



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias



TRABAJO FIN DE MÁSTER

Máster en Física

MEMBRANAS DE MATRIZ MIXTA BASADAS EN MATRIMID® 5218 Y REDES DE POLÍMEROS POROSOS PARA LA SEPARACIÓN DE GASES

Autor: David López Diego

Tutor/es: Laura Palacio Martínez y Cenit Soto

ÍNDICE

1. RESUMEN / ABSTRACT	2
2. INTRODUCCIÓN	3
2.1. Transporte de gases por membranas	4
2.2. Membranas de matriz mixta (MMM)	8
2.3. Caracterización de membranas	9
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	21
3.1. Materiales	21
3.2. Preparación de las membranas	22
4. RESULTADOS	23
4.1. Caracterización PPN	23
4.2. Caracterización de membranas	25
5. CONCLUSIONES	34
6. REFERENCIAS	36

1. Resumen / Abstract

En este trabajo se prepararon membranas de matriz mixta (MMMs) cargadas con una red polimérica porosa (PPN por sus siglas en inglés) de 1,3,5-trifenilbenceno-trifluoroacetofenona (1,3,5- TPB- TFAP) sobre una poliimida aromática comercial, Matrimid®, con el fin de estudiar el rendimiento y las prestaciones en la separación de gases. El PPN es una red altamente microporosa que tiene una elevada absorción de CO₂ y una alta estabilidad química y térmica. Fue caracterizado, además, por microscopía electrónica de barrido (SEM) y el estudio de la isoterma de adsorción-desorción de N₂ mediante el análisis de superficie multipunto Brunauer-Emmett-Teller (BET). Las membranas obtenidas se caracterizaron por SEM, difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y propiedades mecánicas mediante curvas esfuerzo-deformación.

La adecuada compatibilidad y adhesión entre los componentes (contenido de PPN de 15 y 30% p/p) fue respaldada por el ligero aumento de la temperatura de transición vítrea de las MMM con respecto a la membrana de poliimida pura. Se observó además una distribución uniforme de partículas de PPN en la matriz. Las propiedades mecánicas de las membranas son suficientemente buenas para ser probadas y estudiadas en la separación de gases.

Las propiedades de transporte de gas de las membranas para gases puros He, N₂, O₂, CO₂ y CH₄ se midieron a 30 °C y a una presión de alimentación de 3 bar utilizando un permeador de gases de volumen constante/presión variable. La adición de las partículas de PPN mejoraron las propiedades de permeación de las membranas en todos los gases probados, aumentando además la difusividad. Las mejoras de las propiedades permoselectivas fueron especialmente destacables en el CO₂, incrementando un 111 % y un 180 % para membranas cargadas con el 15 y 30% de PPN respectivamente, en comparación con la poliimida pura. También se observó un incremento considerable para el He con 65 y 88 % de incremento para el 15 y 30% respectivamente. Se observó un incremento en torno al 100 y al 110 % para la selectividad ideal del par de gases CO₂/CH₄ para el 15 y 30% respectivamente, y una disminución de apenas el 20% la selectividad ideal CO₂/N₂, en comparación con la poliimida pura. En el caso de la selectividad ideal He/CH₄ se obtuvo un incremento del 50 y del 35 % para MMM cargadas con 15 y el 30% de PPN respectivamente.

2. Introducción

En la actualidad, la separación de gases como CO_2/CH_4 o N_2/CH_4 son requeridas debido al uso de gases a alta presión durante procesos de extracción. De este modo, el N_2 presurizado podría ser usado en la recuperación de hidrocarburos [1]. Además, la separación de gases como el CO_2/CH_4 tiene un rol importante en el transporte de gas natural a través de oleoductos, debido a que los gases ácidos pueden ser muy problemáticos [1, 2, 3]. La separación de gases también se emplea en procesos de recuperación de metano a partir de biogás o separación de O_2/N_2 para obtener aire enriquecido con nitrógeno y/o aire enriquecido con oxígeno y mejorar la eficacia en la quema de carbón en centrales térmicas [4, 5]. Otra aplicación industrial se centra en la purificación de hidrógeno, incluyendo la separación del amoníaco o el gas refinado del petróleo. Existen aplicaciones de los procesos de separación de gases en la industria del petróleo y refinerías, entre las que se encuentran la separación de parafinas y olefinas gaseosas como el etanol/etileno o propano/propileno [2, 3].

Una de las actividades con mayor investigación se centra en la captura y separación de CO_2 ya que se trata de uno de los principales responsables del efecto invernadero [1, 6, 7]. Los procesos industriales, generan una gran cantidad de CO_2 debido al alto consumo de combustibles fósiles como gasolina o carbón. El incremento notable de estas emisiones durante los últimos años ha aumentado el interés para reducir sus efectos. En la actualidad, se desarrollan diferentes tecnologías para eliminar el CO_2 del biogás. Métodos físico-químicos como la adsorción, la absorción, la separación criogénica y la separación por membranas son tecnologías maduras que existen a nivel comercial. La separación de gases por membranas surge como alternativa a los procesos convencionales de separación de CO_2 debido a su alta eficiencia energética. Esta tecnología permite fraccionar mezclas de gases mediante el uso de membranas, generalmente poliméricas no porosas, que tienen una permeabilidad selectiva al gas según un mecanismo de disolución-difusión [8]. Es un proceso impulsado por una diferencia de presión a través de la membrana. Una membrana es una barrera selectiva en donde los gases permean a través de ella en tres pasos: i) absorción del gas permeante en el polímero, ii) difusión a través del polímero y iii) desorción del gas.

Las membranas empleadas para la separación de gases no tienen aplicaciones exclusivas en la industria química o petrolera, sino que también son requeridas en la industria del automóvil, alimentaria o deportiva.

El uso de membranas en procesos de separación de gases ha sufrido un crecimiento notable por su eficacia y rendimiento. Debido al avance en investigación de nuevos materiales con mejores propiedades, esta tecnología ha experimentado un notable desarrollo durante los últimos años.

La obtención de una membrana que pueda ser empleada de manera eficaz para la separación de gases no depende únicamente de su alta permeabilidad, sino también de tener una elevada selectividad. Estas dos propiedades se relacionan de manera inversa, es decir, siempre existirá cierta competencia entre ambas magnitudes. Cuanto mayor sea la permeabilidad de una membrana para ciertos gases, menor será la selectividad y viceversa. En 1991 y 2008, Robeson desarrolló diagramas de permeabilidad/selectividad

de diferentes parejas de gases con datos recogidos de la literatura de diferentes membranas poliméricas [9,10]. Mediante este tipo de representaciones se puede realizar una comparativa entre los distintos materiales para evaluar su rendimiento. Actualmente sigue empleándose como referencia para los nuevos avances en el desarrollo de materiales poliméricos.

2.1. Transporte de gases por membranas

La separación de gases tiene lugar a través de las membranas como medio físico, sin producirse cambios de fase, como resultado de la diferencia de velocidad de transporte de los diferentes elementos químicos del gas que atraviesan dicha membrana. Esta velocidad depende directamente de las fuerzas impulsoras presentes, la movilidad de los elementos individuales y la concentración en la membrana [11]. El estudio de los mecanismos que relacionan la solubilidad y difusividad de los elementos a separar y su transporte es fundamental para el desarrollo de este tipo de membranas.

Debido al gradiente de presión como fuerza impulsora, el gas penetra en la membrana. En función del tipo de material empleado y sus características, el transporte del gas depende de diferentes mecanismos. En las membranas porosas, la permeación de gases tiene lugar a través de un proceso de difusión Knudsen (hay mayor número de colisiones de las moléculas con las paredes del poro que entre las propias moléculas) y mediante un flujo viscoso Poiseuille o convectivo. Dependiendo de la relación entre el radio del poro (r) y el recorrido libre medio de las moléculas del gas (λ) predomina un proceso u otro. Si $\lambda \ll r$ predomina el flujo convectivo y si $\lambda \gg r$ predomina la difusión Knudsen. Si $r \approx \lambda$ ambos mecanismos son importantes y deben considerarse [12, 13]. El mecanismo del tamiz molecular se da en las matrices porosas con diámetros de poro del tamaño de las moléculas de los gases que se van a separar (2-20 Å). En este caso, permearán las moléculas que tengan un tamaño menor al tamaño del poro.

En el caso de la permeación de gases a través de membranas densas, como es nuestro caso, tiene lugar el mecanismo solución-difusión. Dependiendo de las propiedades, tanto del propio material como de las moléculas de los gases permanentes, estos interactúan con la matriz polimérica y difunden de manera selectiva. Este proceso se debe a la diferencia de potencial químico entre ambos lados de la membrana, diferencia de gradiente de presión y concentración y la propia interacción entre las moléculas del gas y el material que conforma la membrana [14-16]. En el lado de alta presión tiene lugar la adsorción del gas en la interfase de la membrana, disolviendo y difundiendo a través de ésta, para, finalmente, abandonar la membrana por el lado de baja presión, desorbiendo desde la interfase. El perfil de concentraciones en ambos lados de la membrana para este modelo se muestra en la Figura 1.

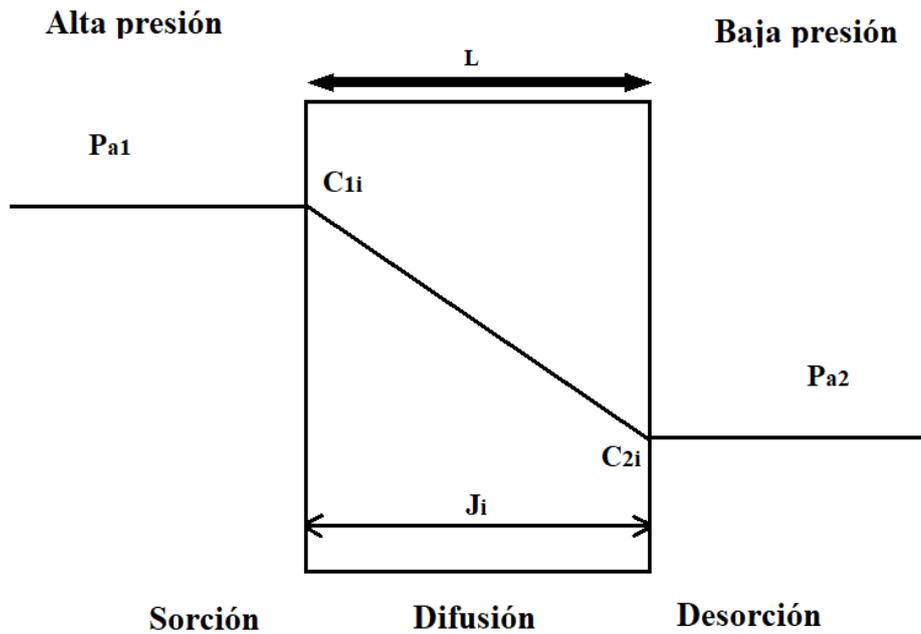


Figura 1. Perfil concentraciones membrana.

El coeficiente de permeabilidad para el gas a (P_a), definido como la cantidad de gas permeado a través de la superficie por unidad de tiempo y área en función de la variación de presión, puede escribirse como:

$$P_a = \frac{J_i \cdot L}{p_{a1} - p_{a2}} \quad (\text{Ec. 1})$$

siendo L el espesor de la membrana, J_i el flujo de gas por unidad de área para la especie a, p_{a1} la presión parcial del componente a en la zona de alta presión, p_{a2} la presión parcial del componente a en la zona de baja presión y $p_{a1} - p_{a2}$ la fuerza impulsora del proceso [17].

El proceso de permeación de gases puede ser descrito en función de las propiedades de transporte de acuerdo con la ley de difusión de Fick, aplicable para el estado estacionario:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Ec. 2})$$

siendo J el flujo, $\frac{\partial C}{\partial x}$ el gradiente de concentración y D el coeficiente de difusión.

Considerando que no hay resistencia de transferencia de masa externa y condiciones de equilibrio en las interfaces gas-membrana en el transporte de gases y vapores, mediante la ley de Henry, puede expresarse la concentración en la membrana (C) a partir de la relación lineal entre la presión interna y el coeficiente de solubilidad de un gas (S):

$$C = S \cdot p \quad (\text{Ec. 3})$$

Sustituyendo la ecuación (3) en (2) e integrando a través de la membrana en condiciones homogéneas, en las cuales D puede considerarse independiente respecto al espesor de la membrana (L), se obtiene:

$$J = \frac{D \cdot S (p_1 - p_2)}{L} \quad (\text{Ec. 4})$$

donde p_1 y p_2 son las presiones a cada lado de la membrana.

Se puede escribir el coeficiente de permeabilidad (P) como:

$$P = D \cdot S \quad (\text{Ec. 5})$$

siendo D el coeficiente de difusión y S el coeficiente de solubilidad. El coeficiente de solubilidad depende de la capacidad de condensación del componente sorbido, de las interacciones que tienen lugar con el polímero que compone matriz y de la cantidad de volumen en exceso sin equilibrio en polímeros vítreos [18]. Es un factor termodinámico relacionado con el número de moléculas disueltas en el polímero y define la afinidad de estos con la matriz polimérica.

En términos de permeabilidad (P), la ecuación (5) puede escribirse:

$$J = \frac{P (p_1 - p_2)}{L} \quad (\text{Ec. 6})$$

La permeación hace referencia al proceso de transporte de masa global del gas a través de la membrana. La difusividad es un factor cinético, el cual define el movimiento de las moléculas del gas a través del volumen libre de la matriz de la membrana. La difusión de un gas determinado a través de la membrana depende de la propia naturaleza del polímero. Por ejemplo, los polímeros tipo gomoso o “rubber” se caracterizan por tener una gran cantidad de volumen libre entre las cadenas y una elevada movilidad, lo cual facilita la difusión de las moléculas pequeñas. Sin embargo, los polímeros vítreos o “glassy”, tiene una movilidad reducida en sus cadenas y bajo volumen libre, que dificulta la difusión. En las membranas compuestas por mezclas de materiales (“blend”) la difusión no solo depende de las propiedades de cada uno de los componentes, sino que también depende directamente de la heterogeneidad de la mezcla o las interacciones y adhesión entre los componentes.

La separación de una mezcla de gases A y B se consigue mediante el uso de una membrana con distintos factores de permeación para ambos componentes. Para mejorar la selectividad de un material es necesario aumentar la selectividad debido a la difusión, a la solubilidad o ambas al mismo tiempo. La eficiencia de una membrana se puede expresar como el factor de separación comúnmente llamado selectividad (α):

$$\alpha_{(A/B)} = \left(\frac{D_a}{D_b}\right) \left(\frac{S_a}{S_b}\right) \quad (\text{Ec. 7})$$

que se puede escribir como la relación de permeabilidades de los dos gases penetrantes:

$$\alpha_{(A/B)} = \frac{P_a}{P_b} \quad (\text{Ec. 8})$$

Como se ha mencionado previamente, para una separación eficiente de mezcla de gases, las membranas deben tener elevada selectividad del gas en comparación con el resto. La diferencia de selectividad en las membranas es debido a factores como la forma,

la distribución y el tamaño de los huecos presentes entre las cadenas del polímero. Sin embargo, la selectividad y la permeabilidad siguen una relación inversa, y puede representarse mediante los ya mencionados diagramas de Robeson (1991 y 2008) de selectividad/permeabilidad, en los que se recoge la información y características publicada sobre las membranas poliméricas [9, 10].

Se define el límite de Robeson (“upper bound”) a partir de la siguiente relación empírica para cierto par de gases i, j :

$$P_i = K\alpha_{ij}^n \quad (\text{Ec. 9})$$

siendo P_i la permeabilidad del gas más permeable, K es una constante una cierta pareja de gases y n la pendiente que define el upper bound [9, 10]. La Figura 2 muestra un ejemplo del diagrama de Robeson para la separación de gases CO_2/N_2 .

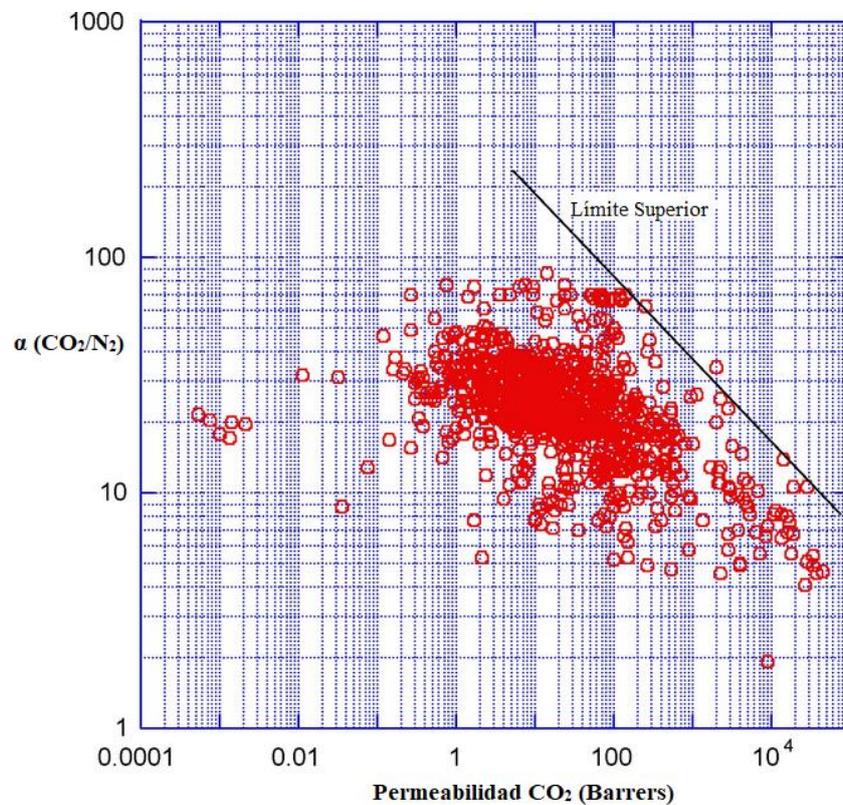


Figura 2. Diagrama de Robeson para la separación de gases CO_2/N_2 [10].

La naturaleza de los materiales es un factor importante a en las propiedades de transporte (P, D, S) debido a la movilidad de las cadenas y el volumen libre que ocupan. La temperatura de transición vítrea de los polímeros (T_g) es otro factor que afecta de manera directa. Cuanto mayor sea la T_g , menor será la movilidad de las cadenas y, por lo tanto, menor será la difusión a través de la membrana. Además, los polímeros que tienen un elevado peso molecular poseen una menor difusividad.

El tamaño y forma de la molécula del gas permeante también influye en las propiedades de transporte. Cuanto mayor sea el tamaño de la molécula, con más dificultad

atravesarán la matriz, es decir, menor será la difusividad. También tiene una gran influencia las propiedades de las estructuras físicas y químicas de las membranas en la permeabilidad y selectividad, así como los parámetros de fabricación de estas, afectando variables como la polaridad, concentración o disolvente entre otras [19 – 22].

2.2. Membranas de Matriz Mixta (MMM)

El estudio y desarrollo de membranas para la separación de gases está en constante desarrollo. Existe una gran variedad de materiales, cada uno con propiedades y comportamiento diferentes. Uno de los principales objetivos es obtener una membrana que posea un buen equilibrio entre selectividad y permeabilidad. Así como una alta estabilidad en sus propiedades físicas y químicas, es decir, tengan la capacidad de mantener el máximo rendimiento posible con el paso del tiempo. Elevada estabilidad química y térmica, buenas propiedades mecánicas y adecuada procesabilidad y productividad son otras propiedades deseables en las membranas.

Hoy en día, se emplean membranas formadas por polímeros con propiedades permoselectivas ampliamente conocidas y estudiadas. Sin embargo, cada vez son mayores los requerimientos y exigencias para este tipo de materiales. A pesar de que un gran número de membranas poliméricas se emplean en la industria por su bajo coste, buenas propiedades mecánicas y facilidad de fabricación, aún se sigue limitando su uso ya que no presentan excelentes propiedades permoselectivas [23-24]. Por su parte, las membranas inorgánicas, tienen una buena estabilidad química y térmica pero su limitación de uso a gran escala se debe a sus bajas propiedades mecánicas y la necesidad de complejos procesos de preparación.

En este contexto, las denominadas membranas de matriz mixta (MMMs) han atraído gran interés, debido a sus excelentes propiedades de transporte. Las MMMs están formadas por una matriz polimérica, a la cual se añaden partículas orgánicas/inorgánicas o híbridas. La naturaleza del relleno o su adhesión y compatibilidad con la matriz polimérica serán elementos determinantes en las propiedades de transporte del conjunto. Efectos como la excesiva rigidez del polímero, el bloqueo de los poros, la mala adherencia entre la matriz y el relleno, la mala distribución del relleno en la matriz o la formación de huecos en la interfase conducen a un mal comportamiento de la membrana con escasas propiedades para la separación de gases [25]. Las partículas se incrustan en el volumen libre generado por las fibras poliméricas de la matriz, interaccionando de manera favorable con los gases y favoreciendo a las propiedades de permeación [26-27]. Cuando el relleno no es compatible con la matriz polimérica se genera espacio libre entre las cadenas (defectos), aumentando el volumen libre y con ello la permeabilidad [19, 25, 28-29].

Las membranas poliméricas orgánicas puras tienen un equilibrio de permeabilidad-selectividad definido por Robeson y rara vez superan este límite, impidiendo en cierta manera su evolución. En este contexto, ha aumentado el interés y los estudios de las membranas de matriz mixta, cuyo principal objetivo, se centra en la mejora de las propiedades permoselectivas, logrando una mayor permeabilidad y comprometiendo lo menos posible la selectividad.

Matrimid®5218 es uno de los materiales para la separación de gases más utilizados tanto en el ámbito comercial como de investigación. Se trata de una poliimida con alto valor de permeabilidad y elevado factor de separación; tiene buena solubilidad en disolventes orgánicos y no es necesario aplicar altas temperaturas para su procesado. Tras la evaporación del solvente, generalmente forma películas con buenas propiedades mecánicas, térmicas y químicas [23, 30-34].

Recientemente, se han sintetizado un conjunto de redes de polímeros porosos (PPN, por sus siglas en inglés) mediante un proceso rentable económicamente, lo cual haría posible una producción comercial e industrial escalable [35]. Los PPN son materiales microporosos amorfos, con buena estabilidad química y térmica. Han demostrado interesantes propiedades como adsorbentes sólidos y buena absorción de CO₂ con fácil regeneración por vacío sin calentamiento. Además, estos materiales presentan una adsorción selectiva de CO₂ sobre N₂ comparable a la de otros materiales microporosos orgánicos [33].

Entre los diferentes PPN sintetizados, se ha seleccionado la red 1,3,5 - trifenilbenceno – trifluoroacetofenona (1,3,5-TPB-TFAP) usado como relleno para la fabricación de las membranas descritas en esta memoria. Se trata de un material altamente microporoso (56%) que, según los estudios realizados, resulta una buena alternativa como relleno, gracias a su buena resistencia térmica y química, alta compatibilidad con matrices poliméricas, elevada estabilidad, viabilidad sintética, buena adsorción de CO₂ (1.72 mmol/g a 0 °C y 1 bar), elevada permeabilidad de gases y buenas propiedades de selectividad, especialmente para CO₂/N₂ y CO₂/CH₄ [35].

Este trabajo se centra en la preparación de MMM basadas en Matrimid® 5218 cargada de nanopartículas orgánicas sintéticas PPN (15% wt y 30% wt) para el estudio de su rendimiento en la separación de gases, resistencia mecánica y estabilidad tanto térmica como química.

Los PPN fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (SEM) y el estudio de la isoterma de adsorción-desorción de N₂ mediante el análisis de superficie multipunto Brunauer-Emmett-Teller (BET). Las membranas obtenidas se caracterizaron por SEM, difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y propiedades mecánicas mediante curvas esfuerzo-deformación. Se analizaron las propiedades de transporte de gas para evaluar sus aplicaciones y eficiencia para la separación de diferentes parejas de gases.

2.3. Caracterización de membranas

Actualmente, existen una gran variedad de membranas con características muy distintas. El conocimiento de su estructura y funcionalidad es fundamental para poder determinar su comportamiento en la finalidad requerida. El término caracterización de una membrana hace referencia al conocimiento de su constitución, estructura y comportamiento funcional, obtenido a través del empleo de métodos y técnicas adecuadas [36]. Para determinar las distintas propiedades se usan una serie de técnicas experimentales de caracterización que nos permiten evaluar las diversas propiedades de

las membranas. Los parámetros de caracterización se suelen dividir en tres grupos atendiendo si queremos estudiar las propiedades estructurales, físico-químicas o funcionales de las membranas.

2.3.1. Caracterización estructural

El conocimiento de la estructura de las membranas es importante para describir los efectos de filtrado o las interacciones entre el material y el soluto. En el caso de membranas porosas, conocer la geometría y distribución de los poros permite correlacionarla de forma adecuada con sus efectos en el flujo. En el caso de membranas densas, la estructura de la capa superficial está relacionada con sus propiedades permselectivas [37]. En las membranas densas de matriz mixta, la distribución de las partículas dentro de la matriz polimérica determina de manera directa sus propiedades de flujo y selectividad. Se pueden determinar parámetros como la distribución estadística de tamaños, densidad superficial o volumétrica o tamaños tanto de poros como de las nanopartículas presentes en la matriz. También se obtiene información de las membranas mediante resultados de rugosidad o tortuosidad.

De entre las numerosas técnicas de caracterización estructural, las técnicas microscópicas son aquellas que proporciona un conocimiento de la estructura de una membrana de manera más inmediata y precisa.

Las técnicas de microscopía óptica dan una información macroscópica de la membrana, con una resolución máxima de 0,2 μm . Este límite se debe a la longitud de onda de la luz visible (0.4-0.7 μm) [38]. Actualmente, son requeridas mayores resoluciones por lo que es necesario el uso de técnicas microscópicas no ópticas, como la microscopía electrónica o la microscopía de sonda de barrido. Este tipo de técnicas permiten la obtención de imágenes tanto de la superficie como de secciones transversales o longitudinales aplicados a las muestras de las membranas [39].

A partir de las imágenes obtenidas se puede determinar estadísticamente el tamaño medio de poro o partícula y su distribución, el espesor de la membrana o de sus diversas capas constitutivas, lo cual permite establecer relaciones de compatibilidad química y física entre los componentes que la forman [40 – 42].

Microscopía electrónica

Las técnicas microscópicas permiten la obtención de imágenes de la superficie o de cortes transversales y/o longitudinales realizados en la membrana. Estas imágenes se obtienen debido al bombardeo del sólido con electrones con energía elevada. Se producen interacciones las cuales permiten identificar los diferentes materiales presentes en la muestra, así como los poros y orificios de la superficie.

Con estas técnicas se pueden analizar defectos en los sólidos reales, no solo la frontera de grano y discriminar entre fases, sino también para entender los defectos en un rango muy amplio de distancias, desde el orden de micras hasta escala casi atómica (nm).

Se pueden medir propiedades como la conductividad superficial, distribución de carga estática, campos magnéticos, topografía o propiedades viscoelásticas [36, 40-42].

Las técnicas microscópicas más frecuentes son la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la microscopía electrónica de barrido (SEM).

En el caso de la técnica TEM un haz de electrones, con energía que oscila entre 100 y 200 keV, impacta con la muestra, obteniéndose la imagen de la diferencia de dispersión del haz tanto elástica como inelástica [43].

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más utilizadas en el estudio de membranas de matriz mixta. Para la obtención de imágenes se usan los electrones secundarios resultantes de las interacciones del haz con la muestra, con una energía que oscila entre 5 y 50 keV. Permite obtener imágenes una elevada resolución, pudiendo operar en diferentes medios (vacío, aire o líquido) con amplia profundidad de campo (se alcanzan aumentos desde 20X hasta 105X) lo cual proporciona información sobre la textura de las partículas.

Una de las desventajas de esta técnica es la necesidad de que la muestra analizada sea conductora, por lo que, generalmente, la muestra se cubre con una capa metálica de unos cientos de angstroms de espesor, generalmente oro (Au). Mediante la microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM), ya no es necesario metalizar la muestra ni trabajar en vacío para obtener una imagen de alta resolución. Incluso se puede disponer de analizadores de gases incorporados. En lugar del vacío donde opera la SEM, puede utilizarse vapor de agua, aire, oxígeno, helio o nitrógeno [44, 45]. Además, esta microscopía permite ejercer fuerzas mecánicas sobre la muestra para así analizar cómo reacciona a esfuerzos mecánicos [45].

La caracterización y análisis de las muestras se realiza mediante el equipo FEI Quanta 200 FEG (FEI Company, Model Quanta 200 FEG, EE. UU). Dispone de un cañón termoiónico, que genera el haz de electrones a partir de un filamento de tungsteno (W), con un voltaje de aceleración entre 0.2 y 30 kV. Ofrece una resolución nominal de 10 nm.

El dispositivo dispone de tres modos de trabajo:

a) Alto vacío (HV): las muestras pueden ser conductoras o semiconductoras, las cuales se deben recubrir con Au, C o Pt entre otros. La presión de trabajo es de 6×10^{-4} Pa. El detector de electrones secundarios empleado en este modo es de tipo Everhardt-Thornley, además de un detector de electrones retrodispersados de dos sectores (BSED). El modo alto vacío será el empleado en este trabajo.

b) Bajo vacío (LV): las muestras son semiconductoras (biológicas, polímero, etc.) sin la necesidad de recubrimiento. La presión de trabajo es de hasta 130 Pa (1 Torr). El detector de electrones secundarios empleado en este modo es LFD, además de un detector de electrones retrodispersados de dos sectores (BSED).

c) Modo ESEM: muestras húmedas y aislantes sin la necesidad de recubrimiento. La presión de trabajo es de hasta 4000 Pa (30 Torr). El detector de electrones secundarios empleado en este modo es GSED (Gaseous Secondary Electron Detector).

2.3.2. Caracterización de propiedades físico-químicas

Junto con la determinación de las características estructurales de las membranas, se lleva a cabo el estudio de las propiedades físico-químicas para estudiar el comportamiento y las interacciones entre la matriz y la carga.

Difracción de Rayos X

La técnica de Difracción de Rayos X (DRX) permite identificar las fases presentes en una muestra, así como obtener información sobre sus parámetros de red y distancias interplanares o intermoleculares. Se basa en la interferencia constructiva que tiene lugar cuando los Rayos X son difractados por el material cristalino, cuya condición es la Ley de Bragg:

$$2 \cdot d(hkl) \cdot \text{sen}\theta = n\lambda \quad (\text{Ec.10})$$

Los átomos, que actúan como centros dispersores, se encuentran separados por una distancia $d(hkl)$ que provoca que la diferencia de camino óptico recorrido entre dos haces dispersados sea un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación empleada. La familia de los planos paralelos se denota por los índices de Miller (hkl).

Si el material cristalino se irradia con haz monocromático de Rayos X, con una determinada longitud de onda (λ), se produce un patrón de interferencia constructiva en unas determinadas direcciones de reflexión del espacio. Obteniendo así el difractograma de intensidad (I) frente al ángulo de reflexión (θ o 2θ , dependiendo de la disposición del equipo).

Para obtener el patrón de difracción de cada una de las muestras se ha empleado el equipo WAXS Bruker (Bruker, Billerica, Massachusetts) D8 discover A23 equipado con ánodo de Cu, filtro de Ni, detector LynxEye, portamuestras de Al, tensión y corriente del generador de 40 KV y 30 mA respectivamente. El equipo emplea radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$. Se realizaron medidas desde 5° hasta 70° en un ratio de $0.02^\circ/\text{s}$.

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

La técnica de espectroscopía infrarroja consiste en hacer pasar luz infrarroja a través de la muestra y determinar la fracción de radiación incidente que es absorbida para cada energía por medio de la transformada de Fourier.

Las energías para las cuales se observan bandas en dicho espectro de absorción corresponden a la frecuencia de vibración de moléculas o enlaces determinados de un

material. Debido a esto, el análisis espectral IR permite la identificación de los principales grupos funcionales presentes en las muestras analizadas.

Para que la molécula muestre absorción infrarroja y por lo tanto sea activa en esta técnica, su momento dipolar debe ser distinto de cero. Una determinada radiación infrarroja será absorbida por un enlace particular en la molécula dependiendo de su propia frecuencia natural de vibración. El momento dipolar de la molécula varía cuando sus enlaces se contraen o expanden, dando lugar a una banda de absorción más intensa cuanto mayor sea esta variación.

Se ha empleado un espectrómetro FT-IR Bruker Tensor 27. Las medidas se realizaron en el rango de 4000-600 cm^{-1} , y las intensidades de la banda se expresaron en términos de absorbancia.

De igual forma se realizan diferentes técnicas de análisis térmico. Estas técnicas permiten estudiar la evolución temporal de diferentes propiedades de un material cuando se somete a un cambio de temperatura. Mediante estos procedimientos, es posible identificar y cuantificar los diferentes cambios y propiedades térmicas, tanto a nivel macroscópico como microscópico, que tienen lugar en los materiales en función del cambio de temperatura: cambios de fase, alteraciones en su estructura molecular, procesos de descomposición o degradación, reacciones, etc.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Esta técnica permite determinar, entre otras propiedades, temperaturas de transición vítrea, estabilidad térmica o pureza de los polímeros utilizados para la fabricación de membranas. La DSC se determina por medición de los cambios de energía en una muestra cuando es calentada o enfriada a velocidad constante. Dichas reacciones o cambios físicos pueden ser endotérmicos (la curva presenta mínimos, $\Delta H > 0$) o exotérmicos (la curva presenta máximos, $\Delta H < 0$).

Se ha empleado el equipo de análisis DSC-3 + Mettler Toledo. Se realizó un calentamiento desde 60 ° C hasta 350 °. Se aplicó una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, bajo una atmósfera de nitrógeno (60 ml/min) para cada muestra.

Análisis Termo-gravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se basa en la medida de la variación de la masa de la muestra en función de la temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede manifestarse como una pérdida o una ganancia de masa. El análisis de estos datos aporta información sobre la temperatura de degradación o la pérdida de grupos funcionales de la muestra.

Se ha empleado el equipo de análisis TGA/SDTA 861 Mettler Toledo. Las muestras se calentaron de 30 a 800 ° C. Se aplicó una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, bajo una atmósfera inerte (40 mL/min de N_2). Mediante el sistema electrónico y

el ordenador se registra la evolución del peso de la muestra frente a los perfiles de temperatura.

Densidad

La densidad de las membranas se determinó mediante el principio de Arquímedes utilizando una balanza electrónica CP225 Analytical Balance de Sartorius (Sartorius, Gottingen, Germany). Las muestras fueron pesadas en aire y a continuación en iso-octano a 21 ° C. Se realizaron cuatro mediciones para cada muestra, determinando la densidad (ρ) usando la ecuación 11.

$$\rho = \rho(\text{isooctano}) \times \frac{p(\text{aire})}{p(\text{aire}) - p(\text{isooctano})} \quad (\text{Ec. 11})$$

en donde $p(\text{aire})$ y $p(\text{isooctano})$ es el peso de la muestra en aire y en iso-octano respectivamente y $\rho(\text{isooctano})$ se refiere a la densidad del iso-octano dependiente de la temperatura.

Adsorción-desorción

La adsorción-desorción de gases es un fenómeno físico que envuelve el proceso de adsorción superficial, adsorción en mesoporos y adsorción en microporos. Esta técnica se emplea para caracterizar las superficies de sólidos muy irregulares y porosos, donde puede haber adsorción, recurriendo a la isoterma BET (Brunauer, Emmett y Teller) [46].

El método BET es un modelo cinético que se fundamenta en la fuerzas de atracción de Van der Waals que explica el proceso de adsorción, manteniendo en todo momento el carácter de átomo neutro o de molécula. Se estudia el número de moléculas de adsorbato necesarias, en nuestro caso nitrógeno, para cubrir por completo la superficie del sólido con una única capa (monocapa). Tiene lugar un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, dependientes de la presión del gas y de la temperatura (Figura 3). La isoterma de adsorción es proporcionada por el número de moléculas adsorbidas en función de la presión de la fase gaseosa a temperatura constante. Estas isotermas permiten obtener información sobre el volumen adsorbido, determinar el área superficial y analizar la porosidad del sólido (por ejemplo, en nuestro caso PPN), características importantes las propiedades de transporte de gases [46-50].

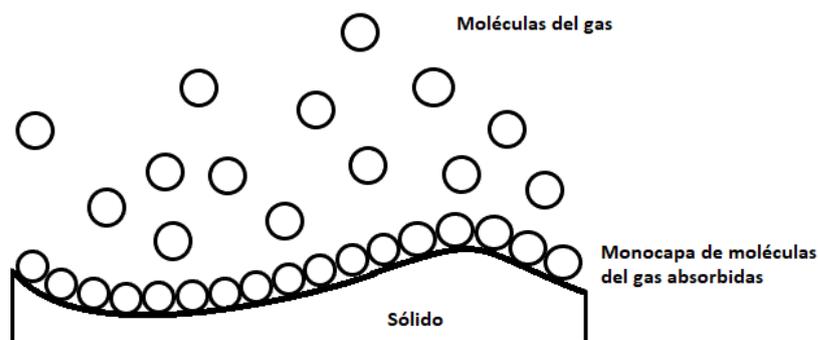


Figura 3. Adsorción de un gas por un sólido

Para llevar a cabo la comparación de resultados, según la IUPAC, las isothermas de adsorción obtenidas experimentalmente se pueden clasificar en seis tipos, con muy pocas excepciones (Fig. 4) [50].

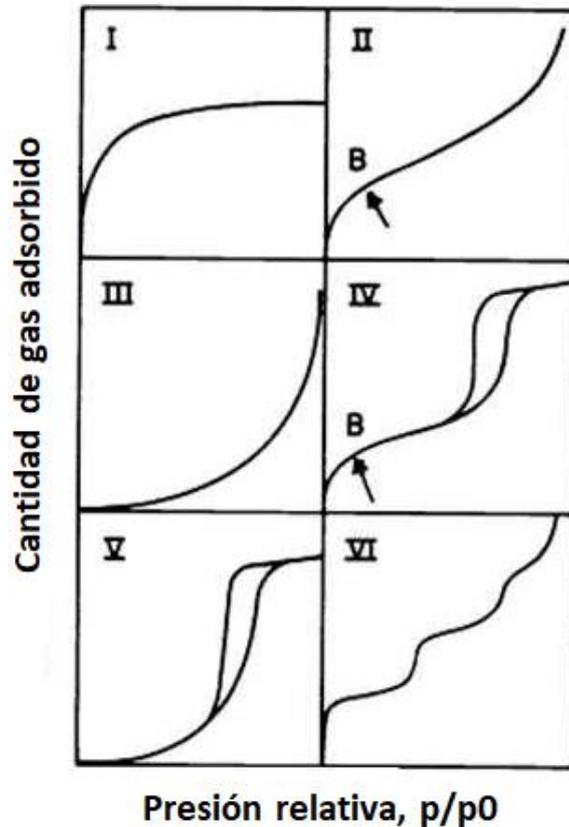


Figura 4. Clasificación de las isothermas de adsorción (50).

- Tipo I. Se asocia con los procesos de llenado de microporos que tienen superficies externas relativamente pequeñas. La cantidad de gas adsorbida aumenta hasta un cierto valor límite de la presión relativa la cual se corresponde con el recubrimiento de la superficie con una monocapa.

- Tipo II. Este tipo de isoterma es característica de procesos de adsorción en materiales no porosos o macroporosos. Representa una adsorción mono-multicapa. El punto B de la Figura 4 se asocia con la formación completa de la monocapa.

- Tipo III. Curva característica de procesos de adsorción en sólidos no porosos con una interacción adsorbente-adsorbato débil. Esta menor interacción se refleja en la ausencia del codo de la curva de la isoterma de tipo II.

- Tipo IV. Se asocia a la presencia de ciclos de histeresis debido a la condensación capilar en mesoporos. La parte inicial es similar a la isoterma de tipo II.

- Tipo V. Curva relacionada con la isoterma de tipo III donde las interacción entre adsorbato y adsorbente son de carácter débil. La histeresis se cruza con el llenado de los poros.

- Tipo VI. Este tipo de isoterma se asocia con la adsorción en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. Cada capa absorbe en un rango de presión relativa lo que se corresponde a la forma escalonada de la curva. Cada capa contribuye a la formación de la siguiente a través de las interacciones laterales de las moléculas.

Para llevar a cabo la deducción y estudio teórico del proceso, se supone una superficie energéticamente uniforme, en la que todos los centros de adsorción son equivalentes. También se considera que sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas del gas y que los calores de adsorción en dichas capas son iguales entre sí y coincidente con el calor latente de condensación. Se admite además que, a presiones cercanas a la presión de saturación, el vapor se condensa como si fuera un líquido en el que el número de capas adsorbidas es infinito. La ecuación BET parte de la situación de equilibrio en la que las moléculas del gas que se condensan en los espacios libres de la superficie tienen una velocidad igual a la velocidad de las moléculas que se evaporan de las zonas ocupadas.

La representación de la isoterma BET se obtiene a partir del momento en que tiene lugar el equilibrio entre la velocidad de condensación de moléculas de gas en una capa ya adsorbida y la velocidad de evaporación de la capa [49]:

$$\frac{1}{V \cdot ((p_0/p) - 1)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1) \cdot p}{V_m \cdot C \cdot p_0} \quad (\text{Ec. 12})$$

donde V es el volumen del gas adsorbido a una presión relativa p/p_0 , p_0 se corresponde con la presión de saturación (determinada a partir de la referencia) y V_m es el volumen del gas adsorbido que constituye una monocapa superficial. La constante C , está relacionado con la energía de adsorción en la primera capa adsorbida y su valor es una indicación de la magnitud de las interacciones entre adsorbente y adsorbato.

A partir de la pendiente (m) y la ordenada (n) de la región lineal de la isoterma de adsorción, en el rango de p/p_0 de 0.05 a 0.35, se puede determinar el valor de V_m :

$$m = \frac{C-1}{V_m \cdot C} \quad (\text{Ec. 13})$$

$$n = \frac{1}{V_m \cdot C} \quad (\text{Ec. 14})$$

A partir de las ecuaciones anteriores ecuaciones se obtiene:

$$V_m = \frac{1}{n+m} \quad (\text{Ec. 15})$$

Una vez conocido el valor del volumen del gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene el área específica de adsorción (S_t) de la muestra a partir de la ecuación:

$$S_t = \frac{V_m \cdot N \cdot A}{V_g} \quad (\text{Ec. 16})$$

donde N el número de Avogadro (6.02214×10^{23} moléculas), V_g es el volumen molar del adsorbato y A es el área ocupada por cada molécula de nitrógeno adsorbida (16.2 \AA^2 en el caso del Nitrógeno).

El volumen total de poros se puede determinar a partir de la cantidad de vapor adsorbido a una presión relativa en torno a la unidad, asumiendo que los poros se llenan

con líquido adsorbido. A partir de la siguiente ecuación se puede determinar el volumen de nitrógeno adsorbido en los poros (V_t):

$$V_t = \frac{p_a \cdot V \cdot V_m}{R \cdot T} \quad (\text{Ec. 17})$$

Siendo V el volumen de nitrógeno adsorbido a una cierta presión relativa, p_a la presión ambiente, T la temperatura ambiente.

La caracterización de las propiedades de textura de las partículas de PPN empleadas como carga se llevó a cabo en un equipo AutoSorb iQ (Quantachrome Instruments, USA) a partir de sus isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K. Las muestras de PPN (~0.15 g) se desgasificaron antes de realizar las medidas para eliminar la humedad de la muestra y cualquier otro gas adsorbido. Una vez desgasificadas, las muestras se vuelven a pesar y se registran los datos en el software del equipo. A partir de la rama de adsorción de las isotermas obtenidas se obtuvo el área de superficie aplicando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), mencionado previamente, en el rango de 0.05 a 0.35 p/p_0 .

Propiedades mecánicas

Al aplicar una determinada fuerza a los materiales compuestos por dos o más fases, ésta se transfiere de la fase continua (matriz polimérica) a la fase discontinua o dispersa (partículas). Las propiedades mecánicas de las membranas de matriz mixta dependen fundamentalmente de las propiedades de la interfaz, la adhesión y la compatibilidad entre ambas fases. Con el objetivo de estudiar los efectos que produce la aplicación de una determinada fuerza sobre las membranas se han analizado curvas características de esfuerzo-deformación para obtener información sobre las propiedades mecánicas.

Se realizaron ensayos de tracción uniaxial a temperatura ambiente empleando el dispositivo MTS Synergie-200 (MTS Systems, Eden Prairie, Minnesota, USA) equipado con una celda de carga de 100 N. Se sometieron probetas rectangulares de 5 mm de ancho y 30 mm de largo a una carga de tracción aplicada a 5 mm/min hasta la rotura.

2.3.3. Caracterización de las propiedades funcionales

Este tipo de técnicas permite determinar el comportamiento de permeación de gases de las membranas. Para ello se emplea el método de “time lag” o tiempo de retardo [51-56]. Este método permite obtener las propiedades de transporte de un determinado gas. Mediante esta técnica se ha podido determinar de manera directa la permeabilidad y selectividad ideal junto con los valores de difusividad y solubilidad de los gases en las membranas.

El sistema de medida, desarrollado por el grupo SMAP (Superficies y materiales porosos) unidad asociada CSIC-UVa, se basa en el método de medida a volumen constante o barométrico. A través de este método se mide la variación de la presión en función del tiempo, permaneciendo constante el volumen de la zona de baja presión.

En la Figura 5 se representa el diagrama de flujo del equipo empleado y sus componentes: 1) botella de gas, 2) mano reductor de botella, 3) válvulas de control de almacenamiento, 4) cilindro de almacenamiento, 5) válvula de control de circuito, 6) válvula de control de alta presión, 7) válvula de control de baja presión. 8) bomba turbocompresora, 9) cilindro de toma de muestras, 10) celda de permeación, 11) válvula y cilindro de seguridad, 12) válvula de conexión, 13) transductor, 14) fuente de alimentación y sistema de recogida de datos.

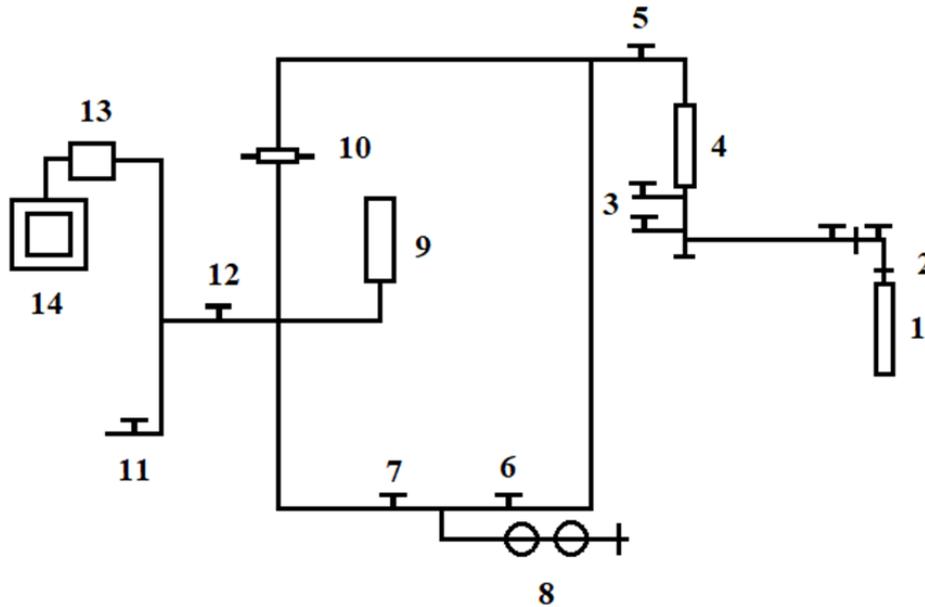


Figura 5. Representación permeador utilizado.

La membrana de espesor L y área A se encuentra situada en una celda que separa las dos partes del sistema, alta (p_a) y baja presión (p_b), la cual se encuentra en condiciones de vacío. Se introduce en la zona de alta presión el gas a estudiar y permeará a través de la membrana debido a la diferencia de concentraciones, alcanzando la zona de baja presión. Así el coeficiente de permeabilidad, P' , se define como el número de moles del gas (N), que atraviesan la membrana por unidad de tiempo (t), área (A) y gradiente de presión en la membrana ($\Delta p/L$):

$$P' = \frac{N}{t \cdot A \cdot (\Delta p/L)} \quad (\text{Ec. 18})$$

Considerando un gas ideal en condiciones estándar de presión y temperatura, el número de moles del gas permeados por unidad de tiempo es:

$$\frac{N}{t} = \frac{V \cdot p_s}{t \cdot R \cdot T_s} \quad (\text{Ec. 19})$$

siendo p_s la presión estándar (1 bar), T_s la temperatura estándar (273.15 K), R la constante de los gases y V el volumen en condiciones estándar de presión y temperatura. La permeabilidad equivalente P viene dada por:

$$P = \frac{P' \cdot R \cdot T_s}{p_s} \quad (\text{Ec. 20})$$

Sustituyendo las ecuaciones 18 y 19 en la ecuación 20 se llega a:

$$P = \frac{V \cdot L}{t \cdot A \cdot (p_a - p_b)} \quad (\text{Ec. 21})$$

La zona de baja presión se encuentra conectada a un cilindro receptor del gas permeado cuyo volumen se denominará volumen muerto o de calibración (elemento 9 de la Figura 5). La presión de la zona de baja presión aumenta en función del tiempo, donde previamente se ha hecho vacío. Se deja evolucionar el sistema durante un cierto periodo de tiempo, el cual es variable dependiendo del gas empelado y el tipo de membrana. Se finaliza el registro de datos hasta que la pendiente de la representación $P=P(t)$ es constante, es decir, en ese momento se considera que el sistema ha alcanzado el estado estacionario [22, 51-53]. A partir de estas medidas se puede obtener el coeficiente de permeabilidad:

$$P = B \frac{C \cdot L}{T \cdot p_a} \quad (\text{Ec. 22})$$

siendo B la pendiente de la curva, L el espesor de la membrana, T la temperatura, p_a la presión de alta y C una constante definida de la siguiente manera:

$$C = \frac{V_c \cdot T_s}{p_s \cdot A} \quad (\text{Ec. 23})$$

donde V_c es el volumen muerto en la parte de baja. Dado que en las ecuaciones 18 y 19 aparece de manera directa, el volumen muerto o de calibración debe ser determinado con exactitud. Por lo tanto:

$$P = \frac{V_d \cdot T_s \cdot L}{p_s \cdot A \cdot T \cdot p_a} \frac{dp(t)}{dt} \quad (\text{Ec. 24})$$

La presión de la zona de baja se mantiene por debajo de 10 mbar y la de alta presión entre 1 y 3 bar para cada uno de los gases empleados en el estudio. Para el desarrollo de esta memoria, se utilizaron gases puros He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂, con diámetros cinéticos 2.6 Å, 3.46 Å, 3.64 Å, 3.8 Å y 3.3 Å respectivamente. La temperatura se mantuvo constante (35 °C) durante el experimento. El coeficiente de permeabilidad se expresa en Barrers:

$$1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ (cm}^3 \text{ (STP) cm) / (cm}^2 \text{ s cm Hg)}$$

Una vez alcanzado el estado estacionario, se puede determinar la permeabilidad (Ec. 24). A partir de la representación de la presión de baja en función del tiempo, extrapolando la curva, se obtiene el punto de corte con el eje de ordenadas (Figura 6) el cual da el “time lag” o tiempo de retardo (θ) [22, 53-55]. El tiempo de retardo θ y la difusividad D están relacionados por la expresión siguiente:

$$\theta = \frac{L^2}{6D} \quad (\text{Ec. 25})$$

A partir de los valores de permeabilidad (P) y difusividad (D) se determina el coeficiente de solubilidad (S):

$$S = \frac{P}{D} \quad (\text{Ec. 26})$$

La selectividad ideal ($\alpha_{A/B}$) para los gases A y B se determina a partir de la relación de los coeficientes de permeabilidad de dichos gases, P_A y P_B :

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (\text{Ec. 27})$$

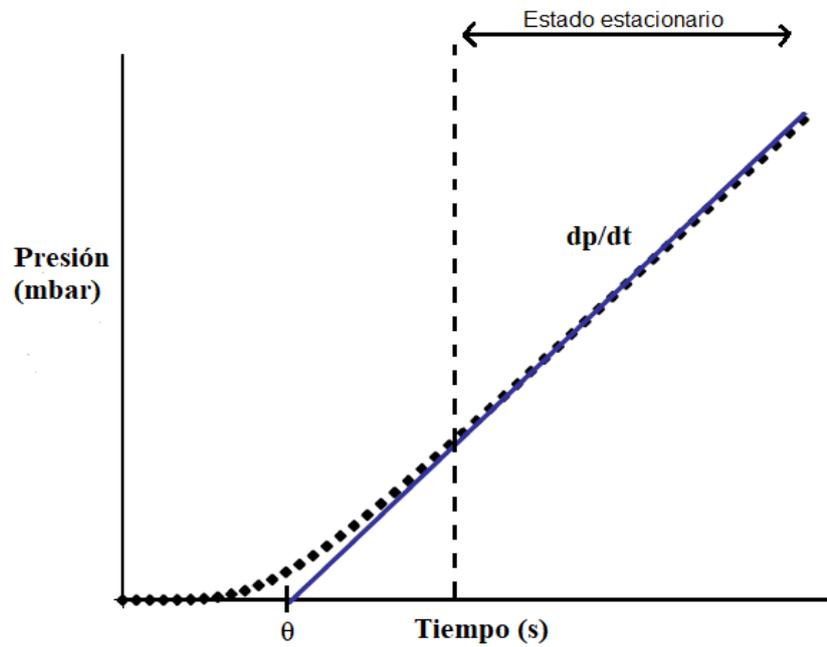


Figura 6. Curva representativa del gas permeado en función del tiempo, técnica "time-lag".

3. Procedimiento experimental

3.1. Materiales

El polímero usado como matriz polimérica fue Matrimid® 5218, el cual fue comprado en Huntsman (Huntsman Advanced Materials, Belgium). Su estructura química se muestra en la Figura 7. El tetrahidrofurano (THF, > 99.9% de pureza), usado como disolvente, se adquirió en Sigma-Aldrich.

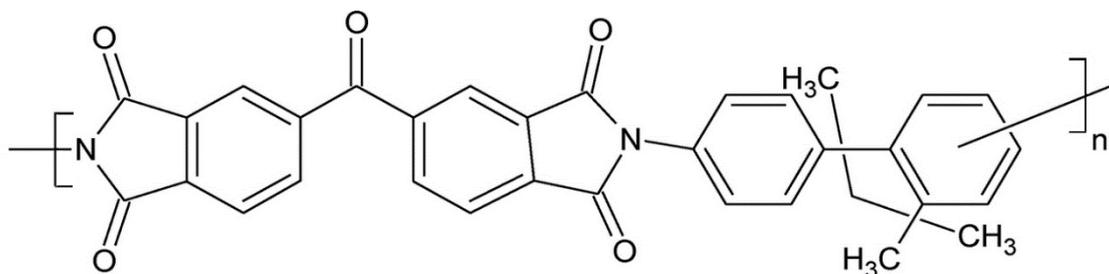


Figura 7. Estructura química Matrimid® 5218.

Las partículas de PPN fueron proporcionadas por el grupo SMAP, UA-CSIC-UVa. La síntesis de este material se ha documentado previamente [35].

El PPN fue sintetizado mediante la reacción de moléculas aromáticas trifuncionales con simetría C₃ (1,3,5-trifenilbenceno (1,3,5-TPB)) con cetonas activadas (trifluoroacetofenona (TFAP)) (Figura 8). La mezcla se agitó a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente se enfrió hasta 0 °C y se añadió TFSA (30 ml) durante 15-20 min. La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente, manteniendo agitación mecánica durante 5 días. El producto resultante, se vertió en una mezcla de agua/etanol (3/1). A continuación, se filtró y se lavó con agua, acetona y cloroformo de manera consecutiva. Los sólidos obtenidos fueron secados a 150 °C durante 12 h en vacío, con un rendimiento del 98%.

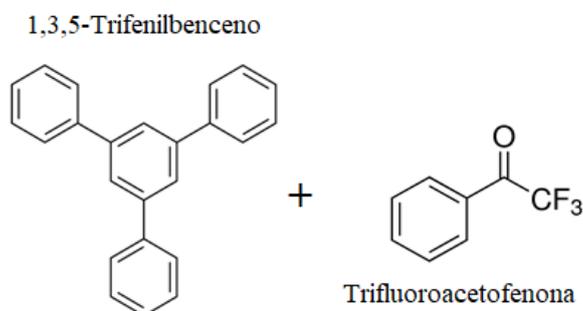


Figura 8. Estructura química 1,3,5-TPB-TFAP en la síntesis de PPN.

3.2. Preparación membranas de matriz mixta Matrimid / PPN

Las membranas fueron preparadas mediante la técnica de *casting* utilizando THF como disolvente. Se disolvieron 500 mg en 10 mL de THF, la solución resultante se filtró utilizando filtros Symta de fibra de vidrio de 3.1 μm . Posteriormente se vertió sobre un anillo de vidrio colocado sobre una placa de vidrio previamente nivelada, manteniendo temperatura ambiente durante toda una noche para eliminar la mayor parte del disolvente. Las membranas obtenidas, fueron sometidas al siguiente tratamiento de secado para eliminar el disolvente restante: 60 °C durante 24 h, de 80 °C durante 2 h y se aumenta hasta 100 °C durante 2 h. Para eliminar el disolvente restante se introduce la membrana en un horno de vacío a 120 °C durante 2 h y posteriormente a 180 °C durante 12 h. Las disoluciones de Matrimid®, utilizado como matriz, fueron preparadas como referencia y para la preparación de las MMM.

Para la preparación de MMMs, la cantidad de refuerzo en la matriz fue del 15% y del 30% en peso (wt%) (Ec. 28). Se preparó una suspensión con la carga al 10% de THF, dejando en agitación durante 24 h, seguido de un proceso de sonicado, con una sonda ultrasónica de 130 W (Vibra Cell 75186), durante 20 minutos con tiempo de exposiciones ultrasónicas de 20 s y 10 s de enfriamiento, para una dispersión eficiente del PPN. La suspensión obtenida fue mezclada con la disolución de Matrimid preparada previamente y se mantuvo en agitación durante al menos 2 h. Se siguió el mismo proceso de secado que para la matriz polimérica.

$$\text{Porcentaje en peso PPN (wt\%)} = \left(\frac{\text{peso PPN}}{\text{peso PPN} + \text{peso polímero}} \right) \times 100 \quad (\text{Ec. 28})$$

El espesor de las membranas se determinó mediante un micrómetro digital en un total de 50 puntos de la zona de área efectiva, obteniendo el valor medio, la desviación estándar y los valores máximo y mínimo de las medidas. Se obtuvieron membranas con espesores en un rango de 60-100 μm . El espesor es una de las características que influye más en la permeabilidad de un gas a través de una de la membrana. En la Figura 9 se pueden apreciar las membranas obtenidas, con una coloración marrón a medida que aumenta la carga de PPN.

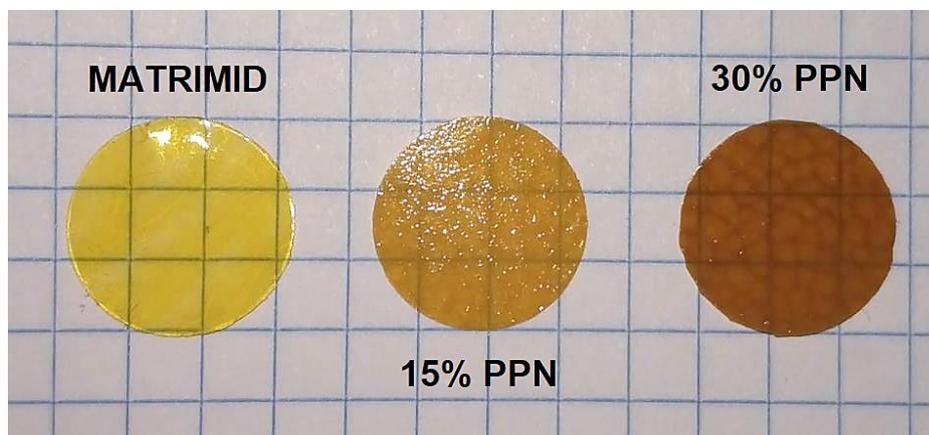


Figura 9. Apariencia física membranas de Matrimid (izquierda), Matrimid+15% PPN (centro) y Matrimid+30% PPN (derecha).

4. Resultados

4.1. Caracterización de PPN

4.1.1. Adsorción - desorción

La Figura 10 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N₂ del PPN. El equipo experimental permite realizar la toma de medidas en dos puertos independientes de manera simultánea (st1 y st2). Las isotermas de adsorción del PPN muestran un comportamiento de adsorción de tipo I (IUPAC), lo que se asocia al carácter microporoso material [50]. Sin embargo, a diferencia del comportamiento típico de los materiales microporosos con isotermas tipo I, la rama de adsorción no alcanzó una meseta cuando la presión relativa p/p_0 toma valores entre 0.25 y 0.8.

La región de menor presión de la isoterma ($p/p_0 = 0.05 - 0.3$) muestra una mayor pendiente, lo cual se corresponde con el recubrimiento de la superficie del sólido con una monocapa de moléculas de N₂ y confirma el carácter microporoso de la estructura (< 2 nm). A una presión relativa de 0.03 tiene lugar una disminución de la pendiente de la isoterma.

La curva de desorción mostró una histéresis elevada hasta bajas presiones relativas. La histéresis de baja presión puede estar asociada con el cambio de volumen del adsorbente, es decir, fenómenos de hinchamiento de poros o con la absorción irreversible de moléculas en poros de aproximadamente el mismo ancho que el de la molécula adsorbente, relacionado con procesos de difusión debido a la morfología microporosa [35, 48-50].

El área de superficie específica BET se calculó en el rango de presión relativa p/p_0 entre 0.05 y 0.35 a partir del análisis de la isoterma de N₂ a 77K mediante la ecuación 16 para ambas muestras de PPN (Tabla 1). Partiendo de la ecuación 17, se determinó el volumen total de poros para un único punto de presión relativa $p/p_0 = 0.98$. Los valores obtenidos de área BET fueron de 319.334 m²/g para la muestra 1 y 325.607 m²/g para la muestra 2.

PPN	S _{BET} (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)
st1	319.334	0.26
st2	325.607	0.25

Tabla 1. Área BET y volumen total de poros para una presión relativa de 0.98 de las muestras de PPN.

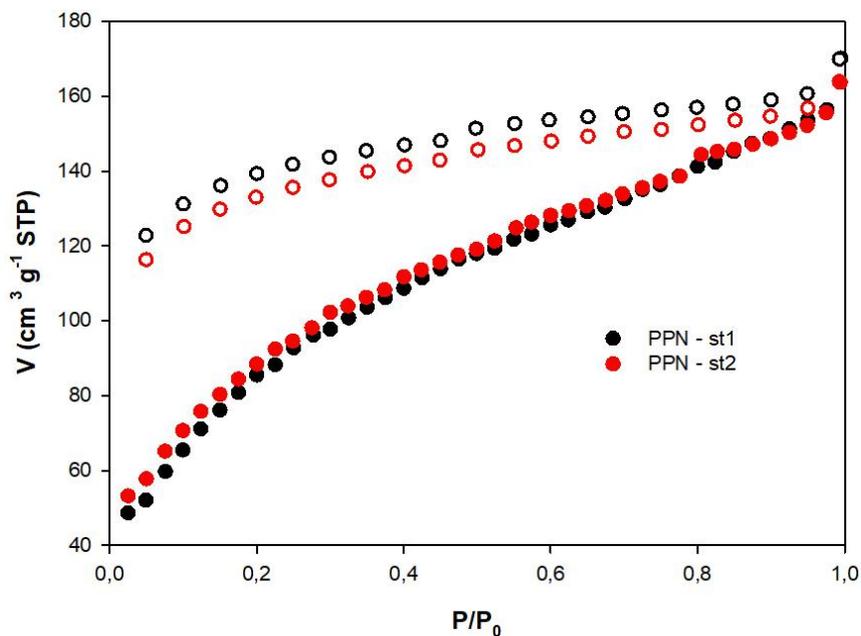


Figura 10. Isothermas de adsorción (círculo relleno) - desorción (círculo vacío) de N_2 para el PPN.

4.1.2. Análisis microscopía electrónica de barrido (SEM)

La imagen SEM de las partículas sintetizadas de PPN se muestra en la Figura 11, permitiendo analizar la morfología de su superficie. Las imágenes muestran una superficie rugosa homogénea. Cabe destacar la ausencia de partículas y conglomerados. Las partículas que se encuentren en la superficie son de tamaño pequeño, probablemente, de unos cientos de nanómetros [35].

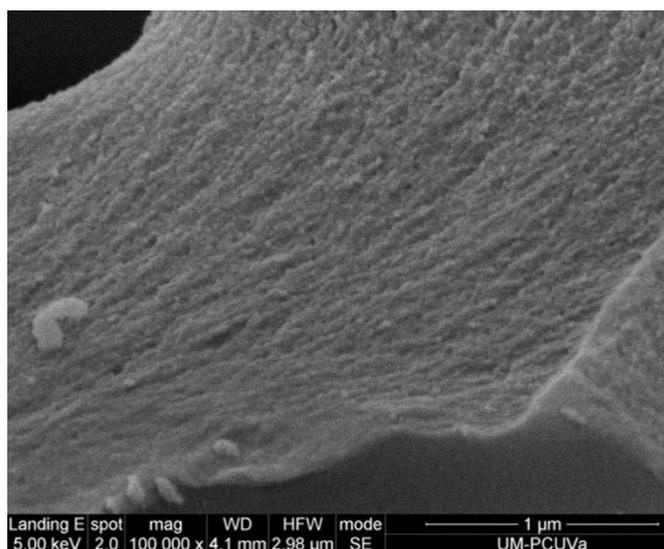


Figura 11. Imagen SEM del PPN (1,3,5-TPB- TFAP).

4.2. Caracterización de las membranas Matrimid/PPN

4.2.1. Análisis microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología estructural y la adhesión entre las dos fases (matriz y carga) se puede observar en la Fig. 12, con imágenes tanto de la superficie como de cortes transversales realizados.

A modo general, se observó una microestructura uniforme y densa en la poliimida, sin deformaciones plásticas. A medida que se adicionaron las partículas de PPN la rugosidad aumentó y se pudo observar su integración y distribución en la matriz. Haciendo una comparación de imágenes de cortes transversales (Fig. 12) se puede apreciar que la acumulación de las partículas en la matriz varía en función de la profundidad de la membrana, lo cual indica una distribución distinta de partículas en la matriz entre las dos caras de la membrana. Esta asimetría entre ambas caras de la membrana es debido a la mayor densidad de las nanopartículas respecto a la disolución polimérica, es decir que puede existir sedimentación de partículas durante el proceso de secado de la membrana. Además, al verter la mezcla sobre el vidrio, durante el proceso de producción de las membranas, una gran cantidad de nanopartículas se depositan sobre el propio vidrio, de ahí la variación en la distribución.

Adicionalmente, para las membranas con 15 y 30% en peso de PPN, la uniformidad disminuye en comparación con la membrana de Matrimid y se observa la presencia de algunos defectos en la morfología, aunque se observa una distribución razonable de la carga. Las zonas oscuras alrededor de las partículas de relleno que no están presentes en la Matrimid pura, podrían ser huecos interfaciales debidos a la adición de PPN. Estos huecos en la interfase pueden haber surgido por la repulsión entre las partículas y el Matrimid. Esta formación de huecos interfaciales conlleva a un aumento en la permeabilidad, lo que genera que la selectividad de ciertos gases disminuya debido a que estas zonas no son selectivas [57-59].

Las membranas de Matrimid/PPN presentan una estructura superficial con cierto carácter heterogéneo. Es importante la distribución regular de las nanopartículas en la matriz polimérica, debido a que la permeabilidad y selectividad de los gases a separar, está condicionada por la interfase entre la partícula y el polímero. La distribución de las partículas de PPN en la matriz, tanto para la del 15% como para la del 30% en peso, indica una buena interacción interfacial polímero/partícula y la adecuada integración de las partículas en la matriz. Las cavidades visibles de tamaño micrométrico en las imágenes de SEM podrían deberse al modo de fractura dúctil de las membranas durante la criofractura criogénica.

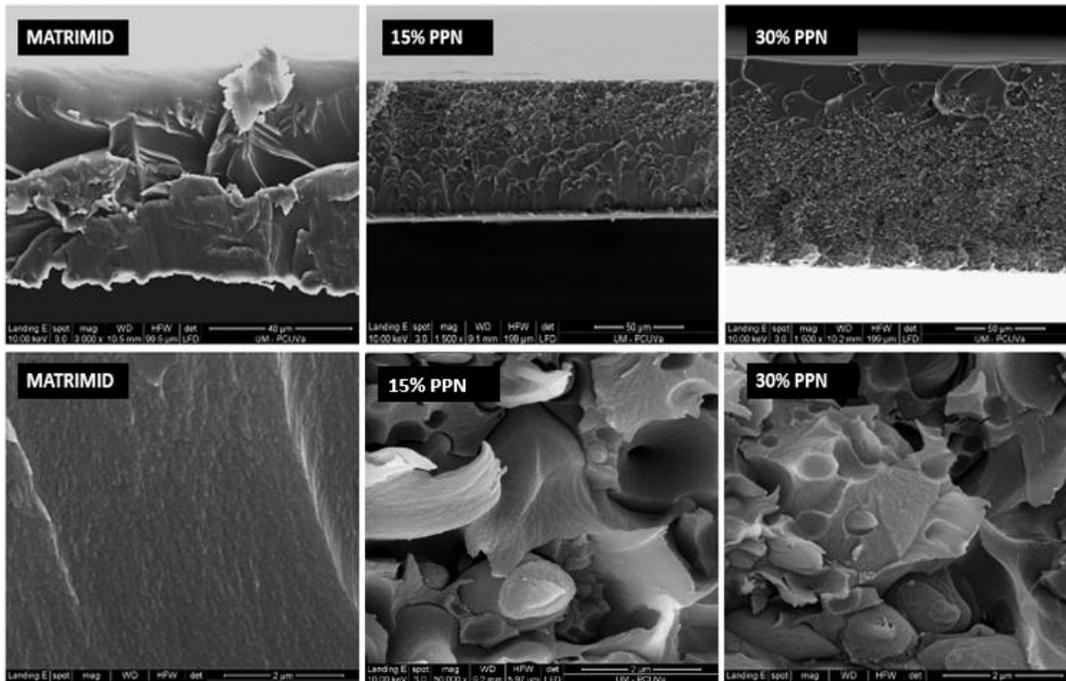


Figura 12. Imágenes SEM de cortes transversales (arriba) y la superficie (abajo) de las membranas de Matrimid, Matrimid/15% PPN y Matrimid/30% PPN.

4.2.2. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X se empleó para obtener información sobre los cambios estructurales y la distancia interplanar en la matriz polimérica y las MMMs, lo cual tiene efecto en las propiedades de transporte de gas. En la Fig. 13 se muestran los resultados obtenidos, en donde se puede observar que la membrana compuesta por Matrimid presenta un pico ancho en el rango 2θ de 11° - 28° demostrando su naturaleza amorfa [60, 61]. No se apreciaron grandes diferencias en los patrones de rayos X de las MMM y la matriz polimérica, ya que puede observarse la presencia de un pico ancho.

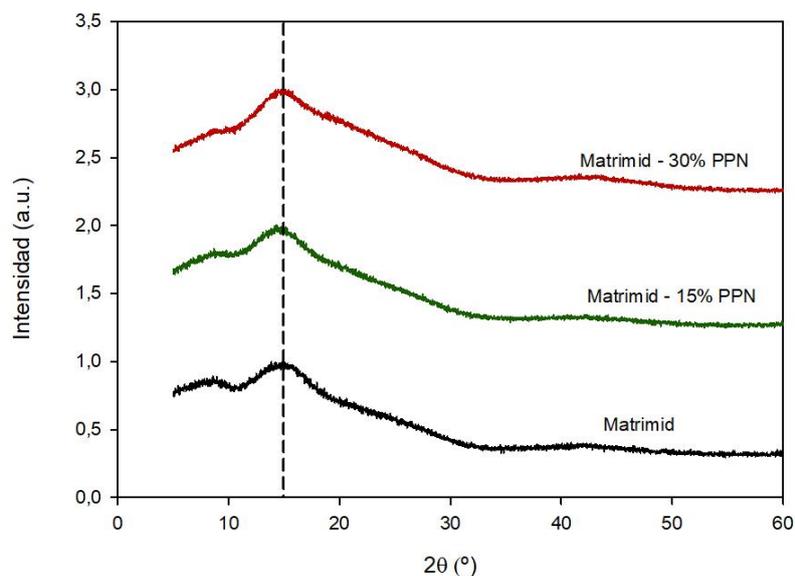


Figura 13. Patrones de difracción de las membranas de Matrimid y Matrimid/PPN.

El máximo de estos picos anchos corresponde a la distancia interplanar (d) más probable en el empaquetamiento de las cadenas. Esta distancia se calculó con la ley de Bragg, utilizando el valor de intensidad máximo, mediante la ecuación 10 (Tabla 2).

Membranas	2θ ($^\circ$)	d (\AA)
Matrimid	14.7	5.92
Matrimid / 15% PPN	14.6	5.96
Matrimid / 30% PPN	14.7	5.92

Tabla 2. Ángulo de difracción y distancia interplanar membranas de Matrimid y Matrimid/PPN.

4.2.3. Análisis FT-IR

La estructura química de las MMM fueron caracterizadas mediante FT-IR. En la Fig. 14 se muestran los espectros de la membrana formada por la matriz y las MMM.

El espectro de la matriz muestra las bandas características de absorción de los grupos amida en 1778 cm^{-1} (estiramiento asimétrico enlace C=O), 1716 cm^{-1} (estiramiento simétrico enlace C=O), 1365 cm^{-1} (estiramiento enlace C-N) y 1725 cm^{-1} (deformación del anillo imida) que caracterizan la matriz de poliimida. Se aprecia de igual modo una banda de menor intensidad en 1674 cm^{-1} atribuida a las vibraciones de estiramiento del grupo cetona C=O. Las bandas fuertes en 1365 cm^{-1} y 1091 cm^{-1} se atribuyen a los modos de estiramiento axial y transversal del grupo C-N-C respectivamente. La banda situada en 712 cm^{-1} se atribuye a la vibración de flexión fuera del plano de dicho grupo. La banda en torno a 2958 cm^{-1} se asocia al modo de estiramiento del enlace simple C-H grupo metilo. Las bandas en 1510 cm^{-1} y 1478 cm^{-1} se asignan al estiramiento aromático del grupo fenilo y las bandas en torno a 1294 cm^{-1} y 1248 cm^{-1} se asocian a las vibraciones de flexión y estiramiento de C-N-C del anillo imida [62-67]. El espectro FTIR para la muestra de PPN muestra las bandas características a una distancia de 1145 y 1240 cm^{-1} debido al estiramiento del enlace simple C-F [35].

En los espectros de las MMM, se puede observar que se conservan todas las bandas de imida características. Las bandas en la región de $1500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ aparecen en los espectros de todas las membranas, aunque también se apreciaron ligeros cambios en la intensidad y ciertos desplazamientos, debidos a las interacciones entre el polímero y las partículas de PPN. Por ejemplo, la banda en torno a 1091 cm^{-1} para la matriz, se desplazó a 1093 cm^{-1} para las membranas cargadas, tanto al 15% en peso como al 30% en peso. Otro ejemplo lo encontramos en la banda en torno a 1364 cm^{-1} para la matriz, la cual se desplazó a 1367 cm^{-1} en las MMM. La banda en torno a 824 cm^{-1} (estiramiento del enlace simple C-H) en el espectro de la matriz, se desplazó a 821 cm^{-1} para la membrana cargada al 15% y a 819 cm^{-1} para la membrana cargada al 30% en peso. Además, en las MMM, se observó (en torno a 1150 cm^{-1}) una variación en la anchura de las bandas respecto a lo observado en el espectro de la matriz polimérica, lo cual se asocia

a la presencia de PPN en las membranas. Algunas bandas asociadas al PPN no pudieron ser asignadas debido a la superposición con las bandas de poliimida.

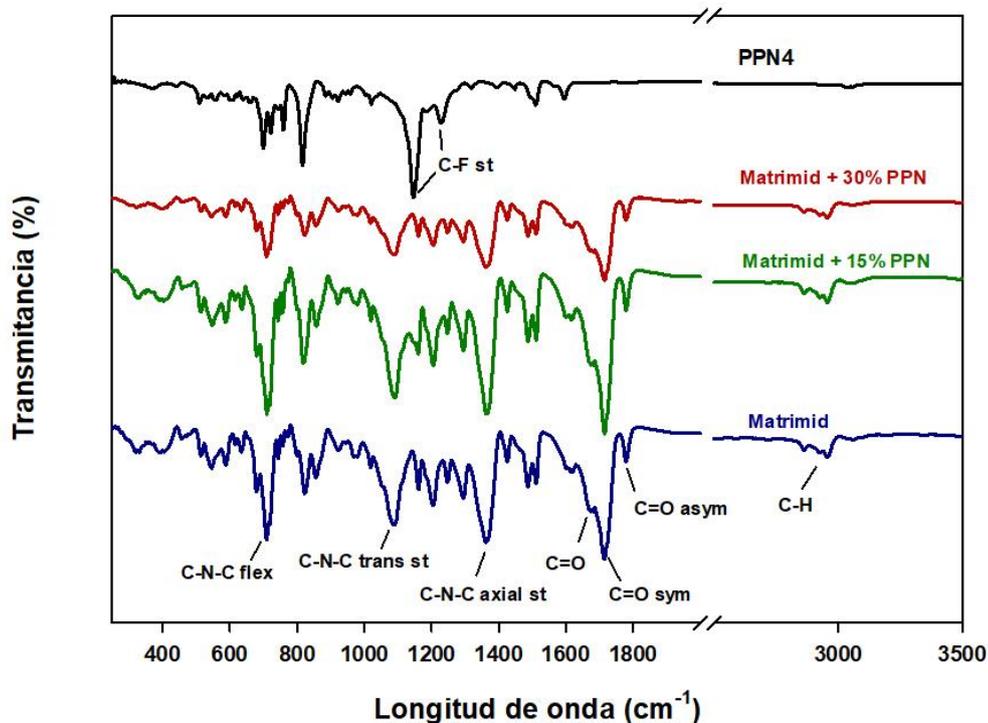


Figura 14. Espectro infrarrojo de las membranas de Matrimid y Matrimid/PPN.

4.2.4. Análisis termo-gravimétrico (TGA)

Se analizó la estabilidad térmica de las membranas mediante análisis termo-gravimétrico (TGA). La Fig. 15 muestra las curvas de pérdida de peso junto con sus primeras derivadas. Todas las curvas muestran una pérdida de peso inicial poco significativa ($\sim 3\%$) en el proceso de calentamiento hasta los $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta pérdida puede atribuirse a la evaporación de la humedad adsorbida por la superficie y los restos del disolvente atrapado en los poros [66, 68-70]. Hasta $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ las muestras presentan buena estabilidad térmica.

Se observó además la temperatura de descomposición (T_d) en torno a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, tanto para la poliimida como para el PPN presente, seguida de un proceso de degradación, hasta aproximadamente $670\text{ }^{\circ}\text{C}$. El inicio del proceso de degradación para Matrimid fue ligeramente menor ($490\text{ }^{\circ}\text{C}$) tanto para la membrana cargada al 15% ($495\text{ }^{\circ}\text{C}$) como para la del 30% ($497\text{ }^{\circ}\text{C}$). De igual forma, la membrana de Matrimid pura presentó una mayor pérdida de peso en el proceso de degradación ($\sim 61\%$) en comparación con las MMMs. La membrana cargada al 30%, mostró menor pérdida de peso en el proceso de degradación ($\sim 56\%$) que la del 15% wt ($\sim 59\%$). A pesar de que no se han apreciado diferencias muy significativas, se ha podido comprobar que el PPN brinda mayor estabilidad térmica a las membranas, lo cual permite obtener membranas de matriz mixta con mejor estabilidad térmica que la membrana formada únicamente por Matrimid. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 3.

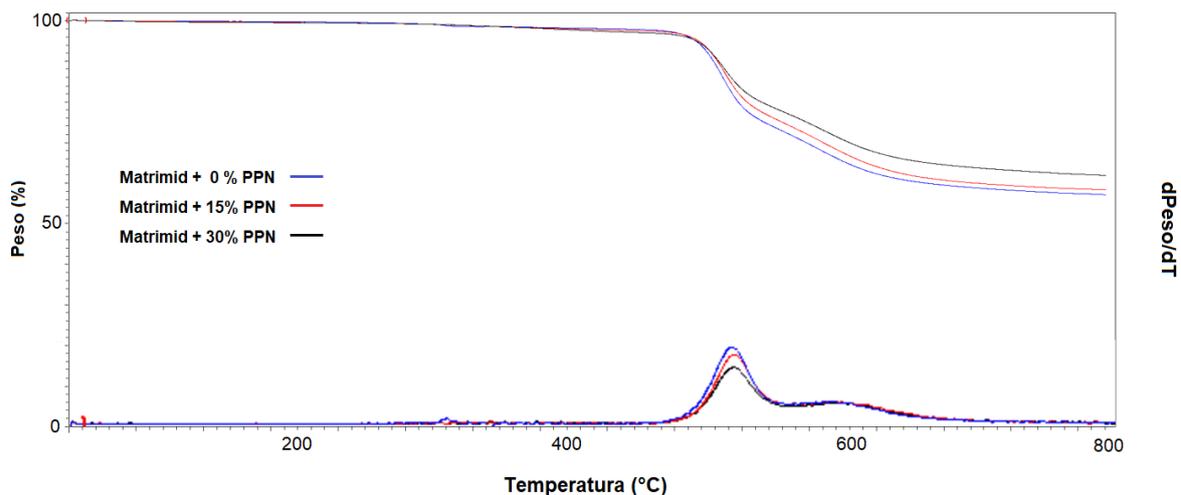


Figura 15. Curvas de termogravimetría de las membranas de Matrimid y Matrimid/PPN.

4.2.5. Análisis calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las temperaturas de transición vítrea (T_g) de las membranas se determinaron mediante análisis DSC. La Fig. 16 muestra las curvas DSC de las membranas de Matrimid y de las MMM. La matriz polimérica muestra una temperatura de transición vítrea de 300 °C. La T_g de la membrana cargada al 30%, presenta un ligero aumento, 308 °C. En el caso de la membrana con un 15% en peso de PPN no se pudo obtener el valor de la temperatura de transición vítrea debido a un problema con el equipo, lo cual resulta en un error en la curva de análisis de dicha membrana (Fig. 16). Por lo general, el aumento de la temperatura de transición vítrea es un buen indicativo de la adecuada interacción y compatibilidad entre las partículas y matriz polimérica [71-73].

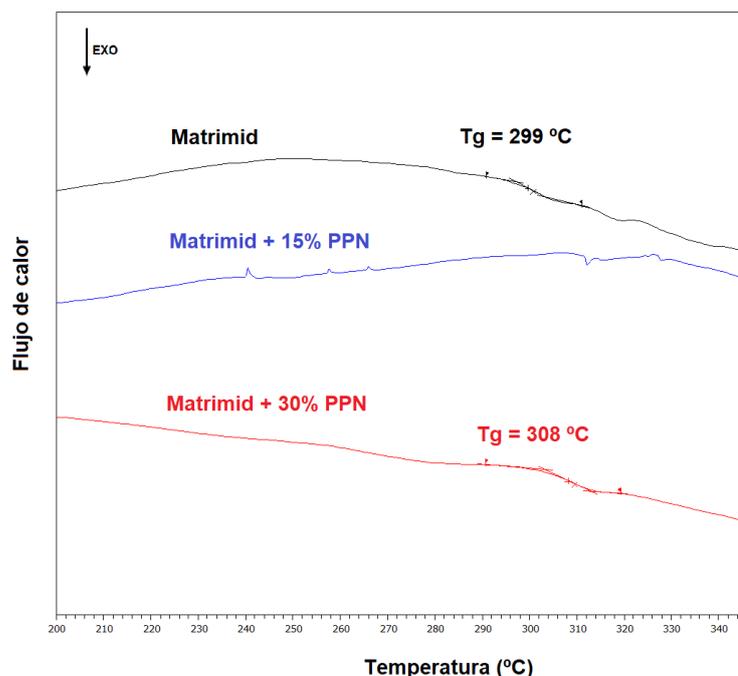


Figura 16. Curvas calorimetría diferencial de barrido de las membranas de Matrimid y Matrimid/PPN.

Debido a la compatibilidad y adhesión entre las dos fases (Matrimid/PPN) se reduce la flexibilidad y movilidad de las cadenas, uniéndose las partículas a la matriz poliméricas. Esto se ve reflejado con el aumento de la T_g de las membranas cargadas con PPN en comparación con la membrana de Matrimid pura [71, 74-77]. En la Tabla 3 se recogen las propiedades térmicas de cada membrana junto con los valores de la densidad de las membranas.

Membranas	Densidad (g/cm ³)	T_g (°C)	T_d (°C)
Matrimid	1.25 ± 0.02	300	490
Matrimid / 15% PPN	1.22 ± 0.01	-	495
Matrimid / 30% PPN	1.23 ± 0.01	308	497

Tabla 3. Densidad y propiedades térmicas membranas Matrimid y Matrimid/PPN.

4.2.6. Propiedades mecánicas

Se evaluaron las propiedades mecánicas de las membranas de matriz mixta. Las curvas esfuerzo-deformación se realizaron para un total de ocho muestras por membrana. Se recogen los valores medios y la desviación estándar del módulo de Young, fuerza de tensión y deformación a la rotura en la Tabla 4. Los valores correspondientes a Matrimid® 5218 se han recogido de trabajos y estudios previos realizados en condiciones similares [64, 78-82].

Los valores obtenidos del módulo de Young fueron de 1.53 GPa y 1.44 GPa para las membranas cargadas con 15 y 30% de PPN respectivamente y resultaron ligeramente menores que la matriz polimérica (1.88 GPa). El módulo de Young de las membranas disminuye con la incorporación de PPN. Por su parte, la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura disminuyen al incorporar el PPN debido a que su presencia brinda menor flexibilidad a la membrana, volviéndolas más rígidas. La adición de partículas a la matriz limita la movilidad de las cadenas del polímero, evitando la formación de grandes extensiones de cadenas poliméricas y aumentando la rigidez de las membranas de matriz mixta [83-87]. A pesar de esto, todas las membranas presentan unas propiedades mecánicas lo suficientemente buenas como para ser empleadas en la separación de gases.

Se obtuvo un mayor módulo de Young para la membrana cargada al 15% que para la cargada al 30%, lo que indica que una mayor agregación de partículas de PPN disminuye la interacción y el contacto entre la matriz y el refuerzo.

Membranas	Módulo Young (GPa)	Fuerza de tensión (MPa)	Deformación a la rotura (%)
Matrimid	1.88 ± 0.55	99 ± 15	25.00 ± 3.00
Matrimid / 15% PPN	1.53 ± 0.09	42 ± 9	3.55 ± 0.62
Matrimid / 30% PPN	1.44 ± 0.04	41 ± 4	3.78 ± 0.51

Tabla 4. Propiedades mecánicas membranas de Matrimid y Matrimid/PPN.

4.2.7. Propiedades de transporte de gases

Las propiedades de transporte de las membranas se determinaron para los siguientes gases: He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂ a una presión de 3 bar y a una temperatura de 35°C. Los valores de permeabilidad y los coeficientes de difusividad y solubilidad se determinaron de acuerdo con el modelo difusión-solución. La selectividad ideal se obtuvo para pares de gases como CO₂/CH₄, O₂/N₂, CO₂/N₂ y He/CH₄. Para asegurar que las membranas no tienen “pinholes”, se midió He a 1, 2 y 3 bar para cada membrana preparada. Estos poros o microporos en la estructura (“pinholes”) pueden formarse durante el proceso de secado y suponen defectos funcionales en las membranas. Una variación considerable de la permeabilidad de He con los distintos valores de la presión, confirma la presencia de “pinholes” por lo que no podría ser empleada para la separación de gases.

En la Tabla 5 se muestran los valores obtenidos de permeabilidad (P), difusividad (D) y solubilidad (S) para diferentes gases. Se observó un visible incremento en la permeabilidad de todos los gases en las MMMs respecto a la membrana de Matrimid® pura, con un incremento algo más elevado para el CO₂. Las permeabilidades más elevadas corresponden a la membrana con 30% en peso de carga. Los gases más difusivos a través de la membrana son el O₂ y el He, mientras que el menos difusivo es el CH₄. El CO₂ es el gas más soluble y el O₂ y el N₂ presentan valores similares de solubilidad. Además, la selectividad para los pares de gases estudiados se mantuvo constante o disminuyó ligeramente al aumentar la carga de PPN. Una de las características importantes de las MMMs es que, al incrementar las permeabilidades de los gases, la selectividad se mantiene. En la Tabla 6 se muestra la selectividad ideal para las parejas de gases O₂/N₂, He/CH₄, CO₂/N₂ y CO₂/CH₄.

Membrana	Gas	Permeabilidad	Difusividad	Solubilidad
Matrimid	He	17	58	0,23
	N ₂	0,21	0,27	0,56
	O ₂	1,3	1,5	0,68
	CH ₄	0,47	0,051	7,1
	CO ₂	5,7	0,37	12
Matrimid + 15% PPN	He	28	123	0,17
	N ₂	0,56	1,1	0,37
	O ₂	2,6	5,4	0,37
	CH ₄	0,51	0,22	1,7
	CO ₂	12	1,4	6,6
Matrimid + 30% PPN	He	32	1629	0,015
	N ₂	0,77	1,2	0,49
	O ₂	3,6	5,1	0,53
	CH ₄	0,64	0,32	1,5
	CO ₂	16	1,7	7,3

Tabla 5. Coeficientes de permeabilidad (Barrer), solubilidad ((cm³(STP)/cm³cmHg)×10³) y difusividad (cm²/s) × 10⁸ de las membranas estudiadas.

Membrana	$\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$	$\alpha(\text{He}/\text{CH}_4)$
Matrimid	6.5	28	12	37
Matrimid + 15% PPN	4.6	22	24	56
Matrimid + 30% PPN	4.6	21	25	50

Tabla 6. Selectividades ideales de diferentes parejas de gases para las membranas estudiadas.

La difusividad a través de las membranas de matriz mixta aumenta en comparación con la membrana de Matrimid®. La adición de cargas porosas en matrices poliméricas da lugar a un aumento en la difusión del gas a través de los poros como consecuencia del aumento de fracción de volumen libre de las membranas [70, 80, 85]. Además, durante la fabricación de las membranas tienden a formarse defectos interfaciales, generados por la pobre interacción polímero-partícula que puede afectar directamente al rendimiento de la membrana. Sin embargo, de acuerdo a los resultados obtenidos de permeabilidad y selectividad, así como las imágenes de SEM, se obtuvieron membranas sin excesivos defectos. Por otra parte, la solubilidad disminuyó con la adición de partículas PPN en la matriz polimérica.

El efecto de la carga en la matriz no se limita exclusivamente al aumento del volumen libre y su contribución a la difusividad. El comportamiento de las membranas se puede estudiar considerando la contribución del coeficiente de difusión y solubilidad a la permeabilidad. En la membrana cargada con 15% PPN, la difusividad varía en una mayor proporción que la solubilidad respecto a la membrana de Matrimid® pura, lo que indica que el aumento de la permeabilidad al gas se debió principalmente a un aumento en las vías de difusión a través de las membranas. En las membranas cargadas con 30% de PPN, la difusividad también mostró una mayor variación en comparación con la solubilidad.

La selectividad para los pares de gases O_2/N_2 y CO_2/N_2 decreció ligeramente con la adición de las partículas. Para todas las MMMs, la selectividad de O_2/N_2 disminuyó un 29% en comparación con la membrana de Matrimid pura, mientras que la selectividad de CO_2/N_2 disminuyó un 21% para la membrana al 15% de PPN y un 25% para la membrana cargada al 30%.

Para la pareja de gases CO_2/CH_4 , la selectividad aumentó alrededor de un 100% en las membranas de matriz mixta. Además, se incrementó un 51% la selectividad de He/CH_4 de la membrana con un 15% de PPN y un 35% para la membrana con un 30% de carga.

Se han obtenido valores similares de selectividad para las membranas de matriz mixta, aunque cabe destacar la diferencia de selectividad de la pareja de gases He/CH_4 con valores de 56 Barrers (Matrimid + 15% PPN) y 50 Barrers (Matrimid + 15% PPN).

Para lograr una separación eficiente de una cierta mezcla de gases, las membranas deben tener una elevada selectividad del gas a separar con respecto al resto. Esto puede ser estudiado mediante los diagramas permeabilidad-selectividad y, los ya mencionados, límites de Robeson. Por lo tanto, el objetivo principal se centra en superar dichos límites,

establecidos mediante la agrupación y asociación de las propiedades permoselectivas de los polímeros conocidos hasta la fecha.

En la Fig. 17 (A) se muestra el gráfico permeabilidad-selectividad junto con los límites de Robeson para los gases O_2/N_2 . Se observó el incremento de la permeabilidad de O_2 con la adición de PPN, con valores del 100% y 180 % para las membranas cargadas con 15 y 30% PPN respectivamente. Al añadir carga de PPN, la selectividad del par de gases O_2/N_2 se vio afectada, disminuyendo respecto la membrana de Matrimid pura. Estos resultados indican que las MMMs tienen peores propiedades permoselectivas para O_2/N_2 , por lo que son menos eficientes para la separación de esta pareja de gases que la membrana de Matrimid pura.

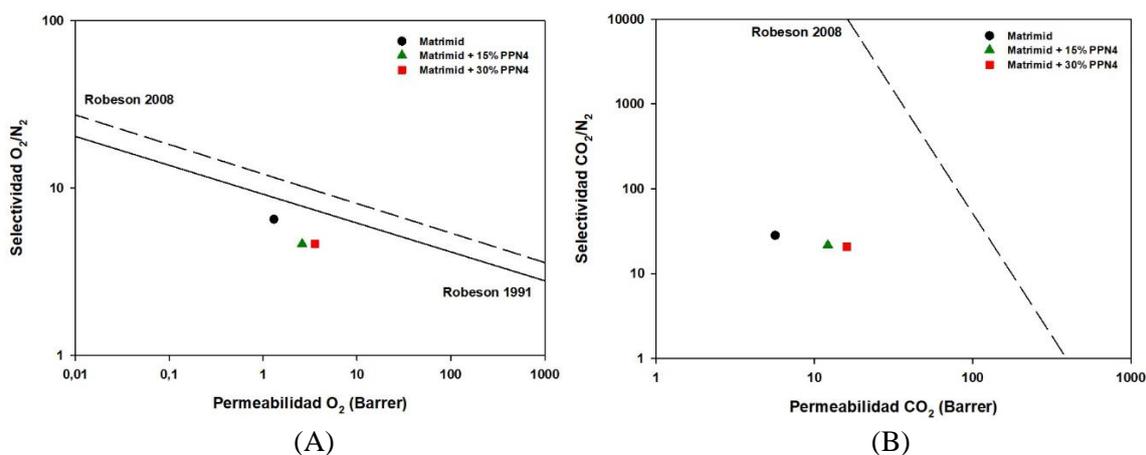


Figura 17. Selectividad-permeabilidad para el par de gases O_2/N_2 (A) y CO_2/N_2 (B) de las membranas estudiadas.

Las permeabilidades de CO_2 de las MMMs respecto a la matriz polimérica, presentaron un incremento del 111% y del 180% para el 15% y 30% respectivamente. Este aumento destacable de la permeabilidad no ha implicado una disminución importante de la selectividad de la pareja de gases CO_2/N_2 . Se logra incrementar alguno de los dos factores sin una disminución clara del otro, lo cual implica una mejora en las propiedades de transporte global de la membrana. En la Fig. 17 (B) se puede observar claramente el notable aumento de la permeabilidad con una ligera disminución de la selectividad ideal CO_2/N_2 dando lugar a una mayor eficiencia en la separación de esta pareja de gases para las MMMs. Este aumento resulta más notable para la membrana cargada al 30%.

Como se mencionó previamente, la permeabilidad del CO_2 proporcionó el incremento más notable en las MMMs. Además del aumento de la permeabilidad de CO_2 , se observó un aumento de la selectividad ideal del par de gases CO_2/CH_4 (Fig. 18 (A)). De acuerdo a los gráficos permeabilidad-selectividad, se aprecia una mejora importante en la eficiencia para la separación de esta pareja de gases con la adición de PPN sobre la matriz.

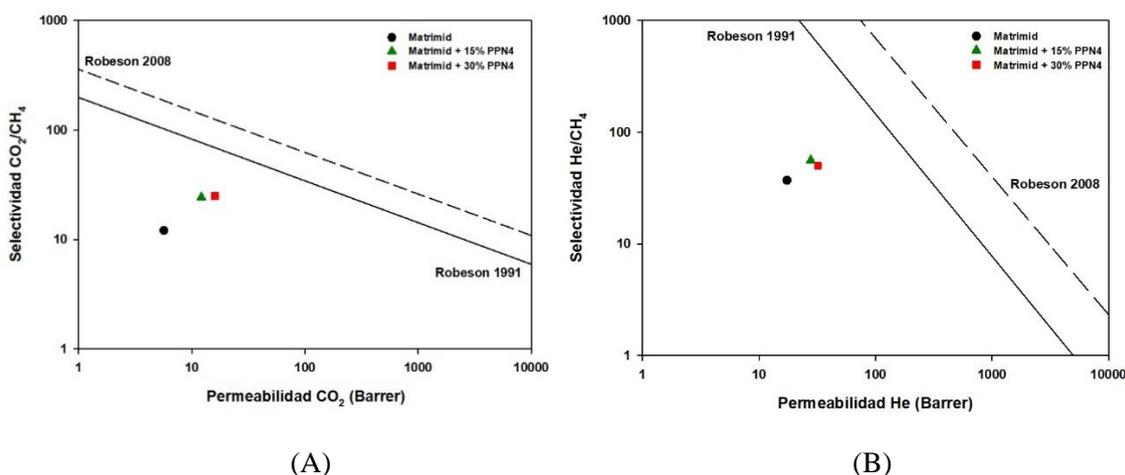


Figura 18. Selectividad-permeabilidad para el par de gases CO₂/CH₄ (A) y He/CH₄ (B) de las membranas estudiadas.

En cuanto a las permeabilidades del He, se obtuvo un incremento de un 65% y un 88% para membranas cargadas al 15% y al 30% de PPN respecto a la matriz polimérica. En la Figura 18 (B) se muestra el diagrama de los límites de Robeson que representa las propiedades permoselectivas de la pareja de gases He/CH₄. En este caso, se ha podido observar de igual modo, un incremento en las permeabilidades sin afectar la selectividad. Por lo tanto, es notable la mejoría en la eficiencia para la separación de esta pareja de gases al emplear membranas cargadas con PPN.

Con estos resultados, se ha podido obtener atractivas propiedades permoselectivas con la adición de PPN sobre la matriz polimérica, así como una notable eficiencia de separación de gases en los que intervienen CO₂ y CH₄.

No se conoce la permeabilidad del PPN empleado como carga por la dificultad que supone su medida. Sin embargo, la diferencia de permeabilidad entre el relleno y la matriz parece ser un factor clave que da lugar a la variación de rendimiento en las membranas de matriz mixta en comparación a la membrana de Matrimid® pura. El aumento de la permeabilidad para todos los gases en las membranas de matriz mixta indica que la permeabilidad del PPN es mayor que la de la matriz. El aumento de la selectividad de las parejas de gases He/CH₄ y CO₂/CH₄ indica una mayor selectividad del PPN y una permeabilidad superior a la de Matrimid.

5. Conclusiones

Se prepararon membranas de matriz mixta empleando redes de polímeros porosos utilizados para cargar a la matriz polimérica, Matrimid®, la cual es una poliimida comercial ampliamente utilizada. Las cargas empleadas fueron del 15% y 30% en peso de PPN (1,3,5-TPB-TFAP), una red altamente microporosa (56 % microporosidad) con excelente adsorción de CO₂ (1.72 mmol/g a 0 °C y 1 bar)

Se observó mediante microscopía electrónica de barrido, una buena distribución de las partículas sobre la matriz polimérica, lo que indica una adecuada compatibilidad entre los dos materiales. Las propiedades mecánicas de las membranas de matriz mixta disminuyeron en comparación con la membrana de Matrimid® pura, aunque son suficientemente buenas para estudiar su rendimiento en la separación de gases. Se obtuvo un mayor módulo de Young y resistencia a la tracción para la membrana cargada al 15% que para la membrana con un 30% de PPN, lo que podría indicar aglomeración de las partículas, que no pudo ser vista en las imágenes SEM. Una mayor agregación de partículas de PPN disminuye la interacción y el contacto entre la matriz y el refuerzo.

Los análisis termogravimétricos realizados, mostraron una temperatura de descomposición de las membranas ligeramente inferior a 500 °C y una temperatura de transición vítrea en torno a 300 °C, incrementándose a medida que aumenta la carga. Esto indica la reducción de la flexibilidad y movilidad de las cadenas, uniéndose las partículas a la matriz polimérica, presentando una buena compatibilidad polímero-partícula.

Las propiedades de transporte de las MMM mostraron un aumento significativo en la permeabilidad en comparación con las membranas de poliimida pura, siendo mayor para la membrana cargada al 30% de PPN y sin afectar la selectividad. Estos resultados se comprobaron representándolos en diagramas permeabilidad-selectividad junto los límites de Robeson. La selectividad de la pareja de gases O₂/N₂ disminuyó para las membranas cargadas en comparación con la membrana de Matrimid pura. Esto muestra una reducción de las propiedades permoselectivas de las membranas cargadas para este par de gases. Por su parte, la selectividad para el par de gases CO₂/N₂, fue similar al de la poliimida.

Se ha observado un aumento significativo de la permeabilidad de CO₂. Para las parejas de gases He/CH₄ y CO₂/CH₄, no solo aumenta la permeabilidad de He y CO₂ de las membranas cargadas, sino que aumenta de manera notable la selectividad de ambas parejas. Esto ha significado un aumento destacable de las propiedades permoselectivas de las membranas con la adición de PPN sobre la poliimida, lo cual indica una mejora de la eficiencia y el rendimiento en la separación de estas parejas de gases. En este caso, las diferencias entre las membranas con distinta carga de PPN no son significativas.

Se puede concluir además que el material utilizado como relleno (1,3,5-TPB-TFAP) tiene buena compatibilidad con la poliimida Matrimid® y elevada permeabilidad de gases. Sería un buen candidato para su uso en la separación de diferentes parejas de gases, siendo de especial interés por los resultados obtenidos para la separación de CO₂ sobre N₂ y CH₄. La elección de un material como el Matrimid®, con buenas propiedades selectivas, junto con el uso de PPN, proporciona membranas de matriz mixta con una excelentes permeabilidades, ajustándose positivamente al límite superior de Robeson y de este modo pueden ser usadas en la separación de gases.

6. Referencias

1. Tena A., Fernández L., Sánchez M., Palacio L., Lozano A.E., Hernández A., Prádanos P., "Mixed matrix membranes of 6FDA-6FpDA with surface functionalized γ -alumina particles. An analysis of the improvement of permselectivity for several gas pairs", *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 2227-2235.
2. Speight J., "The Chemistry and Technology of Petroleum", Chemical Industries, EE.UU. (2014).
3. Zhang Y, Sunarso J, Liu S, Wang R, "Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review", *International Journal Greenhouse Gas Control*, 12 (2013) 84-107.
4. Van Loo S., Koppjean J., "The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing", Earthscan, London (2008).
5. Puri P, "Gas separation membranes current status", *Chim. Ind.* 78 (1996) 815-821.
6. Iarikov D., Oyama S., "Review of Separation CO₂/CH₄ Membranes", *Memb. Sci. Tech.* 14 (2011) 91-115.
7. Anson M., Marchese J., Garis N., Ochoa C., "ABS copolymer-activated carbon mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation" *J. Membr. Sci.*, 243 (2004) 19-28.
8. Soto C., Lugo C. A., Rodríguez S., Palacio L., Lozano Á. E., Prádanos P., Hernandez, A., "Enhancement of CO₂/CH₄ permselectivity via thermal rearrangement of mixed matrix membranes made from an *o*-hydroxy polyamide with an optimal load of a porous polymer network", *Separation and Purification Technology*, 247 (2020) 116895.
9. Robeson L.M., "Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes", *J. Membr. Sci.*, 62, 2 (1991) 165-185.
10. Robeson L. M., "The upper bound revisited", *J. Membr. Sci.*, 320, Issues 1-2 (2008) 390-400.
11. Hwang S. T., Kammermeyer K., "Membranes in separations", Wiley Interscience (1975).
12. Rao M. B., Sircar S., "Nanoporous carbon membranes for separation of gas mixtures by selective surface flow", *J. Membr. Sci.*, 85 (1993) 253-264.
13. M. Knudsen M., *Annual Physics* 28 (1908) 75.
14. Nakagawa T., Osada Y., "In membrane science and technology", Ed. Marcel Dekker, New York (1992) 239-287.
15. Matson S. L., López J., Quin J. A., "Separation of gases with synthetic Membranes", *Chemical Engineering Science*, 38 (1983) 503-524.
16. Zolandz R. R., Fleming G. K., "Gas permeation", Ed. Sircar, Van Nostrand Reinhold, New York (1992) 17-101.

17. Wijmans J. G., Baker R. W., "The solution-diffusion model: a review", *J. Membr. Sci.*, 107 (1995) 1-21.
18. Ghosal K., Freeman B. "Gas Separation Using Polymer Membranes: An Overview.", *Polymers for Advanced Technology* 5 (1994) 673-697.
19. Mulder M., "Basic principles of membrane technology", *Kluwer Academic Publications* (1991).
20. Pandey P., Chauhan R.S., "Membranes for gas separation", *Progress Polymer Science*, 26 (2001) 853-893.
21. George S. C., Thomas S., "Transport phenomena through polymeric systems", *Progress Polymer Science*, 26 (2001) 985-1017.
22. R. Recio R., "Preparación y caracterización de diferentes tipos de materiales para separación de gases. Estudio de los factores que influyen en las propiedades de permeación", *Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid* (2007).
23. Ilicak I., Safak Boroglu M., Durmus A., Boz I., "Influence of ZIF-95 on structure and gas separation properties of polyimide-based mixed matrix membranes", *Journal of Natural Gas Science and Engineering* (2021) 103941.
24. Yu S., Li S., Liu Y., Cui S., Shen X., "High-performance microporous polymer membranes prepared by interfacial polymerization for gas separation", *J. Memb. Sci.*, 573 (2019), 425-438.
25. Ismail A., Khulbe K., Matsuura T., "Gas Separation Membranes", *Ed. Springer, Switzerland* (2015).
26. Ang E.Y.M., Toh W., Yeo J., Lin R., Liu Z., Geethalakshmi K.R., "A review on low dimensional carbon desalination and gas separation membrane designs", *J. Memb. Sci.*, 598 (2020) 117785.
27. García C., de la Campa J. G., Lozano A. E., de Abajo J., "Polyimides from a new dianhydride: 5'-tert-butyl-m-terphenyl-3,3'',4''-tetracarboxylic acid dianhydride, *Macromolecules*". *Rapid Communication*, 24 (2003) 686-691.
28. Vu D.Q., Koros W.J., Miller S.J., "Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves" I and II, *J. Membrane Sci.*, 211 (2003) 311-348.
29. Vu Q., Koros W. J., Miller S. J., "Effect of condensable impurity in CO₂/CH₄ gas feeds on performance of mixed matrix membranes using carbon molecular sieves", *J. Membr. Sci.*, 222 (2003) 233-239.
30. Tin P.S., Chung T.S., Liu Y., Wang R., Liu S.L., Pramoda K.P., "Effects of cross-linking modification on gas separation performance of Matrimid membranes", *J. Membr. Sci.*, 225 (2003) 77-90.
31. Fuertes A.B., Nevskaja D.M., Centeno T.A., "Carbon composite membranes from Matrimid® and Kapton® polyimides for gas separation", *Microporous and Mesoporous Materials*, 33 (1999) 115-125.

32. 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”, *J. Membr. Sci.*, 313 (2008)170-181.
33. Venna S.R., Lartey M., Li T., Spore A., Kumar S., Nulwala H.B., Luebke D.R., Rosi N.L., Albenze E., “Fabrication of MMMs with improved gas separation properties using externally-functionalized MOF particles”, *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 5014-5022.
34. Dechnik, J., Gascon, J., Doonan, C. J., Janiak, C., Sumbly, C. J., “Mixed-matrix membranes”, *Angew. Chem., Int.*, 56 (2017) 9292– 9310.
35. Lopez-Iglesias B., Suárez-García F., Aguilar C., González A., Bartolomé C., Jesús Martínez-Illarduya M., de la Campa J., Lozano A., Álvarez C., “Microporous polymer networks for carbon capture applications”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 31 (2018) 26195–26205.
36. Palacio Martínez L., “Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas” Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (1999).
37. Recio R., Palacio L., Prádanos P., Hernández A., Lozano A., Marcos A., de la Campa J.G., Abajo J., “Gas separation of 6FDA–6FpDA membranes: Effect of the solvent on polymer surfaces and permselectivity” *Journal of Memb. Sci.* 293 (2007) 22-28.
38. Bowen W.R., Hilal N., Lovitt R.W., Williams P.M., “Visualisation of an ultrafiltration membrane by non-contact atomic force microscopy at single pore resolution”, *J. Memb. Sci.*, 110 (1996) 229-232.
39. Wyart Y., Georges G., Deumié C., Amra C., Mouli P., “Membrane characterization by microscopic methods: multiscale structure”, *J. Membr. Sci.* 315 (2008) 82-92.
40. Beanland R., Goodhew P. J., Humphreys J., “Electron Microscopy and Analysis”. Taylor and Francis, London (2001).
41. Palacio L., Rodriguez M.L. Prádanos P. Calvo J.I. de Saja J.A. Hernández A., “Microscopic study of a clean and fouled composite membrane”, en *Proc. Euromembrane '97*, Twente, Holanda (1997).
42. Haugstad G. “Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications”, John Wiley & Sons (2012).
43. Carter B., Willis D., “Transmission Electron Microscopy”, Ed. Springer (2009).
44. Arribas J.I., Martínez F., Hernández A., Prádanos P., Caruana G., “Morphological study of surface inorganic membranes by scanning electron microscopy and image analysis”, *Key Eng. Materials* 61-62 (1991) 371.
45. Stokes D., “Principles and Practice of Variable Pressure: Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)”, John Wiley & Son (2008).
46. S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-3019.
47. Chorkendorff I., Niemantsverdriet J. W., “Concepts of modern catalysis and kinetics”, Weinheim: Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA (2003).

48. Lowell S., Shields J. E., Thomas M. A., Thommes M., “Characterization of porous solids and powders: surface and area, pore size and density”, Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers (2004).
49. Brunauer S., “The adsorption of gases and vapours”. Princenton Univ. Press. Princenton (1945).
50. Sing K.S.W., Verett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquérol J., Siemieniowska T., “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity”, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603-619.
51. Paul D.R., “Effect of immobilizing adsorption on the diffusion time-lag”, *Journal Polymer Science*, 7 (1969) 1811.
52. Paul D. R., Kemp D. R., “The diffusion time lag in polymer membranes containing adsorptive fillers”, *J. Pol. Sci.*, 41 (1973) 79-93.
53. Rutherford S.W., “Polymer permeability and time lag at high concentrations of sorbate”, *J. Membr. Sci.*, 183 (2001) 101-107.
54. Favre E., Morliere N., Roizard D., “Experimental evidence and implications of an imperfect upstream pressure step for the time lag technique”, *J. Membr. Sci.*, 207 (2002) 59-72.
55. Horas J. A., Garis E., Ansón M.E., Marchese J., “Difusión, permeación y time lag de gases a través de membranas poliméricas al estado vítreo”, *Reunión Anual de la Asociación Física Argentina*, 14, 173154 (2003).
56. Paul D.R., Koros W.J., “Effect of partially immobilizing sorption on permeability and the diffusion time-lag”, *Journal Polymer Science*, 14 (1976) 675.
57. Cheng Y., Wang Z., Zhao D., “Mixed matrix membranes for natural gas upgrading: current status and opportunities”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57 (2018) 4139-4169.
58. Carter D., Tezel F.H., Kruczek B., Kalipcilar H., “Investigation and comparison of mixed matrix membranes composed of polyimide Matrimid with ZIF – 8, silicalite, and SAPO – 34”, *J. Membr. Sci.*, 544 (2017) 35-46.
59. Japip S., Xiao Y., Chung T. S., “Particle-size effects on gas transport properties of 6FDA-durene/ZIF-71 mixed matrix membranes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55 (2016) 9507-9517.
60. Hosseini S.S., Li Y., Chung T.-S., Liu Y., “Enhanced gas separation performance of nanocomposite membranes using MgO nanoparticles”, *J. Memb. Sci.*, 302 (2007) 207-217.
61. Akbari A., Karimi-Sabet J., Ghoreishi S. M., “Matrimid® 5218 based mixed matrix membranes containing metal organic frameworks (MOFs) for helium separation”, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 148 (2020) 107804.
62. Kharitonov A.P., Moskvina Yu L., Syrtsova D.A., Starov V.M., Teplyakov V.V., “Direct fluorination of the polyimide Matrimid® 5218: the formation kinetics and

- physicochemical properties of the fluorinated layers*”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 92 (2004) 6-17.
63. Moghadam F., Omidkhah M.R., Vasheghani-Farahani E., Pedram M.Z., Dorosti F., “The effect of TiO₂ nanoparticles on gas transport properties of Matrimid 5218-based mixed matrix membranes”, *Separ. Purif. Technol.*, 77 (2011) 128-136.
64. Yuriar-Arredondo K., Armstrong M.R., Shan B., Zeng W., Xu W., Jiang H., Mu B., “Nanofiber-based Matrimid organogel membranes for battery separator”, *J. Membr. Sci.*, 546 (2018) 158-164.
65. Rogalsky S., Bardeau J.-F., Makhno S., Tarasyuk O., Babkina N., Cherniavska T., Filonenko M., Fatyeyeva K., “New polymer electrolyte membrane for medium-temperature fuel cell applications based on cross-linked polyimide Matrimid and hydrophobic protic ionic liquid”, *Materials Today Chemistry*, 20 (2021) 100453.
66. 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.
67. Boroglu M. S., Ugur M., Boz I., “Enhanced gas transport properties of mixed matrix membranes consisting of Matrimid and RHO type ZIF-12 particles”, *Chemical Engineering Research and Design*, 123 (2017) 201-213.
68. Aguilar-Lugo C, Suárez-García, F. Hernández A, Miguel J. A., Lozano A., de la Campa J. G., Álvarez C., “New materials for gas separation applications: mixed matrix membranes made from linear polyimides and porous polymer networks having lactam groups”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58, 22 (2019) 9585–9595.
69. Aziz F., Ismail A.F., “Preparation and characterization of cross-linked Matrimid® membranes using para-phenylenediamine for O₂/N₂ separation”, *Sep. Purif. Technol.*, 73 (2010) 421-428.
70. Dorosti F., Omidkhah M., Abedini R., “Fabrication and characterization of Matrimid/MIL-53 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ separation”, *Chem. Eng. Res. Des.*, 92 (2014) 2439-2448.
71. Martin-Gil V., López A., Hrabanek P., Mallada R., Vankelecom I.F.J., Fila V., “Study of different titanosilicate (TS-1 and ETS-10) as fillers for Mixed Matrix Membranes for CO₂/CH₄ gas separation applications”, *J. Membr. Sci.*, 523 (2017) 24-35.
72. Castro-Muñoz R, Fila V., Martin-Gil V., Muller C., “Enhanced CO₂ permeability in Matrimid® 5218 mixed matrix membranes for separating binary CO₂/CH₄ mixtures”, *Separation and Purification Technology*, 210 (2019) 553-562.
73. Kılıç A., Atalay-Oral C., Sirkecioğlu A, Tantekin-Ersolmaz B., Ahunbay M. G., “Sod-ZMOF/Matrimid® mixed matrix membranes for CO₂ separation”, *J. Membr. Sci.*, 489 (2015) 81-89.
74. Shahid S., Nijmeijer K., “Matrimid®/polysulfone blend mixed matrix membranes containing ZIF-8 nanoparticles for high pressure stability in natural gas separation”, *Sep. Purif. Technol.*, 189 (2017) 90-100.

75. Shahid S., Nijmeijer K., "Performance and plasticization behavior of polymer–MOF membranes for gas separation at elevated pressures", *J. Membr. Sci.*, 470 (2014) 166-177.

76. Chung T.-S., Chan S.S., Wang R., Lu Z., He C., "Characterization of permeability and sorption in Matrimid/C 60 mixed matrix membranes", *J. Membr. Sci.*, 211 (2003) 91-99.

77. Rajati H., Navarchian A. H., Rodrigue D., Tangestaninejad S., "Improved CO₂ transport properties of Matrimid membranes by adding amine-functionalized PVDF and MIL-101(Cr)", *Separation and Purification Technology*, 235 (2020) 116149.

78. Tessema T. D., Venna S. R., Dahe G., Hopkinson D. P., El-Kaderi H. M., Sekizkardes A. K., "Incorporation of benzimidazole linked polymers into Matrimid to yield mixed matrix membranes with enhanced CO₂/N₂ selectivity", *J. Membr. Sci.*, 554 (2018) 90-96.

79. Roberto Castro-Muñoz, Francesco Galiano, Vlastimil Fíla, Enrico Drioli, Alberto Figoli, "Matrimid®5218 dense membrane for the separation of azeotropic MeOH-MTBE mixtures by pervaporation", *Separation and Purification Technology*, 199 (2018) 27-36.

80. Zhang Y., Balkus K. J., Musselman I. H., Ferraris J. P., "Mixed-matrix membranes composed of Matrimid® and mesoporous ZSM-5 nanoparticles", *J. Membr. Sci.*, 325, 1 (2008) 28-39.

81. S. Abdollahi, H.R. Mortaheb, A. Ghadimi, M. Esmaeili, "Improvement in separation performance of Matrimid®5218 with encapsulated [Emim][Tf2N] in a heterogeneous structure: CO₂/CH₄ separation", *J. Membr. Sci.*, 55 (2018) 38-48.

82. Peydayesh M., Mohammadi T., Bakhtiari O., "Effective hydrogen purification from methane via polyimide Matrimid® 5218- Deca-dodecasil 3R type zeolite mixed matrix membrane", *Energy*, 141 (2017) 2100-2107.

83. Tessema T. D., Venna S. R., Dahe G., Hopkinson D. P., El-Kaderi H. M., Sekizkardes A. K., "Incorporation of benzimidazole linked polymers into Matrimid to yield mixed matrix membranes with enhanced CO₂/N₂ selectivity", *J. Membr. Sci.*, 554 (2018) 90-96.

84. Roberto Castro-Muñoz, Francesco Galiano, Vlastimil Fíla, Enrico Drioli, Alberto Figoli, "Matrimid®5218 dense membrane for the separation of azeotropic MeOH-MTBE mixtures by pervaporation", *Separation and Purification Technology*, 199 (2018) 27-36.

85. Akbari A., Karimi-Sabet J., Ghoreishi S. M., "Intensification of helium separation from CH₄ and N₂ by size-reduced Cu-BTC particles in Matrimid matrix", *Separation and Purification Technology*, 251 (2020) 117317.

ISSN 1383-5866,

86. S. Abdollahi, H.R. Mortaheb, A. Ghadimi, M. Esmaeili, "Improvement in separation performance of Matrimid®5218 with encapsulated [Emim][Tf2N] in a heterogeneous structure: CO₂/CH₄ separation", *J. Membr. Sci.*, 55 (2018) 38-48.

87. Peydayesh M., Mohammadi T., Bakhtiari O., "Effective hydrogen purification from methane via polyimide Matrimid® 5218- Deca-dodecasil 3R type zeolite mixed matrix membrane", *Energy*, 141 (2017) 2100-2107.