". *Chem. Commun.* 46 (2010) 2492-2494.
- [195] Yuan, J. J.; Zhou, G. B.; Pu, H. T., "Preparation and properties of Nafion (R)/hollow silica spheres composite membranes". *J. Membr. Sci.* 325 (2008) 742-748.
- [196] Wang, L. P.; Zhao, L. M.; Li, W. Z., "Fabrication of polymer-hollow sphere optical-functional hybrid material via RAFT polymerization". *React. Funct. Polym.* 70 (2011) 35-40.
- [197] Serpaggi, F.; Ferey, G., "Hybrid open frameworks (MIL-n): synthesis and crystal structure of MIL-17-a rare-earth dicarboxylate with a relatively open framework, [Pr(H₂O)](2)[O₂C (CH₂)₂CO₂](3)center dot H₂O". *Microporous Mesoporous Mater.* 32 (1999) 311-318.
- [198] Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework". *Nature* 402 (1999) 276-279.
- [199] Kitagawa, S.; Kondo, M., "Functional micropore chemistry of crystalline metal complex-assembled compounds". *Bull. Chem. Soc. Japan* 71 (1998) 1739-1753.
- [200] Chui, S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D., "A chemically functionalizable nanoporous material [Cu-3(TMA)(2)(H₂O)(3)](n)". *Science* 283 (1999) 1148-1150.
- [201] Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M., "Metal-organic frameworks: a new class of porous materials". *Microporous Mesoporous Mater.* 73 (2004) 3-14.
- [202] Furukawa, H.; Miller, M. A.; Yaghi, O. M., "Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic frameworks". *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 3197-3204.

- [203] Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. O.; Snurr, R. Q.; O'Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M., "Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks". *Science* 329 (2010) 424-428.
- [204] Ferey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surble, S.; Margiolaki, I., "A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area". *Science* 309 (2005) 2040-2042.
- [205] Llewellyn, P. L.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Vimont, A.; Daturi, M.; Hamon, L.; De Weireld, G.; Chang, J. S.; Hong, D. Y.; Hwang, Y. K.; Jung, S. H.; Ferey, G., "High uptakes of CO(2) and CH(4) in mesoporous metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101". *Langmuir* 24 (2008) 7245-7250.
- [206] Ferey, G., "Hybrid porous solids: past, present, future". *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 191-214.
- [207] Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., "Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage". *Science* 295 (2002) 469-472.
- [208] Nakhla, J., "Metal Organic Frameworks (MOFs)". *Aldrich ChemFiles* 9.2 (2009) 19.
- [209] Duren, T.; Sarkisov, L.; Yaghi, O. M.; Snurr, R. Q., "Design of new materials for methane storage". *Langmuir* 20 (2004) 2683-2689.
- [210] Zhao, X. B.; Xiao, B.; Fletcher, A. J.; Thomas, K. M.; Bradshaw, D.; Rosseinsky, M. J., "Hysteretic adsorption and desorption of hydrogen by nanoporous metal-organic frameworks". *Science* 306 (2004) 1012-1015.
- [211] Chen, B. L.; Ockwig, N. W.; Millward, A. R.; Contreras, D. S.; Yaghi, O. M., "High H₂ adsorption in a microporous metal-organic framework with open metal sites". *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 4745-4749.
- [212] Rowsell, J. L. C.; Millward, A. R.; Park, K. S.; Yaghi, O. M., "Hydrogen sorption in functionalized metal-organic frameworks". *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 5666-5667.
- [213] Rowsell, J. L. C.; Spencer, E. C.; Eckert, J.; Howard, J. A. K.; Yaghi, O. M., "Gas adsorption sites in a large-pore metal-organic framework". *Science* 309 (2005) 1350-1354.
- [214] Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M., "Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks". *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 4670-4679.
- [215] Millward, A. R.; Yaghi, O. M., "Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature". *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 17998-17999.
- [216] Walton, K. S.; Millward, A. R.; Dubbeldam, D.; Frost, H.; Low, J. J.; Yaghi, O. M.; Snurr, R. Q., "Understanding inflections and steps in carbon dioxide adsorption isotherms in metal-organic frameworks". *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 406.

- [217] Alaerts, L.; Seguin, E.; Poelman, H.; Thibault-Starzyk, F.; Jacobs, P. A.; De Vos, D. E., "Probing the Lewis acidity and catalytic activity of the metal-organic framework [Cu-3(btc)(2)] (BTC = benzene-1,3,5-tricarboxylate)". *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 7353-7363.
- [218] Hwang, Y. K.; Hong, D. Y.; Chang, J. S.; Jhung, S. H.; Seo, Y. K.; Kim, J.; Vimont, A.; Daturi, M.; Serre, C.; Ferey, G., "Amine grafting on coordinatively unsaturated metal centers of MOFs: Consequences for catalysis and metal encapsulation". *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 4144-4148.
- [219] Couck, S.; Denayer, J. F. M.; Baron, G. V.; Remy, T.; Gascon, J.; Kapteijn, F., "An amine-functionalized MIL-53 metal-organic framework with large separation power for CO₂ and CH₄". *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6326-+.
- [220] Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastre, J., "Metal-organic frameworks - prospective industrial applications". *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 626-636.
- [221] Horike, S.; Dinca, M.; Tamaki, K.; Long, J. R., "Size-selective lewis acid catalysis in a microporous metal-organic framework with exposed Mn²⁺ coordination sites". *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 5854.
- [222] Horcajada, P.; Serre, C.; Vallet-Regi, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Ferey, G., "Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery". *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 5974-5978.
- [223] Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T., "Luminescent metal-organic frameworks". *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1330-1352.
- [224] Harbuzaru, B. V.; Corma, A.; Rey, F.; Atienzar, P.; Jorda, J. L.; Garcia, H.; Ananias, D.; Carlos, L. D.; Rocha, J., "Metal-organic nanoporous structures with anisotropic photoluminescence and magnetic properties and their use as sensors". *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 1080-1083.
- [225] Ferey, G.; Millange, F.; Morcrette, M.; Serre, C.; Doublet, M. L.; Greneche, J. M.; Tarascon, J. M., "Mixed-valence Li/Fe-based metal-organic frameworks with both reversible redox and sorption properties". *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 3259-3263.
- [226] Moon, H. R.; Kim, J. H.; Suh, M. P., "Redox-active porous metal-organic framework producing silver nanoparticles from Ag-I ions at room temperature". *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 1261-1265.
- [227] Hermes, S.; Schroder, F.; Chelmoski, R.; Woll, C.; Fischer, R. A., "Selective nucleation and growth of metal-organic open framework thin films on patterned COOH/CF₃-terminated self-assembled monolayers on Au(111)". *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 13744-13745.
- [228] MasPOCH, D.; Ruiz-Molina, D.; Veciana, J., "Magnetic nanoporous coordination polymers". *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 2713-2723.
- [229] Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; Nguyen, S. T., "Prospects for nanoporous metal-organic materials in advanced separations processes". *AIChE Journal* 50 (2004) 1090-1095.

- [230] Huang, Y. N.; Jiang, Z. M.; Schwieger, W., "Vibrational spectroscopic studies of layered silicates". *Chem. Mater.* 11 (1999) 1210-1217.
- [231] Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H. L.; Chen, B. L.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., "Modular chemistry: Secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks". *Accounts of Chemical Research* 34 (2001) 319-330.
- [232] Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M., "Exceptional H₂ saturation uptake in microporous metal-organic frameworks". *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3494-3495.
- [233] Wang, Q. M.; Shen, D. M.; Bulow, M.; Lau, M. L.; Deng, S. G.; Fitch, F. R.; Lemcoff, N. O.; Semanscin, J., "Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification". *Microporous Mesoporous Mater.* 55 (2002) 217-230.
- [234] Vishnyakov, A.; Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V.; Bulow, M.; Wang, Q. M., "Nanopore structure and sorption properties of Cu-BTC metal-organic framework". *Nano Letters* 3 (2003) 713-718.
- [235] Hartmann, M.; Kunz, S.; Himsl, D.; Tangermann, O.; Ernst, S.; Wagener, A., "Adsorptive separation of isobutene and isobutane on Cu-3(BTC)(2)". *Langmuir* 24 (2008) 8634-8642.
- [236] Liang, Z. J.; Marshall, M.; Chaffee, A. L., Comparison of Cu-BTC and zeolite 13X for adsorbent based CO₂ separation. In *Greenhouse Gas Control Technologies* 9, Gale, J.; Herzog, H.; Braitsch, J., Eds. 2009; Vol. 1, pp 1265-1271.
- [237] Park, K. S.; Ni, Z.; Cote, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R. D.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., "Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks". *Nat. Acad. Sci. U. S. A.* 103 (2006) 10186-10191.
- [238] Hayashi, H.; Cote, A. P.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., "Zeolite a imidazolate frameworks". *Nature Mater.* 6 (2007) 501-506.
- [239] Banerjee, R.; Furukawa, H.; Britt, D.; Knobler, C.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., "Control of Pore Size and Functionality in Isorecticular Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Carbon Dioxide Selective Capture Properties". *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 3875-+.
- [240] Wang, B.; Cote, A. P.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., "Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs". *Nature* 453 (2008) 207-U6.
- [241] Bux, H.; Liang, F. Y.; Li, Y. S.; Cravillon, J.; Wiebcke, M.; Caro, J., "Zeolitic imidazolate framework membrane with molecular sieving properties by microwave-assisted solvothermal synthesis". *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 16000-16001.
- [242] Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Ferey, G., "A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration". *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 1373-1382.

- [243] Serre, C.; Millange, F.; Thouvenot, C.; Nogues, M.; Marsolier, G.; Louer, D.; Ferey, G., "Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or $\text{Cr-III}(\text{OH})\text{center dot}\{\text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\}\text{center dot}\{\text{HO}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}\}(x)\text{center dot H}_2\text{O}_y$ ". *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 13519-13526.
- [244] Ferey, G., "A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area (vol 309, pg 2040, 2005)". *Science* 310 (2005) 1119-1119.
- [245] Barthelet, K.; Marrot, J.; Riou, D.; Ferey, G., "A breathing hybrid organic-inorganic solid with very large pores and high magnetic characteristics". *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 281.
- [246] Mellot-Draznieks, C.; Dutour, J.; Ferey, G. R., "Hybrid organic-inorganic frameworks: Routes for computational design and structure prediction". *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 6290-6296.
- [247] Ferey, G.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Millange, F.; Surble, S.; Dutour, J.; Margiolaki, I., "A hybrid solid with giant pores prepared by a combination of targeted chemistry, simulation, and powder diffraction". *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 6296-6301.
- [248] Horcajada, P.; Surble, S.; Serre, C.; Hong, D. Y.; Seo, Y. K.; Chang, J. S.; Greneche, J. M.; Margiolaki, I.; Ferey, G., "Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores". *Chem. Commun.* (2007) 2820-2822.
- [249] Volkringer, C.; Popov, D.; Loiseau, T.; Guillou, N.; Ferey, G.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Mellot-Draznieks, C.; Burghammer, M.; Riekel, C., "A microdiffraction set-up for nanoporous metal-organic-framework-type solids". *Nature Materials* 6 (2007) 760-764.
- [250] Barthelet, K.; Adil, K.; Millange, F.; Serre, C.; Riou, D.; Ferey, G., "Synthesis, structure determination and magnetic behaviour of the first porous hybrid oxyfluorinated vanado(III)carboxylate: MIL-71 or $\text{V-2(III)(OH)(2)F-2}\{\text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\}\text{center dot H}_2\text{O}$ ". *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 2208-2212.
- [251] Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Surble, S.; Audebrand, N.; Ferey, G., "Very large swelling in hybrid frameworks: A combined computational and powder diffraction study". *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 16273-16278.
- [252] Millange, F.; Serre, C.; Ferey, G., "Synthesis, structure determination and properties of MIL-53as and MIL-53ht: the first Cr-III hybrid inorganic-organic microporous solids: $\text{Cr-III}(\text{OH})\text{center dot}\{\text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\}\text{center dot}\{\text{HO}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}\}(x)$ ". *Chem. Commun.* (2002) 822-823.
- [253] Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Ferey, G., "Different adsorption behaviors of methane and carbon dioxide in the isotypic nanoporous metal terephthalates MIL-53 and MIL-47". *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 13519-13521.
- [254] Ferey, G.; Latroche, M.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Percheron-Guegan, A., "Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate $\text{M}(\text{OH})(\text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Cr^{3+}), MIL-53". *Chem. Commun.* (2003) 2976-2977.

- [255] Hamon, L.; Llewellyn, P. L.; Devic, T.; Ghoufi, A.; Clet, G.; Guillerm, V.; Pirngruber, G. D.; Maurin, G.; Serre, C.; Driver, G.; van Beek, W.; Jolimaître, E.; Vimont, A.; Daturi, M.; Ferey, G., "Co-adsorption and Separation of CO₂-CH₄ Mixtures in the Highly Flexible MIL-53(Cr) MOF". *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 17490-17499.
- [256] Serre, C.; Bourrelly, S.; Vimont, A.; Ramsahye, N. A.; Maurin, G.; Llewellyn, P. L.; Daturi, M.; Filinchuk, Y.; Leynaud, O.; Barnes, P.; Ferey, G., "An explanation for the very large breathing effect of a metal-organic framework during CO₂ adsorption". *Adv. Mater.* 19 (2007) 2246.
- [257] Salles, F.; Ghoufi, A.; Maurin, G.; Bell, R. G.; Mellot-Draznieks, C.; Ferey, G., "Molecular Dynamics Simulations of Breathing MOFs: Structural Transformations of MIL-53(Cr) upon Thermal Activation and CO₂ Adsorption". *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 8487-8491.
- [258] Alaerts, L.; Maes, M.; Giebel, L.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A.; Denayer, J. F. M.; Kirschhock, C. E. A.; De Vos, D. E., "Selective Adsorption and Separation of ortho-Substituted Alkylaromatics with the Microporous Aluminum Terephthalate MIL-53". *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 14170-14178.
- [259] Wang, Z. Q.; Cohen, S. M., "Postsynthetic covalent modification of a neutral metal-organic framework". *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12368-+.
- [260] Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J., "Reticular synthesis and the design of new materials". *Nature* 423 (2003) 705-714.
- [261] Haque, E.; Khan, N. A.; Lee, J. E.; Jhung, S. H., "Facile Purification of Porous Metal Terephthalates with Ultrasonic Treatment in the Presence of Amides". *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 11730-11736.
- [262] Finsy, V.; Ma, L.; Alaerts, L.; De Vos, D. E.; Baron, G. V.; Denayer, J. F. M., "Separation of CO₂/CH₄ mixtures with the MIL-53(Al) metal-organic framework". *Microporous Mesoporous Mater.* 120 (2009) 221-227.
- [263] Jhung, S. H.; Lee, J. H.; Yoon, J. W.; Serre, C.; Ferey, G.; Chang, J. S., "Microwave synthesis of chromium terephthalate MIL-101 and its benzene sorption ability". *Adv. Mater.* 19 (2007) 121.
- [264] Couck, S.; Remy, T.; Baron, G. V.; Gascon, J.; Kapteijn, F.; Denayer, J. F. M., "A pulse chromatographic study of the adsorption properties of the amino-MIL-53 (Al) metal-organic framework". *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 9413-9418.
- [265] Boutin, A.; Couck, S.; Coudert, F. X.; Serra-Crespo, P.; Gascon, J.; Kapteijn, F.; Fuchs, A. H.; Denayer, J. F. M., "Thermodynamic analysis of the breathing of amino-functionalized MIL-53(Al) upon CO₂ adsorption". *Microporous Mesoporous Mater.* 140 (2011) 108-113.
- [266] Zelenak, V.; Badanicova, M.; Halamova, D.; Cejka, J.; Zúkal, A.; Murafa, N.; Goerigk, G., "Amine-modified ordered mesoporous silica: Effect of pore size on carbon dioxide capture". *Chem. Eng. J.* 144 (2008) 336-342.

- [267] Chatti, R.; Bansawal, A. K.; Thote, J. A.; Kumar, V.; Jadhav, P.; Lokhande, S. K.; Biniwale, R. B.; Labhsetwar, N. K.; Rayalu, S. S., "Amine loaded zeolites for carbon dioxide capture: Amine loading and adsorption studies". *Microporous Mesoporous Mater.* 121 **(2009)** 84-89.
- [268] Stavitski, E.; Pidko, E. A.; Couck, S.; Remy, T.; Hensen, E. J. M.; Weckhuysen, B. M.; Denayer, J.; Gascon, J.; Kapteijn, F., "Complexity behind CO₂ Capture on NH₂-MIL-53(Al)". *Langmuir* 27 **(2011)** 3970-3976.
- [269] Llewellyn, P. L.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Filinchuk, Y.; Ferey, G., "How hydration drastically improves adsorption selectivity for CO₂ over CH₄ in the flexible chromium terephthalate MIL-53". *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 **(2006)** 7751-7754.
- [270] Rathousky, J.; Zukalova, M.; Zukal, A.; Had, J., "Homogeneous precipitation of siliceous MCM-41 and bimodal silica". *Collection of Czechoslovak Chem. Commun.* 63 **(1998)** 1893-1906.
- [271] Husain, S. "Mixed matrix dual layer hollow fiber membranes for gas natural separation. PhD dissertation". Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, **2006**.
- [272] Lin, H. P.; Mou, C. Y., "Structural and morphological control of cationic surfactant-templated mesoporous silica". *Accounts of Chemical Research* 35 **(2002)** 927-935.
- [273] Caruso, F.; Lichtenfeld, H.; Donath, E.; Mohwald, H., "Investigation of electrostatic interactions in polyelectrolyte multilayer films: Binding of anionic fluorescent probes to layers assembled onto colloids". *Macromolecules* 32 **(1999)** 2317-2328.
- [274] McAloney, R. A.; Sinyor, M.; Dudnik, V.; Goh, M. C., "Atomic force microscopy studies of salt effects on polyelectrolyte multilayer film morphology". *Langmuir* 17 **(2001)** 6655-6663.
- [275] Caruso, F.; Mohwald, H., "Preparation and characterization of ordered nanoparticle and polymer composite multilayers on colloids". *Langmuir* 15 **(1999)** 8276-8281.
- [276] Mintova, S.; Bein, T., "Microporous films prepared by spin-coating stable colloidal suspensions of zeolites". *Adv. Mater.* 13 **(2001)** 1880-+.
- [277] Lai, Z. P.; Bonilla, G.; Diaz, I.; Nery, J. G.; Sujaoti, K.; Amat, M. A.; Kokkoli, E.; Terasaki, O.; Thompson, R. W.; Tsapatsis, M.; Vlachos, D. G., "Microstructural optimization of a zeolite membrane for organic vapor separation". *Science* 300 **(2003)** 456-460.
- [278] Schubert, M.; Mueller, U.; Marx, S.; Kiener, C.; Brown, J. R.; Krennrich, G. International patent, WO/2008/052916. **2008**.
- [279] Ahnfeldt, T.; Gunzelmann, D.; Loiseau, T.; Hirsemann, D.; Senker, J.; Ferey, G.; Stock, N., "Synthesis and Modification of a Functionalized 3D Open-Framework Structure with MIL-53 Topology". *Inorg. Chem.* 48 **(2009)** 3057-3064.
- [280] Hosseini, S. S.; Teoh, M. M.; Chung, T. S., "Hydrogen separation and purification in membranes of miscible polymer blends with interpenetration networks". *Polymer* 49 **(2008)** 1594-1603.

- [281] Barsema, J. N.; Klijnstra, S. D.; Balster, J. H.; van der Vegt, N. F. A.; Koops, G. H.; Wessling, M., "Intermediate polymer to carbon gas separation membranes based on Matrimid PI". *J. Membr. Sci.* 238 (2004) 93-102.
- [282] Bae, T. H.; Liu, J. Q.; Lee, J. S.; Koros, W. J.; Jones, C. W.; Nair, S., "Facile high-yield solvothermal deposition of inorganic nanostructures on zeolite crystals for mixed matrix membrane fabrication". *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 14662.
- [283] Liu, J. Q.; Bae, T. H.; Qiu, W. L.; Husain, S.; Nair, S.; Jones, C. W.; Chance, R. R.; Koros, W. J., "Butane isomer transport properties of 6FDA-DAM and MFI-6FDA-DAM mixed matrix membranes". *J. Membr. Sci.* 343 (2009) 157-163.
- [284] Bos, A.; Punt, I. G. M.; Wessling, M.; Strathmann, H., "Plasticization-resistant glassy polyimide membranes for CO₂/CO₄ separations". *Sep. Purification Technol.* 14 (1998) 27-39.
- [285] Mikawa, M.; Nagaoka, S.; Kawakami, H., "Gas permeation stability of asymmetric polyimide membrane with thin skin layer: effect of molecular weight of polyimide". *J. Membr. Sci.* 208 (2002) 405-414.
- [286] Wind, J. D.; Staudt-Bickel, C.; Paul, D. R.; Koros, W. J., "The effects of crosslinking chemistry on CO₂ plasticization of polyimide gas separation membranes". *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 6139-6148.
- [287] 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. Part B* 30 (1992) 907-914.
- [288] Ren, J. Z.; Staudt-Bickel, C.; Lichtenthaler, R. N., "Separation of aromatics/aliphatics with crosslinked 6FDA-based copolyimides". *Sep. Purification Technol.* 22-3 (2001) 31-43.
- [289] Bessenov, M. I.; Zubkov, V. A., "*Polyamic Acids and Polyimides: Synthesis, Transformations, and Structure*". CRC Press: Boca Raton, 1993.
- [290] Husk, G. R.; Cassidy, P. E.; Gebert, K. L., "Synthesis and characterization of a series of polyimides derived from 4,4'-[2,2,2-trifluoro-1-(trifluoromethyl)ethylidene]-bis[1,3-isobenzofurandione]". *Macromolecules* 21 (1988) 1234-1238.
- [291] Kudryavtsev, V. V., "*Polyamic Acids and Polyimides – Synthesis, Transformations and Structure*". CRC press: 1993.
- [292] Das, M. "Membranes for olefin/paraffin separations. PhD dissertation". Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, 2009.
- [293] Cotts, P. M.; Swager, T. M.; Zhou, Q., "Equilibrium flexibility of a rigid linear conjugated polymer". *Macromolecules* 29 (1996) 7323-7328.
- [294] O'Brien, K. C.; Koros, W. J.; Barbari, T. A.; Sanders, E. S., "A new technique for measurement of multicomponent gas transport through polymer films". *J. Membr. Sci.* 29 (1986) 229-238.

- [295] Pye, D. G.; Hoehn, H. H.; Panar, M., "Measurement of gas permeability of polymers. 1. Permeabilities in constant volume-variable pressure apparatus". *J. Appl. Polym. Sci.* 20 **(1976)** 1921-1931.
- [296] Moore, T. T.; Damle, S.; Williams, P. J.; Koros, W. J., "Characterization of low permeability gas separation membranes and barrier materials; design and operation considerations". *J. Membr. Sci.* 245 **(2004)** 227-231.
- [297] Damle, S. "Membrane based separations of carbon dioxide and phenol under supercritical conditions. PhD dissertation". The University of Texas, Austin, **2004**.
- [298] Kruk, M.; Jaroniec, M.; Kim, J. H.; Ryoo, R., "Characterization of highly ordered MCM-41 silicas using X-ray diffraction and nitrogen adsorption". *Langmuir* 15 **(1999)** 5279-5284.
- [299] Ilinitich, O. M.; Fenelonov, V. B.; Lapkin, A. A.; Okkel, L. G.; Terskikh, V. V.; Zamaraev, K. I., "Intrinsic microporosity and gas transport in polyphenylene oxide polymers". *Microporous Mesoporous Mater.* 31 **(1999)** 97-110.
- [300] Pfromm, P. H.; Koros, W. J., "Accelerated physical aging of thin glassy polymer films. Evidence from gas transport measurements". *Polymer* 36 **(1995)** 2379-2387.
- [301] Li, F. Y.; Li, Y.; Chung, T. S.; Kawi, S., "Facilitated transport by hybrid POSS (R)-Matrimid (R)-Zn²⁺ nanocomposite membranes for the separation of natural gas". *J. Membr. Sci.* 356 **(2010)** 14-21.
- [302] Molnár, G.; Botvay, A.; Pöppel, L.; Torkos, K.; Borossay, J.; Máthé, Á.; Török, T., "Thermal degradation of chemically modified polysulfones". *Polym. Degrad. Stab.* 89 **(2005)** 410-417.
- [303] Sinha Ray, S.; Okamoto, M., "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing". *Prog. Polym. Sci.* 28 **(2003)** 1539-1641.
- [304] Kim, H.-S.; Chen, G.-X.; Jin, H.-J.; Yoon, J.-S., "In situ copolymerization of butylene succinate with twice functionalized organoclay: Thermal stability". *Colloids Surf. A* 313-314 **(2008)** 56-59.
- [305] Sur, G. S.; Sun, H. L.; Lyu, S. G.; Mark, J. E., "Synthesis, structure, mechanical properties, and thermal stability of some polysulfone/organoclay nanocomposites". *Polymer* 42 **(2001)** 9783-9789.
- [306] Solovyov, S. E., "Reactivity of gas barrier membranes filled with reactive particulates". *J. Phys. Chem. B* 110 **(2006)** 17977-17986.
- [307] He, J.; Shen, Y.; Evans, D. G., "A nanocomposite structure based on modified MCM-48 and polystyrene". *Microporous Mesoporous Mater.* 109 **(2008)** 73-83.
- [308] Wang, N.; Shao, Y.; Shi, Z.; Zhang, J.; Li, H., "Influence of MCM-41 particle on mechanical and morphological behavior of polypropylene". *Mater. Sci. Eng., A* 497 **(2008)** 363-368.

- [309] Muroya, M.-a., "Correlation between the formation of silica skeleton structure and Fourier transform reflection infrared absorption spectroscopy spectra". *Colloids Surf. A* 157 (1999) 147-155.
- [310] Khalil, K. M. S.; Makhoul, S. A., "High surface area thermally stabilized porous iron oxide/silica nanocomposites via a formamide modified sol-gel process". *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 3767-3773.
- [311] Pihlajamäki, 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.
- [312] de Lara, R.; Benavente, J., "Electrokinetic and surface chemical characterizations of an irradiated microfiltration polysulfone membrane: Comparison of two irradiation doses". *J. Colloid Interface Sci.* 310 (2007) 519-528.
- [313] Kim, K.; Lee, H. B.; Shin, K. S., "Silanization of polyelectrolyte-coated particles: An effective route to stabilize Raman tagging molecules adsorbed on micrometer-sized silver particles". *Langmuir* 24 (2008) 5893-5898.
- [314] Capel-Sanchez, M. C.; Barrio, L.; Campos-Martin, J. M.; Fierro, J. L. G., "Silylation and surface properties of chemically grafted hydrophobic silica". *J. Colloid Interface Sci.* 277 (2004) 146-153.
- [315] Cheng, S.; Shen, D. Z.; Zhu, X. S.; Tian, X. G.; Zhou, D. Y.; Fan, L. J., "Preparation of nonwoven polyimide/silica hybrid nanofibrous fabrics by combining electrospinning and controlled in situ sol-gel techniques". *Eur. Polym. J.* 45 (2009) 2767-2778.
- [316] Golemme, G.; Bruno, A.; Manes, R.; Muoio, D., "Preparation and properties of superglassy polymer's - zeolite mixed matrix membranes". *Desalination* 200 (2006) 440-442.
- [317] Ahn, J.; Chung, W.-J.; Pinna, I.; Guiver, M. D., "Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation". *J. Membr. Sci.* 314 (2008) 123-133.
- [318] 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". *Journal of Membrane Science* 312 (2008) 174-185.
- [319] 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* 32 (1991) 840-850.
- [320] Aitken, C. L.; Koros, W. J.; Paul, D. R., "Effect of structural symmetry on gas-transport properties of polysulfones". *Macromolecules* 25 (1992) 3424-3434.
- [321] Macario, A.; Katovic, A.; Giordano, G.; Iucolano, F.; Caputo, D., "Synthesis of mesoporous materials for carbon dioxide sequestration". *Microporous Mesoporous Mater.* 81 (2005) 139-147.

- [322] Chew, T. L.; Ahmad, A. L.; Bhatia, S., "Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO₂)". *Adv. Colloid Interface Sci.* 153 (2010) 43-57.
- [323] Joly, C.; Smaïhi, M.; Porcar, L.; Noble, R. D., "Polyimide-silica composite materials: How does silica influence their microstructure and gas permeation properties?" *Chem. Mater.* 11 (1999) 2331-2338.
- [324] Moaddeb, M.; Koros, W. J., "Effects of colloidal silica incorporation on oxygen nitrogen separation properties of ceramic-supported 6FDA-IPDA thin films". *J. Membr. Sci.* 111 (1996) 283-290.
- [325] Kumar, P.; Ida, J. C.; Guliants, V. V., "High flux mesoporous MCM-48 membranes: Effects of support and synthesis conditions on membrane permeance and quality". *Microporous Mesoporous Mater.* 110 (2008) 595-599.
- [326] Lee, D. W.; Park, S. J.; Yu, C. Y.; Ihm, S. K.; Lee, K. H., "Novel synthesis of a porous stainless steel-supported Knudsen membrane with remarkably high permeability". *J. Membr. Sci.* 302 (2007) 265-270.
- [327] Liu, C. Y.; Wang, J. Q.; Rong, Z. H., "Mesoporous MCM-48 silica membrane synthesized on a large-pore alpha-Al₂O₃ ceramic tube". *J. Membr. Sci.* 287 (2007) 6-8.
- [328] de Sales, J. A.; Patricio, P. S. O.; Machado, J. C.; Silva, G. G.; Windmoller, D., "Systematic investigation of the effects of temperature and pressure on gas transport through polyurethane/poly(methylmethacrylate) phase-separated blends". *J. Membr. Sci.* 310 (2008) 129-140.
- [329] Tanaka, K.; Taguchi, A.; Hao, J. Q.; Kita, H.; Okamoto, K., "Permeation and separation properties of polyimide membranes to olefins and paraffins". *J. Membr. Sci.* 121 (1996) 197-207.
- [330] Basu, S.; Cano-Odena, A.; Vankelecom, I. F. J., "Asymmetric membrane based on Matrimid (R) and polysulphone blends for enhanced permeance and stability in binary gas (CO₂)/CH₄ mixture separations". *Sep. Purification Technol.* 75 (2010) 15-21.
- [331] Staudt-Bickel, C., "Cross-linked copolyimide membranes for the separation of gaseous and liquid mixtures". *Soft Materials* 1 (2003) 277-293.
- [332] Vu, D. Q. "Formation and characterization of asymmetric carbon molecular sieve and mixed matrix membranes for natural gas purification. PhD dissertation". The University of Texas, Austin, 2001.
- [333] Zornoza, B.; Irusta, S.; Tellez, C.; Coronas, J., "Mesoporous silica sphere-polysulfone mixed matrix membranes for gas separation". *Langmuir* 25 (2009) 5903-5909.
- [334] 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* 25 (2009) 9101-9107.

- [335] Duthie, X.; Kentish, S.; Pas, S. J.; Hill, A. J.; Powell, C.; Nagai, K.; Stevens, G.; Qiao, G., "Thermal treatment of dense polyimide membranes". *J. Polym. Sci. Part B* 46 (2008) 1879-1890.
- [336] Wind, J. D. "Improving polyimide membrane resistance to carbon dioxide plasticization in natural gas separations. PhD dissertation". The University of Texas, Austin, TX, 2002.
- [337] Scholes, C. A.; Chen, G. Q.; Stevens, G. W.; Kentish, S. E., "Plasticization of ultra-thin polysulfone membranes by carbon dioxide". *J. Membr. Sci.* 346 (2010) 208-214.
- [338] Merkel, T. C.; Gupta, R. P.; Turk, B. S.; Freeman, B. D., "Mixed-gas permeation of syngas components in poly(dimethylsiloxane) and poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) at elevated temperatures". *J. Membr. Sci.* 191 (2001) 85-94.
- [339] Chan, C. K.; Peng, S. L.; Chu, I. M.; Ni, S. C., "Effects of heat treatment on the properties of poly(methyl methacrylate)/silica hybrid materials prepared by sol-gel process". *Polymer* 42 (2001) 4189-4196.
- [340] Das, D. P.; Parida, K. M.; Mishra, B. K., "A study on the structural properties of mesoporous silica spheres". *Mater. Lett.* 61 (2007) 3942-3945.
- [341] Husain, S.; Koros, W. J., "Macrovoids in Hybrid Organic/Inorganic Hollow Fiber Membranes". *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 2372-2379.
- [342] Musto, P.; Abbate, M.; Lavorgna, M.; Ragosta, G.; Scarinzi, G., "Microstructural features, diffusion and molecular relaxations in polyimide/silica hybrids". *Polymer* 47 (2006) 6172-6186.
- [343] 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.* 327 (2009) 18-31.
- [344] Yave, W.; Car, A.; Funari, S. S.; Nunes, S. P.; Peinemann, K. V., "CO₂-Philic Polymer Membrane with Extremely High Separation Performance". *Macromolecules* 43 (2010) 326-333.
- [345] Bowen, T. C.; Meier, R. G.; Vane, L. M., "Stability of MFI zeolite-filled PDMS membranes during pervaporative ethanol recovery from aqueous mixtures containing acetic acid". *J. Membr. Sci.* 298 (2007) 117-125.
- [346] Bakker, W. J. W.; vandenBroeke, L. J. P.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A., "Temperature dependence of one-component permeation through a silicalite-1 membrane". *Aiche Journal* 43 (1997) 2203-2214.
- [347] Bernal, M. P.; Bardaji, M.; Coronas, J.; Santamaria, J., "Facilitated transport of O₂ through alumina-zeolite composite membranes containing a solution with a reducible metal complex". *Journal of Membrane Science* 203 (2002) 209-213.
- [348] Sebastian, V.; Kumakiri, I.; Bredesen, R.; Menendez, M., "Zeolite membrane for CO₂ removal: Operating at high pressure". *Journal of Membrane Science* 292 (2007) 92-97.

- [349] Zhang, Y.; Musselman, I. H.; Ferraris, J. P.; Balkus Jr, K. J., "Gas permeability properties of Matrimid® membranes containing the metal-organic framework Cu-BPY-HFS". *Journal of Membrane Science* 313 (2008) 170-181.
- [350] Dunne, J.; Mariwala, R.; Rao, M.; Sircar, S.; Gorte, R. J.; Myers, A. L., Heats of adsorption of polar and non-polar gases in homogeneous and heterogeneous adsorbents. In *Fundamentals of Adsorption*, LeVan, M. D., Ed. 1996; pp 277-284.
- [351] Li, P. Y.; Tezel, F. H., "Equilibrium and kinetic analysis of CO₂-N₂ adsorption separation by concentration pulse chromatography". *J. Colloid Interface Sci.* 313 (2007) 12-17.
- [352] Bernal, M. P.; Coronas, J.; Menéndez, M.; Santamaría, J., "Separation of CO₂/N₂ Mixtures Using MFI-Type Zeolite Membranes". *AIChE Journal* 50 (2004) 127-135.
- [353] Langmuir, I., "The constitution and fundamental properties of solids and liquids Part I Solids". *Journal of the American Chemical Society* 38 (1916) 2221-2295.
- [354] van den Bergh, J.; Ban, S. A.; Vlugt, T. J. H.; Kapteijn, F., "Diffusion in zeolites: Extension of the relevant site model to light gases and mixtures thereof in zeolites DDR, CHA, MFI and FAU". *Sep. Purification Technol.* 73 (2010) 151-163.
- [355] Basu, S.; Maes, M.; Cano-Odena, A.; Alaerts, L.; De Vos, D. E.; Vankelecom, I. F. J., "Solvent resistant nanofiltration (SRNF) membranes based on metal-organic frameworks". *J. Membr. Sci.* 344 (2009) 190-198.
- [356] Yang, L.; Naruke, H.; Yamase, T., "A novel organic/inorganic hybrid nanoporous material incorporating Keggin-type polyoxometalates". *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 1020-1024.
- [357] Wang, Z. Q.; Cohen, S. M., "Postsynthetic modification of metal-organic frameworks". *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1315-1329.
- [358] Keskin, S.; Sholl, D. S., "Assessment of a Metal-Organic Framework Membrane for Gas Separations Using Atomically Detailed Calculations: CO₂, CH₄, N₂, H₂ Mixtures in MOF-5". *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 914-922.
- [359] Raveendran, P.; Ikushima, Y.; Wallen, S. L., "Polar attributes of supercritical carbon dioxide". *Accounts of Chemical Research* 38 (2005) 478-485.
- [360] Hu, J.; Cai, H. P.; Ren, H. Q.; Wei, Y. M.; Xu, Z. L.; Liu, H. L.; Hu, Y., "Mixed-matrix membrane hollow fibers of Cu₃(BTC)₂ MOF and polyimide for gas separation and adsorption". *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 12605-12612.
- [361] Beurroies, I.; Boulhout, M.; Llewellyn, P. L.; Kuchta, B.; Ferey, G.; Serre, C.; Denoyel, R., "Using Pressure to Provoke the Structural Transition of Metal-Organic Frameworks". *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2011) 7526-7529.
- [362] Neimark, A. V.; Coudert, F. X.; Triguero, C.; Boutin, A.; Fuchs, A. H.; Beurroies, I.; Denoyel, R., "Structural transitions in MIL-53 (Cr): view from outside and inside". *Langmuir* 27 (2011) 4734-4741.

- [363] Volkringer, C.; Loiseau, T.; Guillou, N.; Ferey, G.; Elkaim, E.; Vimont, A., "XRD and IR structural investigations of a particular breathing effect in the MOF-type gallium terephthalate MIL-53(Ga)". *Dalton Transactions* (2009) 2241-2249.
- [364] Serra-Crespo, P.; Ramos-Fernandez, E. V.; Gascon, J.; Kapteijn, F., "Synthesis and characterization of an amino functionalized MIL-101(Al): separation and catalytic properties". *Chem. Mater.* 23 (2011) 2565-2572.
- [365] Aguado, S.; Nicolas, C. H.; Moizan-Basle, V.; Nieto, C.; Amrouche, H.; Bats, N.; Audebrand, N.; Farrusseng, D., "Facile synthesis of an ultramicroporous MOF tubular membrane with selectivity towards CO₂". *New Journal of Chemistry* 35 (2011) 41-44.
- [366] Li, Y. S.; Liang, F. Y.; Bux, H.; Feldhoff, A.; Yang, W. S.; Caro, J., "Molecular Sieve Membrane: Supported Metal-Organic Framework with High Hydrogen Selectivity". *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 548-551.
- [367] Caro, J.; Noack, M.; Kolsch, P., "Zeolite membranes: From the laboratory scale to technical applications". *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society* 11 (2005) 215-227.
- [368] Zhu, W.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A., "Separation modeling of linear and branched C-6 alkane permeation through silicalite-1 membranes". *Sep. Purification Technol.* 32 (2003) 223-230.
- [369] Voss, H.; Diefenbacher, A.; Schuch, G.; Richter, H.; Voigt, I.; Noack, M.; Caro, J., "Butene isomers separation on titania supported MFI membranes at conditions relevant for practice". *J. Membr. Sci.* 329 (2009) 11-17.
- [370] Li, Y.; Pera-Titus, M.; Xiong, G.; Yang, W.; Landrison, E.; Miachon, S.; Dalmon, J. A., "Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis: Genesis of the zeolite material". *J. Membr. Sci.* 325 (2008) 973-981.
- [371] Lin, H. Q.; Van Wagner, E.; Raharjo, R.; Freeman, B. D.; Roman, I., "High-performance polymer membranes for natural-gas sweetening". *Adv. Mater.* 18 (2006) 39-44.
- [372] Dong, G. X.; Li, H. Y.; Chen, V., "Plasticization mechanisms and effects of thermal annealing of Matrimid hollow fiber membranes for CO₂ removal". *J. Membr. Sci.* 369 (2011) 206-220.
- [373] Bondar, V. I.; Freeman, B. D.; Pinnau, I., "Gas sorption and characterization of poly(ether-b-amide) segmented block copolymers". *J. Polym. Sci. Part B* 37 (1999) 2463-2475.
- [374] Bondar, V. I.; Freeman, B. D.; Pinnau, I., "Gas transport properties of poly(ether-b-amide) segmented block copolymers". *J. Polym. Sci. Part B* 38 (2000) 2051-2062.
- [375] Car, A.; Stropnik, C.; Yave, W.; Peinemann, K. V., "PEG modified poly(amide-b-ethylene oxide) membranes for CO₂ separation". *J. Membr. Sci.* 307 (2008) 88-95.

- [376] Car, A.; Stropnik, C.; Yave, W.; Peinemann, K. V., "Pebax (R)/polyethylene glycol blend thin film composite membranes for CO₂ separation: Performance with mixed gases". *Sep. Purification Technol.* 62 **(2008)** 110-117.
- [377] Munoz, R. A.; Beving, D.; Yan, Y. S., "Hydrophilic zeolite coatings for improved heat transfer". *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 **(2005)** 4310-4315.
- [378] Fickel, D. W.; Shough, A. M.; Doren, D. J.; Lobo, R. F., "High-temperature dehydrogenation of defective silicalites". *Microporous Mesoporous Mater.* 129 **(2010)** 156-163.
- [379] Kusgens, P.; Rose, M.; Senkovska, I.; Frode, H.; Henschel, A.; Siegle, S.; Kaskel, S., "Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption". *Microporous Mesoporous Mater.* 120 **(2009)** 325-330.
- [380] Yu, H. J.; Cao, Y. M.; Kang, G. D.; Liu, J. H.; Li, M.; Yuan, Q., "Enhancing antifouling property of polysulfone ultrafiltration membrane by grafting zwitterionic copolymer via UV-initiated polymerization". *J. Membr. Sci.* 342 **(2009)** 6-13.
- [381] Piluharto, B.; Suendo, V.; Ciptati, T.; Radiman, C. L., "Strong correlation between membrane effective fixed charge and proton conductivity in the sulfonated polysulfone cation-exchange membranes". *Ionics* 17 **(2011)** 229-238.
- [382] Alavi, S., "Selective guest docking in metal-organic framework materials". *Chem. Phys. Chem* 11 **(2010)** 55-57.
- [383] Yang, Q. Y.; Zhong, C. L., "Molecular simulation of carbon dioxide/methane/hydrogen mixture adsorption in metal-organic frameworks". *J. Phys. Chem. B* 110 **(2006)** 17776-17783.
- [384] Zhou, W.; Wu, H.; Udovic, T. J.; Rush, J. J.; Yildirim, T., "Quasi-free methyl rotation in zeolitic imidazolate framework-8". *J. Phys. Chem. A* 112 **(2008)** 12602-12606.

