



## **TRABAJO FIN DE MÁSTER**

Máster en Física

**Nuevo método de determinación de la fracción de volumen libre en  
membranas poliméricas por adsorción de gases**

*Autora: Noelia Cicuttin*

*Tutor/es: Laura Palacio Martínez y Javier Carmona del Río*



# Índice general

<b>Abstract</b>	<b>1</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>2</b>
<b>2. Fundamentos teóricos</b>	<b>6</b>
2.1. Técnica de adsorción-desorción . . . . .	6
2.2. Teoría del funcional de la densidad no local . . . . .	9
2.3. Fracción de volumen libre . . . . .	11
<b>3. Procedimiento experimental</b>	<b>13</b>
3.1. Equipo . . . . .	13
3.2. Materiales . . . . .	13
3.3. Procedimiento de medida . . . . .	15
<b>4. Análisis y resultados</b>	<b>17</b>
4.1. Isotermas de adsorción . . . . .	17
4.2. Distribuciones de tamaño de poro . . . . .	20
4.3. Fracción de volumen libre . . . . .	27
<b>5. Conclusiones</b>	<b>29</b>
<b>Referencias</b>	<b>30</b>



# Abstract

En este trabajo se analizaron membranas poliméricas a través de medidas de adsorción. Se usaron dos gases como adsorbatos: CO<sub>2</sub> a 273.15 K y N<sub>2</sub> a 77 K. Las membranas usadas en el estudio son de matriz mixta (MMMs) fabricadas con dos matrices poliméricas distintas (copolyamides-copoly-o-hydroxyamide y copoly-o-hydroxyamide-amide) con distintos porcentajes de relleno de PPN1 (*Polymer Porous Network*: tripticeno+isatina). Dichas membranas también se trataron térmicamente para producir un reordenamiento térmico (TR-MMMs), por lo tanto fueron cuatro los materiales a analizar: las membranas poliméricas puras y las membranas de matriz mixta, en ambos casos antes y después del tratamiento térmico.

A partir de las medidas de adsorción y aplicando la teoría del funcional de la densidad no local (NLDFT) se obtuvieron las distribuciones de tamaño de poro. Al utilizar dos adsorbatos, se pudieron detectar distintos rangos de tamaño de poro bien diferenciados. Con el dióxido de carbono se encontraron tres grupos de poros entre 3 Å y 15 Å de diámetro, mientras que con nitrógeno se estudió el rango entre 20 Å y 250 Å.

Los volúmenes de poros estimados a través del volumen adsorbido, junto a las medidas de densidad, permitieron implementar un nuevo método para calcular la fracción de volumen libre (FFV) exclusivamente a partir de datos experimentales. Los resultados obtenidos concuerdan satisfactoriamente con los métodos convencionalmente empleados. Hemos encontrado así un método rápido para evaluar la fracción de volumen libre, la cual es una magnitud fundamental en el estudio de las propiedades de transporte de gas en las membranas poliméricas, estando fuertemente relacionada a la permeabilidad. Además, las medidas con N<sub>2</sub> permitieron detectar fracturas e imperfecciones en la estructura que falseaban la medida; en base a dichos resultados se calculó la densidad corregida de la matriz polimérica, resultando las medidas de la fracción de volumen libre mucho más exactas.

# Capítulo 1

## Introducción

Una membrana se puede definir como una barrera semipermeable que permite la permeación selectiva de ciertos compuestos y restringe el paso de otros [1]. En los últimos años, su utilización en procesos industriales ha experimentado un crecimiento significativo, impulsado por la búsqueda de soluciones más sostenibles que reduzcan el impacto ambiental y económico, y al mismo tiempo que aumenten la eficiencia energética. La ciencia de membranas se ha convertido en una disciplina prometedora en diversas aplicaciones, como la separación de gases y líquidos, la purificación de agua y la eliminación de CO<sub>2</sub> en biogás y biohidrógeno, entre otras [2, 3, 4, 5].

En especial, las membranas poliméricas son ampliamente utilizadas gracias al bajo costo y la alta capacidad de procesamiento [5]. Además, los progresos en la química y en la ciencia de materiales posibilitan cada vez más la fabricación de membranas *a la carta*, lo que permite obtener el tamaño de poros deseado y, en general, las propiedades selectivas necesarias para una aplicación determinada [6].

En el contexto de la separación de gases, es fundamental que ocurra una permeación selectiva de uno o más componentes gaseosos. Por este motivo, en el estudio de las propiedades de transporte de una membrana, dos cantidades fundamentales para evaluar su rendimiento y utilidad son la permeabilidad y la selectividad [1, 3]. El coeficiente de permeabilidad  $P$  para un gas puro a través de una membrana polimérica se define como:

$$P = \frac{Nl}{p_0 - p_l} \quad (1.1)$$

donde  $N$  es el flujo molar de gas,  $l$  es el espesor de la membrana y  $p_0 - p_l$  es la diferencia de presión a los dos lados de la membrana, con  $p_0 > p_l$ . La unidad de medida más común de los coeficientes de permeabilidad es el Barrer, definido como:

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}_{\text{STP}}^3 \text{ cm}}{\text{cm}^2 \text{ s cmHg}} \quad (1.2)$$

donde  $\text{cm}_{\text{STP}}^3$  indica la cantidad de moléculas o moles de gas que ocuparían 1 cm<sup>3</sup> a presión y temperatura estándar calculado mediante la ley de los gases ideales.

La selectividad caracteriza la habilidad del polímero para separar dos gases cuantificando la diferencia de permeabilidad de los dos compuestos. Se define la selectividad ideal como el cociente entre las permeabilidades  $P_i$  y  $P_j$  de dos gases puros  $i$  y  $j$ ,

colocando en el numerador el más permeable, de modo que  $\alpha_{ij} > 1$ :

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (1.3)$$

Un valor de selectividad igual a 1 indica que la membrana no es capaz de separar los dos gases, ya que estos se difundirán del mismo modo a través de la membrana [7].

A pesar de las numerosas ventajas de las membranas poliméricas, su uso se ve dificultado por un compromiso entre permeabilidad y selectividad, ya que se ha visto que hay una relación inversa entre ambos parámetros. Esta problemática puede ilustrarse mediante la representación gráfica de la selectividad frente al coeficiente de permeabilidad del gas más permeable. Al aumentar la permeabilidad, la selectividad disminuye. En 1991 Robeson representó estos diagramas permeabilidad/selectividad para las parejas de gases más usuales, definiendo un límite empírico denominado "límite de Robeson" siendo de gran utilidad, desde entonces, para la búsqueda de nuevos materiales [8]. Dicho límite representa una de las mayores limitaciones para la aplicación de las membranas poliméricas en la separación de gases y se ha ido revisando posteriormente [9, 10].

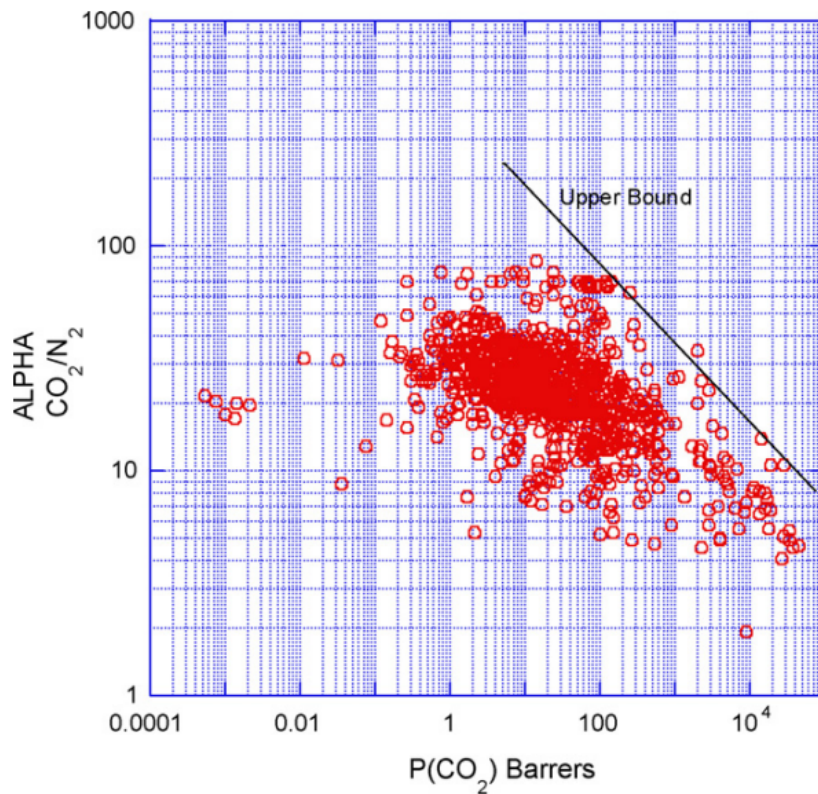


Figura 1.1: Diagrama de Robeson para la pareja de gases  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  [10].

Una estrategia prometedora para superar esta restricción se basa en la fabricación de membranas de matriz mixta (MMMs, del inglés *Mixed Matrix Membranes*). Las MMMs están constituidas por una mezcla entre un material poroso, orgánico o inorgánico, que se utiliza como relleno (*filler*) en forma de partículas en una matriz

## 1 Introducción

---

polimérica, que constituye la fase continua. Estas membranas presentan la facilidad de procesamiento de los polímeros y la excelente eficiencia que ofrecen los materiales de relleno porosos para la separación de gases. Además, pueden presentar propiedades de separación muy próximas o por encima del límite superior de 2008 de Robeson [10, 11].

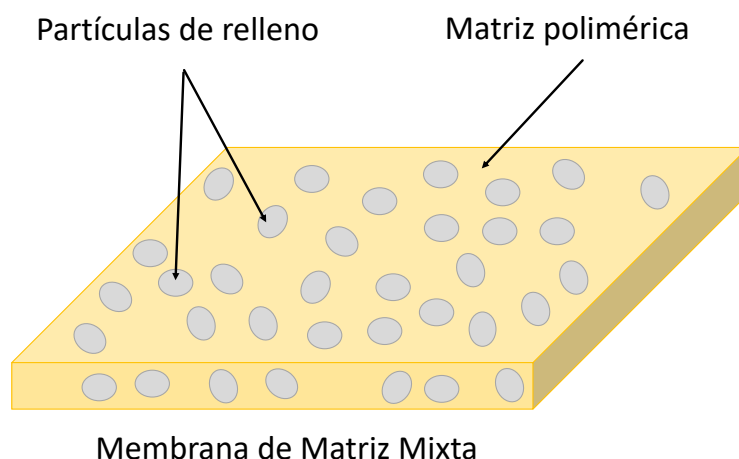


Figura 1.2: Ilustración esquemática de una membrana de matriz mixta (MMM).

El uso del material de relleno en la fase continua no solo aumenta las propiedades de transporte de la matriz polimérica, sino que también inhibe el envejecimiento físico y la consecuente disminución en la permeabilidad [12]. Idealmente, en el proceso de fabricación de una membrana de matriz mixta, se busca una compatibilidad perfecta entre la fase continua y las partículas del relleno. Esto garantiza la ausencia de defectos en las interfaces, permitiendo que el transporte de las moléculas de gas se lleve a cabo a través de la fase dispersa y no a través de la matriz polimérica [3].

Actualmente, hay muchos materiales que se usan como material de relleno, como zeolitas, tamices moleculares de carbono, o redes poliméricas porosas (PPNs, del inglés *Porous Polymer Networks*). Los PPNs, en particular, son materiales microporosos con una alta estabilidad térmica y química, facilidad de procesamiento y bajo coste.

Un ulterior avance en la tecnología de membranas de matriz mixta es el uso de polímeros tratables térmicamente, que dan lugar a las correspondientes membranas de matriz mixta reordenadas térmicamente (TR-MMMs, del inglés *Thermal Rearranged Mixed Matrix Membranes*). Con este tipo de membrana, en general, se obtienen mejores propiedades de transporte respecto al polímero puro y a la membrana de matriz mixta original [4, 12, 13, 14].

En las membranas poliméricas densas, el transporte de gas ocurre generalmente mediante mecanismos de solución-difusión, en los que las moléculas gaseosas se difunden a través del espacio libre de la membrana. En este sentido, la *fracción de volumen libre* (FFV, del inglés *Fractional Free Volume*) es un parámetro de gran relevancia para el estudio de las propiedades de transporte de las moléculas de gas



a través de los polímeros, ya que cuantifica la cantidad de espacio que no está ocupado por las cadenas poliméricas, y que, por lo tanto, puede ser ocupado por las moléculas difusoras [15, 16]. Muchos estudios demuestran fuertes correlaciones entre permeabilidad y fracción de volumen libre [17].

Este trabajo se organizará de la siguiente forma: en el capítulo dos se exponen los fundamentos teóricos aplicados para el análisis de las membranas consideradas; en el tercer capítulo se explica en detalle el procedimiento experimental implementado y en el cuarto capítulo se presentan los resultados obtenidos seguidos de el análisis e interpretación de los mismos. Finalmente, en el capítulo cinco se expondrán las conclusiones del trabajo.

# Capítulo 2

## Fundamentos teóricos

En este capítulo se exponen las bases teóricas utilizadas: se analiza la técnica de adsorción-desorción de gases como método de caracterización de materiales porosos, así como la teoría del funcional de densidad no local, apropiada para un análisis exhaustivo de la adsorción en materiales microporosos. Se profundiza el concepto de *fracción de volumen libre* en materiales poliméricos, junto con los métodos utilizados para su cálculo.

### 2.1. Técnica de adsorción-desorción

Existen diversas técnicas para la caracterización de materiales porosos, que permiten analizar el tamaño de poros y su distribución. Entre estas, se encuentran la porosimetría de mercurio, la microscopía electrónica, la dispersión de neutrones, etc. Sin embargo, una de las técnicas más populares es la adsorción de gases, ampliamente utilizada para determinar el área superficial y la distribución de tamaño de poros de muchos materiales, como adsorbentes industriales, catalizadores, pigmentos, cerámicas y materiales de construcción. La amplia utilización de la técnica de adsorción de gases se debe a su capacidad para abarcar un amplio rango de tamaños de poros. Además, es una técnica accesible y fácil de aplicar en comparación con otros métodos de caracterización [18].

La adsorción es un fenómeno interfacial relacionado con la adhesión de moléculas, átomos o iones en una superficie, tanto interna como externa [19, 20]. De forma contraria, la *desorción* denota el proceso inverso, en el cual la cantidad de moléculas adheridas decrece. Cuando las curvas de adsorción y desorción no coinciden, se observa un *ciclo de histéresis*, cuya forma puede variar según el sistema considerado. El material sólido se denomina el *adsorbente* y el gas adsorbido en la superficie del adsorbente es el *adsorbato*.

El proceso de adsorción se puede clasificar como *fisisorción* o *quimisorción*, dependiendo de la naturaleza de las interacciones entre adsorbato y adsorbente. La quimisorción ocurre a través de enlaces químicos, generalmente a temperaturas más altas que aquellas a las que ocurre la adsorción física. Además, la adsorción química es normalmente un proceso más lento que la adsorción física y, como la mayoría de las reacciones químicas, frecuentemente involucra una energía de activación [18]. En este tipo de adsorción se puede formar únicamente una capa en la interfaz gas-sólido,

y en muchos casos supone la pérdida de identidad del adsorbato.

La fisisorción, también llamada adsorción *reversible*, no requiere energía de activación y es más rápida que la quimisorción. Está acompañada por una disminución en la energía libre y en la entropía del sistema de adsorción, y no comporta modificaciones estructurales de la superficie adsorbente [21]. Es posible la formación de más de una capa de adsorbato, en las cuales no todas las moléculas de gas están en contacto directo con la superficie.

Los poros se pueden clasificar por su forma en cilíndricos y en rendija (*slit*). Su tamaño se define según su anchura interna, donde en el caso de un poro cilíndrico viene determinada por el diámetro y en un poro de tipo rendija por la distancia entre paredes opuestas [18]. Según el tamaño, la clasificación más simple de la IUPAC es la siguiente: *microporos*, con anchura menor que 2 nm, *mesoporos*, con anchura entre 2 nm y 50 nm, y *macroporos*, con anchura mayor que 50 nm.

La cantidad de gas que se adsorbe en la superficie,  $W$ , depende de la presión  $p$ , de la temperatura absoluta  $T$  y del potencial de interacción  $E$  entre el gas y la superficie. Generalmente, los experimentos de adsorción se realizan a temperatura constante, por lo tanto, la cantidad de gas adsorbido se mide únicamente como una función de  $p$  y  $E$ :

$$W = W(p, E) \tag{2.1}$$

La relación entre la cantidad adsorbida y la presión a una cierta temperatura se llama *isoterma de adsorción*. La presencia de distintos tipos de poros determina que isotermas de adsorción presenten formas diferentes [22].

Según la IUPAC las isotermas de adsorción se pueden clasificar en seis tipos, que se pueden observar en la figura 2.1. En estas gráficas, la cantidad de gas adsorbido está representado en función de la presión relativa  $p/p_0$ , donde  $p_0$  es la presión de saturación del gas a la temperatura de la isoterma de adsorción.

- Tipo I: La isoterma de adsorción de tipo I se caracteriza por alcanzar un límite en la cantidad de gas adsorbido a medida que la presión relativa, expresada como  $p/p_0$ , se acerca a 1. Este tipo de isoterma se observa cuando la adsorción está restringida a unas pocas capas moleculares, especialmente en el caso de la fisisorción en materiales microporosos. El llenado de los microporos, y por lo tanto, las altas adsorciones, se observan a presiones relativamente bajas debido a la estrechez de los poros y al elevado potencial de adsorción. La limitación en la adsorción está determinada por el volumen de microporos accesible.
- Tipo II: Este tipo de isoterma se observa en casos de adsorción no limitada, típica en adsorbentes no porosos o macroporosos. El punto de inflexión (B) evidencia este aspecto, ya que indica la formación completa de una monocapa y el inicio de la formación de multicapas mediante adsorción.
- Tipo III: La forma convexa de la curva en todo el rango de presiones indica que las interacciones atractivas entre el adsorbato y el adsorbente son débiles, y que las interacciones entre las moléculas del gas juegan un papel importante.

## 2.1 Técnica de adsorción-desorción

- Tipo IV: La presencia de un ciclo de histéresis se relaciona con la condensación en poros y es común en materiales con mesoporos. La parte inicial de la curva puede interpretarse como una isoterma de tipo II, mientras que la adsorción limitada en un rango alto de  $p/p_0$  indica el llenado completo de los poros.
- Tipo V: La isoterma de tipo V presenta condensación y un ciclo de histéresis. La forma de la parte inicial de la curva se interpreta como resultado de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente, similar al caso III.
- Tipo VI: Esta forma peculiar de la isoterma se observa cuando se crean multicapas por adsorción en superficies uniformes y no porosas.

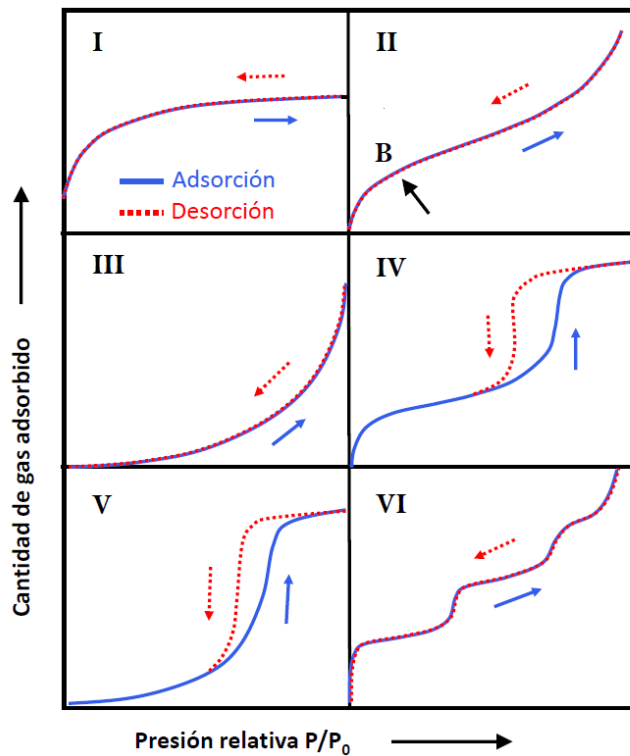


Figura 2.1: Clasificación de isothermas de adsorción [19].

Obtenida la isoterma, es posible identificar la parte de la curva correspondiente a la formación de la monocapa para así calcular el área superficial. Generalmente el rango de presiones considerado es de  $p/p_0 = 0.05$  a  $p/p_0 = 0.3$  [23, 24]. El método más común está relacionado con la teoría Brunauer–Emmett–Teller (BET), que se basa en la descripción de la isoterma mediante la ecuación:

$$\frac{p/p_0}{V(1 - p/p_0)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C - 1}{CV_m}(p/p_0) \quad (2.2)$$

donde  $V$  es el volumen adsorbido a presión  $p$  y temperatura absoluta  $T$ ,  $p_0$  es la presión de saturación del gas a temperatura  $T$ ,  $V_m$  es el volumen de gas adsorbido que forma la monocapa y  $C$  es la constante BET. Representando  $(p/p_0)/V(1 - p/p_0)$

en función de  $p/p_0$  se obtiene una recta donde a partir de su pendiente y ordenada en el origen se obtienen  $V_m$  y  $C$ . Una vez calculado  $V_m$ , es posible estimar el área superficial específica  $a_s$  conociendo el área transversal  $\sigma_m$  de la molécula del gas utilizado ( $\sigma_m=16.5 \text{ \AA}^2$  para el caso del  $N_2$ ), como:

$$a_s = V_m \cdot N_A \cdot \sigma_m / m \quad (2.3)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro y  $m$  es la masa del adsorbente.

## 2.2. Teoría del funcional de la densidad no local

Para interpretar adecuadamente las isothermas de adsorción en materiales porosos, se han desarrollado diversas técnicas y métodos. Los métodos clásicos, como la teoría BET, se basan en suposiciones termodinámicas y macroscópicas, pero presentan limitaciones, ya que asumen que el fluido adsorbido en los poros tiene las mismas propiedades que un líquido *bulk* a la misma temperatura [18]. Asimismo, no permiten distinguir entre distintas estructuras porosas y no son capaces de describir adecuadamente los efectos de la microporosidad [25]. Estos métodos se basan en la ecuación de Kelvin, que relaciona el tamaño de poro con la presión de condensación. Esta ecuación es exacta en el límite para poros grandes, pero se vuelve siempre menos apropiada para poros pequeños, y no es aplicable cuando la textura molecular del fluido es significativa [26]. En respuesta a estas limitaciones, han surgido nuevos métodos que presentan varias ventajas sobre los métodos clásicos. Algunos ejemplos son la teoría del funcional de la densidad (DFT, del inglés *Density Functional Theory*) o simulaciones de Monte Carlo, que proveen no solo un modelo microscópico, sino también una evaluación mejor de las propiedades termodinámicas del fluido en los poros. Al basarse en la mecánica estadística, estas teorías conectan las propiedades macroscópicas al comportamiento molecular, ofreciendo una descripción más realista del llenado en microporos [18].

El primer trabajo donde se aplicó DFT para calcular la distribución de tamaño de poros fue el de Seaton et al. en 1989 [26]. En este trabajo se determinó la distribución de tamaño de poro en el rango de micro y mesoporos a partir de experimentos de adsorción con nitrógeno en carbonos porosos. Una mejora posterior se logró con la DFT no local (NLDFT), que tiene en cuenta las correlaciones de corto alcance en microporos muy estrechos. Este método es capaz de reproducir las fuertes oscilaciones del perfil de densidad de un fluido en proximidad de la interfaz sólido-fluido [25, 18]. Los métodos de NLDFT constituyen hoy en día una extensa librería de métodos computacionales que incluyen varias estructuras porosas y diferentes adsorbatos [25].

En los enfoques microscópicos la base de partida para el análisis del tamaño de poro es un conjunto de isothermas teóricas. Estas isothermas y la isoterma experimental están relacionadas mediante la ecuación de la isoterma generalizada (GAI, del inglés *Generalized Adsorption Isotherm equation*) (2.4):

$$N(p/p_0) = \int_{w_{min}}^{w_{max}} N(p/p_0, w) f(w) dw \quad (2.4)$$

## 2.2 Teoría del funcional de la densidad no local

La isoterma experimental  $N(p/p_0)$  se considera como un agregado de las isotermas  $N(p/p_0, w)$  de poros individuales de anchura  $w$ , multiplicadas por su relativa distribución de tamaño de poros  $f(w)$ . Aquí  $w_{min}$  y  $w_{max}$  son la mínima y máxima anchura de los poros. El conjunto de las isotermas teóricas para un determinado sistema adsorbato/adsorbente se obtiene mediante la teoría funcional de la densidad (en nuestro caso) o simulaciones de Monte Carlo. Resolviendo numéricamente la ecuación (2.4) se obtiene la distribución de volumen de poros.

Durante un experimento de adsorción de un fluido en un material poroso, se registran los estados de equilibrio del sistema sólido-gas (adsorbente-adsorbato) a diferentes presiones del gas y a una temperatura fija. Por lo tanto, el conjunto más adecuado para su descripción a nivel estadístico es el gran canónico, en el cual se fijan el potencial químico, el volumen y la temperatura. El sólido adsorbente se considera inerte y no deformable y las interacciones de adsorción se modelan mediante un potencial efectivo  $U_{ext}(\vec{r})$  entre el sólido y el fluido. La densidad del fluido  $\rho_f(\vec{r})$  en el estado de equilibrio del sistema adsorbente-adsorbato se determina minimizando el gran potencial  $\Omega_f(T, V, \mu)$  del fluido confinado en el poro bajo la acción del potencial externo  $U_{ext}(\vec{r})$ :

$$\Omega_f[\rho_f(\vec{r})] = F_f[\rho_f(\vec{r})] - \int \rho_f(\vec{r})[\mu_f - U_{ext}(\vec{r})]d\vec{r} \quad (2.5)$$

donde  $\vec{r}$  es el vector posición en el poro y  $F_f$  la energía libre de Helmholtz del fluido. Esta energía se puede expresar como la suma del término ideal  $F_{id}[\rho_f(\vec{r})]$ , el término de exceso  $F_{ex}[\rho_f(\vec{r})]$  y el término atractivo:

$$F_f[\rho_f(\vec{r})] = F_{id}[\rho_f(\vec{r})] + F_{ex}[\rho_f(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \int \rho_f(\vec{r})\rho_f(\vec{r}')u_{ff}(|\vec{r} - \vec{r}'|)d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.6)$$

donde  $u_{ff}(|\vec{r} - \vec{r}'|)$  es el potencial intermolecular entre moléculas de fluido separadas por una distancia  $|\vec{r} - \vec{r}'|$ . Este potencial se puede considerar como un potencial de Lennard-Jones, según el esquema de Weeks-Chandler-Andersen [27]:

$$u_{ff}(r) = 4\epsilon_{ff} \left[ \left( \frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^6 \right] \quad (2.7)$$

con  $\epsilon_{ff}$  la profundidad del potencial y  $\sigma_{ff}$  la distancia (finita) en la que el potencial entre partículas es cero. El perfil de densidad del fluido  $\rho_f(\vec{r})$  se obtiene minimizando el gran potencial (2.5), aplicando la ecuación de Euler-Lagrange:

$$\rho_f(\vec{r}) = \frac{1}{\Lambda^3} \exp \left[ c(\vec{r}, \rho_f) - \beta \left( \int \rho_f(\vec{r}')u_{ff}(|\vec{r} - \vec{r}'|)d\vec{r}' - \mu_f + U_{ext}(\vec{r}) \right) \right] \quad (2.8)$$

donde  $c(\vec{r}, \rho_f) = -\beta \delta F_{ex}[\rho_f(\vec{r})]/\delta \rho_f(\vec{r})$  es la función de correlación directa de una partícula expresada como derivada funcional de  $F_{ex}$ ,  $\Lambda$  es la longitud de onda de de Broglie y  $\beta = 1/k_B T$ , con  $k_B$  la constante de Boltzmann. Finalmente, determinando la distribución de densidad del fluido para cada valor del potencial químico  $\mu_f$  y los valores medios, es posible obtener la isoterma de adsorción como:

$$N(p/p_0, w) = \frac{1}{2} \int_0^{w_{cc}} \rho_f(\vec{r})d\vec{r} - \rho_{bulk}(p/p_0)w_{ref} \quad (2.9)$$

donde  $\rho_{bulk}(p/p_0)$  es la densidad del *bulk* y  $w_{ref}$  es la anchura del poro de referencia, que tomamos igual a la anchura interna del poro, determinado por la calibración teórica del helio y realizado bajo las mismas condiciones experimentales que la calibración experimental del volumen vacío de la celda y del resto de la cámara. De este modo los efectos de adsorción del helio se pueden despreciar.

## 2.3. Fracción de volumen libre

La fracción de volumen libre (FFV) es una propiedad adimensional que cuantifica la cantidad de espacio vacío en un polímero, es decir, la proporción del volumen total que no está ocupado por las cadenas poliméricas [15]. En una membrana polimérica estos espacios libres pueden ser debidos a un empaquetamiento ineficiente de las cadenas y permiten el transporte de las moléculas de gas a través del polímero. Por este motivo, la fracción de volumen libre representa una de las variables más importantes en el estudio de las propiedades de transporte en el campo de las membranas poliméricas para separación de gases [7].

La fracción de volumen libre FFV se define como [28]:

$$FFV = \frac{V_f}{V} = \frac{V - V_0}{V} \quad (2.10)$$

donde  $V_f$  es el volumen libre,  $V$  es el volumen total específico y  $V_0$  es el volumen esquelético específico. El volumen específico  $V$  se determina experimentalmente como el recíproco de la densidad  $V = 1/\rho$  y se expresa en  $\text{cm}^3/\text{g}$ . El volumen esquelético  $V_0$  es el volumen ocupado por las cadenas poliméricas, expresado en  $\text{cm}^3/\text{g}$ , y generalmente se calcula como:

$$V_0 = 1.33 \cdot V_w \quad (2.11)$$

donde  $V_w$  es el volumen de Van der Waals derivado de la teoría de la contribución de grupo de Bondi [29, 30] o a partir de métodos de modelado molecular utilizando programas como Hyperchem Molecular Modeling o BIOVIA Materials Studio [12, 31].

En el caso de membranas de matriz mixta, la fracción de volumen libre  $FFV^{MMM}$  se calcula teniendo en cuenta la fracción en volumen  $\varphi_V$  del relleno y la fracción de volumen libre tanto de la fase continua ( $FFV^M$ ) como la del relleno ( $FFV^F$ ), como:

$$FFV^{MMM} = \varphi_V FFV^F + (1 - \varphi_V) FFV^M \quad (2.12)$$

Es importante la asunción de que la matriz y el relleno se integran perfectamente y no interactúan. El volumen específico del relleno,  $V_0^F$ , se puede calcular como la suma del volumen específico esquelético  $V_{sk}^F$  y el volumen específico en los poros del relleno  $V_p^F$ :

$$V_0^F = V_{sk}^F + V_p^F \quad (2.13)$$

$V_{sk}^F$  se mide a través de picnometría de gas y  $V_p^F$  con adsorción de  $\text{CO}_2$  a 273 K. Las densidades (o volúmenes específicos) de los polímeros puros y de los correspondientes reordenamientos térmicos se determinan por el método de Arquímedes.

Recientemente, se propuso y validó una correlación entre la permeabilidad  $P$  y la fracción de volumen libre FFV [13]:

$$P = Ae^{B \cdot FFV} \quad (2.14)$$

### 2.3 Fracción de volumen libre

---

con  $B = a + b\delta + c\delta^2$ , donde  $\delta$  es el diametro cinético del gas testeado y  $A$ ,  $a$ ,  $b$  y  $c$  son constantes que, en principio, deberían ser independientes del gas. Por lo tanto:

$$\ln P = [\ln A + a \cdot FFV] + [b \cdot FFV]\delta + [c \cdot FFV]\delta^2 \quad (2.15)$$

Usando esta relación para diferentes gases se evaluó el  $FFV$  determinando la permeabilidad [13].

En este trabajo se propone una determinación de  $FFV^{MMM}$  únicamente a partir de medidas experimentales, como:

$$FFV^{MMM} = \frac{V_{ads}}{V^{MMM}} \quad (2.16)$$

donde  $V^{MMM} = 1/\rho^{MMM}$  y  $V_{ads}$  es el volumen adsorbido de  $\text{CO}_2$  por unidad de masa, medido con el método de adsorción que se propone en este trabajo. La elección del  $\text{CO}_2$  como adsorbato para la determinación del volumen libre se debe a su pequeño tamaño, a su alta afinidad por el tipo de materiales considerados (asegurando su penetrabilidad) y su temperatura crítica por encima de  $30^\circ\text{C}$  (asegurando condensación en las condiciones de medida).



# Capítulo 3

## Procedimiento experimental

En este capítulo se presenta en detalle el procedimiento experimental implementado para el análisis de las membranas consideradas, incluyendo la descripción del equipo utilizado para las medidas de adsorción, los materiales analizados y el procedimiento de medida.

### 3.1. Equipo

Las medidas de adsorción-desorción de las membranas se realizaron con el dispositivo *Autosorb IQ* de Quantachrome Instruments. Este instrumento aplica el método volumétrico estático midiendo la cantidad de gas que se adsorbe o desorbe en una superficie sólida, a una presión de saturación dada y en condiciones de equilibrio [32]. El aparato está preparado para usar distintos gases como adsorbatos, por ejemplo N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar, Kr, entre otros. La adquisición de los datos se lleva a cabo introduciendo o eliminando una cantidad conocida de gas en la celda que contiene la muestra (el adsorbente), manteniendo la temperatura constante por debajo de la temperatura crítica del gas. A medida que ocurre la adsorción o la desorción, la presión en la celda cambia, hasta que se alcanza el equilibrio. La cantidad de gas adsorbido o desorbido se calcula mediante la diferencia entre la cantidad de gas introducido o eliminado y la cantidad de gas necesaria para llenar el espacio vacío alrededor del adsorbente. Para ello, para cada medida, se hace una calibración previa del volumen vacío en la celda con helio. Una vez obtenidos los datos, es posible construir la isoterma de adsorción-desorción y utilizar el software ASiQwin del instrumento para obtener informaciones como el área superficial BET, el tamaño y la distribución de los poros, así como otras magnitudes de interés. Esto se logra mediante varios métodos de análisis disponibles en el software.

### 3.2. Materiales

Las membranas estudiadas se han sintetizado en el seno del grupo de investigación SMAP para un trabajo más amplio [33]. Dichas membranas están compuestas por copoliamidas, derivadas de la combinación de diaminas reordenables térmicamente (4'-propane-2,2-diylbis(2-aminophenol), APA y 2,2-bis(3-amino-4-

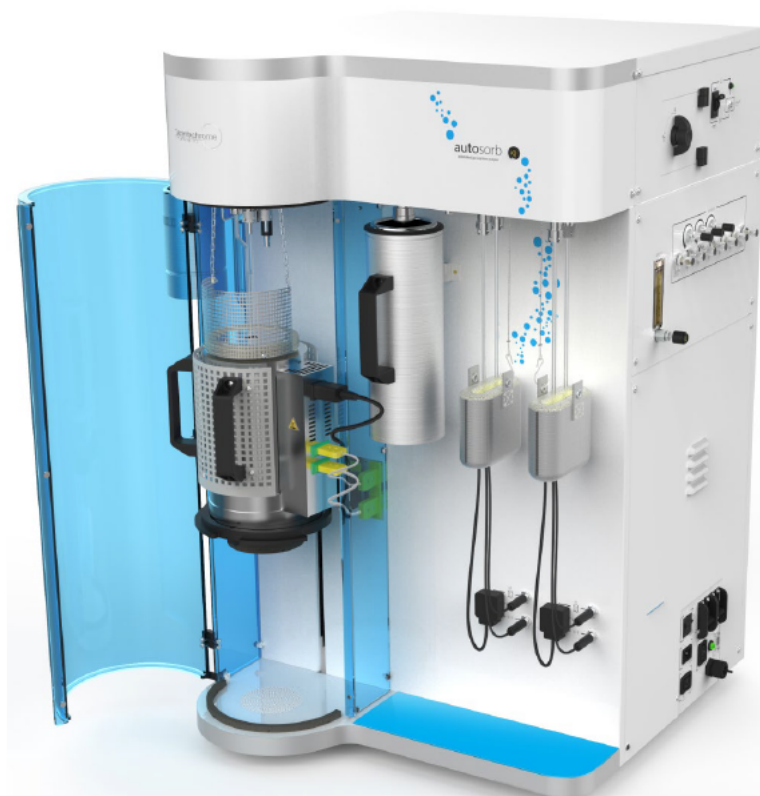


Figura 3.1: Dispositivo Autosorb IQ de Quantachrome Instruments para medidas de adsorción-desorción de gases [32].

hydroxyphenyl)hexafluoroisopropylidene, APAF) y diaminas no reordenables térmicamente (4,4'-(hexafluoroisopropilideno)dianilina, 6FpDA) con el dicloruro 2,2-bis(4-clorocarbonifenilo)hexafluoropropano (6FCI). Por lo tanto, los materiales que componen la fase continua de las membranas son los compuestos copolyamides—copoly-o-hydroxyamide (APAF-APA-6FCI) y copoly-o-hydroxyamide-amide (APAF-6FpDA-6FCI). Por brevedad, nos referiremos a ellos como HPA y PAA, respectivamente. Las correspondientes membranas de matriz mixta son el resultado de la mezcla entre las copoliamidas, consideradas como fase continua, con una red polimérica porosa (trityceno-isatin Porous Polymer Network, PPN1) usada como relleno.

Las membranas también se trataron térmicamente. En este proceso, el PPN1 y las copoliamidas de la fase continua producen polibenzoxazoles reordenados térmicamente (TR-PBO) dando lugar a las correspondientes membranas de matriz mixta reordenadas térmicamente.

En la tabla 3.1 se resume la nomenclatura de las membranas estudiadas. Las abreviaturas PAA y HPA indican si la membrana de matriz mixta (MMM) está compuesta por hydroxyamide o hydroxyamide-amide, respectivamente. 15 y 30 indican el porcentaje de PPN1, y TR indica que la membrana se obtuvo por reordenamiento térmico.

Fase continua	Membranas sin TR	TR-PBO-MMM
Copolyamides-copoly-o-hydroxyamide (APAF-APA-6FCI)	PAA	TR-PAA
	PAA15	TR-PAA15
	PAA30	TR-PAA30
Copoly-o-hydroxyamide-amide (APAF-6FpDA-6FCI)	HPA	TR-HPA
	HPA15	TR-HPA15
	HPA30	TR-HPA30

Tabla 3.1: Nomenclatura de las membranas analizadas.

### 3.3. Procedimiento de medida

El primer paso en el procedimiento de medida con el equipo de adsorción-desorción consistió en determinar la masa de las muestras. Para ello, se procedió a pesar las celdas inicialmente vacías, luego se introdujeron las muestras y se desgasificaron con el fin de eliminar posibles gases adsorbidos o vapor de agua. Para lograr esto, las muestras fueron sometidas a vacío durante 12 horas a 100 °C, ya que se colocaron las celdas en unas mantas térmicas diseñadas para calentar las muestras a la temperatura elegida; esto favoreció el proceso de desgasificación. Finalizada la desgasificación, se pesaron nuevamente las muestras y la masa de las muestras se calculó por diferencia.

El segundo paso fue la medida de adsorción propiamente dicha en el dispositivo volumétrico *Autosorb IQ* (Quantachrome Instruments), descrito en la sección 3.1. Las celdas se colocaron en diferentes puertos de medida presentes en el equipo.

Las medidas de adsorción-desorción se realizaron utilizando nitrógeno y dióxido de carbono de alta pureza ( $> 99.999$ ). En el caso de las isothermas de adsorción de nitrógeno se utilizó un baño de nitrógeno líquido para alcanzar y mantener la temperatura de 77 K, mientras que para las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> se utilizó un baño de agua con etilenglicol a 273.15 K. El helio se utilizó para la calibración del volumen de la cámara.

Los datos de las isothermas de adsorción se utilizaron para calcular el área BET, en el caso de las medidas con N<sub>2</sub>, y para obtener la distribución de tamaño de poro mediante NLDFT. La adquisición de los datos y los cálculos se realizaron mediante el software ASiQwin (versión 5.21).

Para todas las muestras de la tabla 3.1 y para el relleno PPN1 puro, las isothermas de adsorción se han medido primero con el CO<sub>2</sub> a 273.15 K (hasta  $p/p_0 = 0.03$ ), después con N<sub>2</sub> a 77K (hasta  $p/p_0 = 1$ ) y luego nuevamente con CO<sub>2</sub> a 273.15 K. La razón de hacerlo de esta forma es para verificar que la muestra no se modificaba por estar sometida a temperaturas de 77 K. El tiempo mínimo que se mantuvo en equilibrio cada punto fue de 300 segundos.

El volumen esquelético del PPN1 se determinó con un AccuPyc 1330 V2.04N (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA), cuyo procedimiento se ha descrito en trabajos previos del grupo SMAP [13].

Las densidades de los materiales se calcularon utilizando el principio de Arquímedes a través de una balanza CP225 Analytical Balance de Sartorius (Sartorius, Gottingen, Germany). Las muestras se pesaron tanto en aire como sumergidas en isoocetano

### 3.3 Procedimiento de medida

---

altamente puro a temperatura ambiente. La densidad promedio se calculó a partir de siete muestras y utilizando la ecuación (3.1):

$$\rho^i = \rho_{C_8H_{18}} \frac{W_{aire}}{W_{aire} - W_{C_8H_{18}}} \quad i = \text{MMM, F, M} \quad (3.1)$$

donde  $\rho_{C_8H_{18}}$  es la densidad del isooctano,  $W_{aire}$  es el peso de la muestra en aire,  $W_{C_8H_{18}}$  es el peso de la muestra sumergida en isooctano. MMM, F y M se refieren respectivamente a la membrana de matriz mixta, al relleno (*filler*) y a la fase continua.

# Capítulo 4

## Análisis y resultados

A continuación, se presentan los resultados obtenidos a través de las medidas de adsorción, tanto de  $\text{CO}_2$  como de  $\text{N}_2$ . Se comenzará por exponer las isothermas, seguidas de las distribuciones de tamaño de poro obtenidas mediante NLDFT. Finalmente se presentan los resultados obtenidos del cálculo de la fracción de volumen libre.

### 4.1. Isothermas de adsorción

Mediante las medidas de adsorción tanto de  $\text{CO}_2$  como de  $\text{N}_2$  es posible obtener las isothermas, que, como se ha mencionado en la sección 2.1, representan la cantidad de gas adsorbido  $V$  en función de la presión relativa  $p/p_0$ .

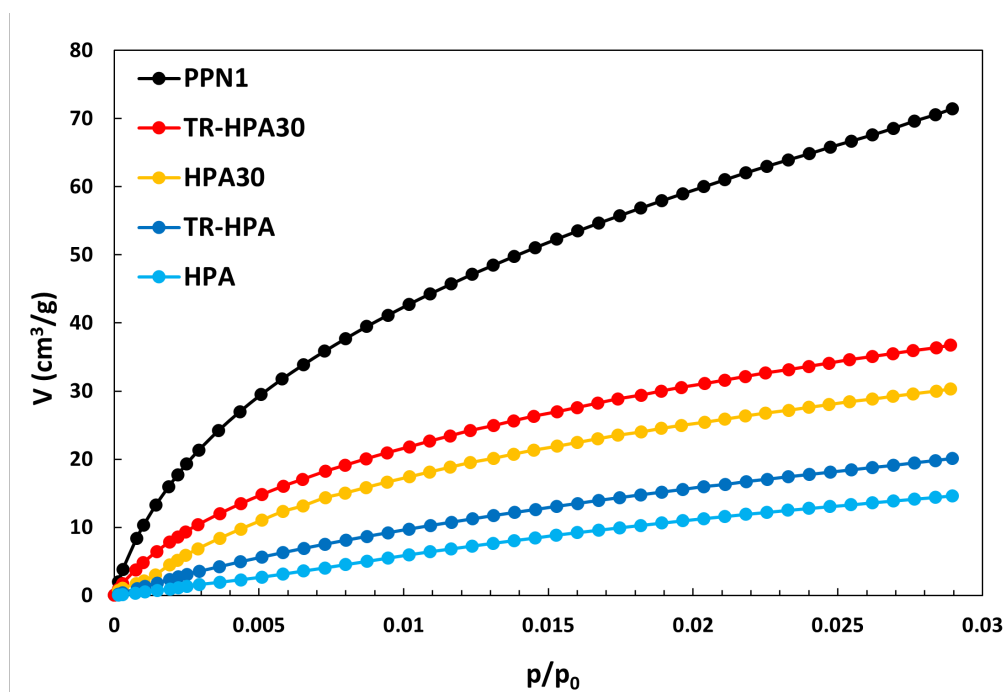


Figura 4.1: Isothermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  de las membranas de la familia de HPA y del PPN1.

## 4.1 Isotermas de adsorción

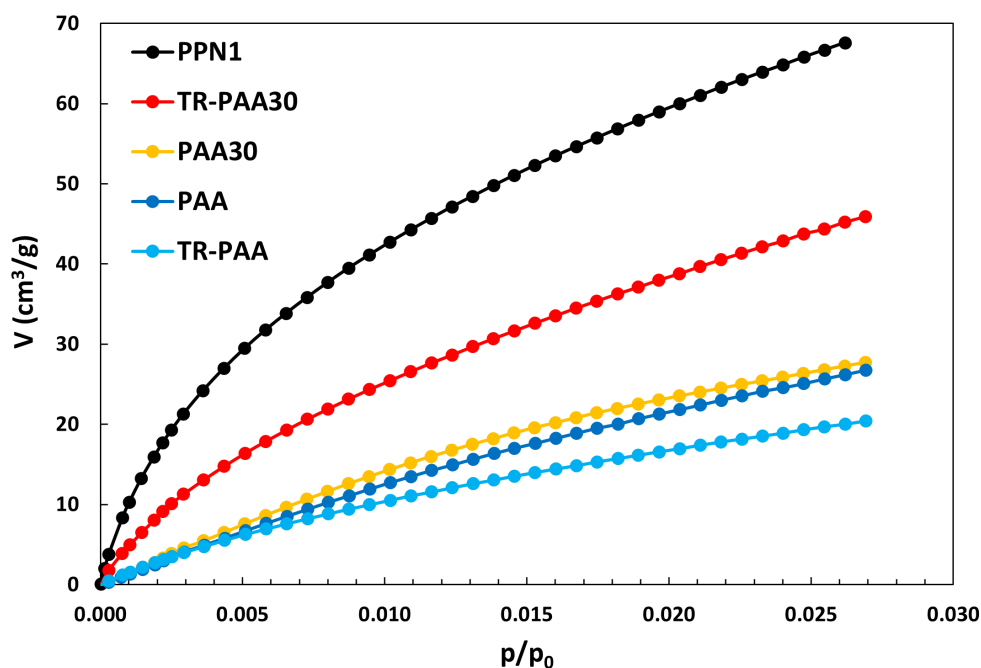


Figura 4.2: Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de las membranas de la familia de PAA y del PPN1.

En las figuras 4.1 y 4.2 se presentan las isotermas de adsorción obtenidas con CO<sub>2</sub> a 273.15 K para las muestras de las familias de membranas HPA y PAA, respectivamente. En ambas gráficas también se incluyó la isoterma para el relleno puro (PPN1). Señalamos que la membrana HPA15 y la correspondiente TR-HPA15 no estuvieron disponibles para las medidas. Como se ha dicho anteriormente, las membranas analizadas consisten en una fase continua polimérica (HPA o PAA) cargadas con una red polimérica porosa (PPN1). Como resultado, los intersticios presentes en las membranas son microporos, lo cual se relaciona con la observación de que todas las isotermas obtenidas son de tipo I, de acuerdo con la clasificación IUPAC descrita en la sección 2.1. Comparando las curvas, se puede observar que la cantidad de gas adsorbido aumenta al aumentar del porcentaje de relleno presente en la membrana, y el valor más alto se obtiene para el relleno puro.

En las figuras 4.3 y 4.4 se observan las isotermas obtenidas por adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K para las mismas muestras analizadas anteriormente con CO<sub>2</sub>. En la figura 4.5 se muestra tanto la isoterma de adsorción como la de desorción para la membrana de HPA pura, para evidenciar que presenta un ciclo de histéresis también a bajas presiones relativas. Esto ocurre en todas las muestras sometidas a adsorción-desorción de nitrógeno. Especialmente en adsorbentes con microporos, se asocia generalmente a la presencia de *swelling*, o sea al fenómeno por el cual se crean nuevos poros o se agrandan poros ya existentes, o a un acceso limitado en poros muy estrechos [34].

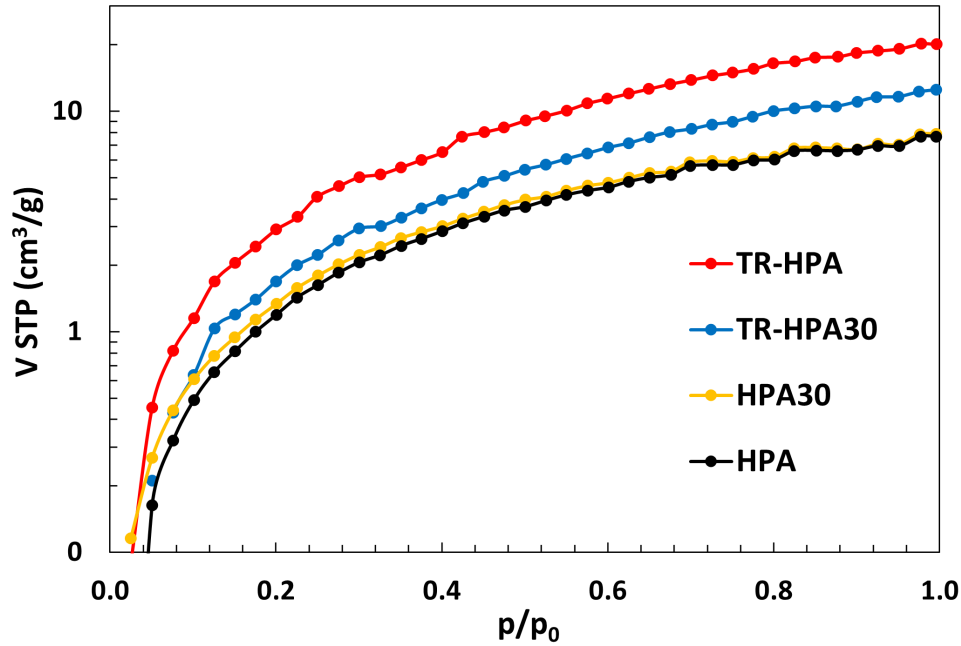


Figura 4.3: Isotermas de adsorción de las membranas de la familia de HPA con  $N_2$ .

Para la adsorción de  $N_2$  no hay ninguna correlación evidente entre la cantidad adsorbida de gas y la cantidad de relleno en las membranas, y esto puede explicarse considerando la posible existencia de intersticios aleatorios entre el PPN1 y la matriz polimérica. En cualquier caso, la cantidad de  $N_2$  adsorbido es menor que la cantidad de  $CO_2$ . Esto podría ser debido a que los materiales tienen una afinidad más alta para el  $CO_2$  que para el  $N_2$ , y también a la diferencia de tamaño de las moléculas (3.30 Å de diámetro para el  $CO_2$  contra 3.64 Å para el  $N_2$ ) que hace que el nitrógeno no pueda entrar en los poros más pequeños.

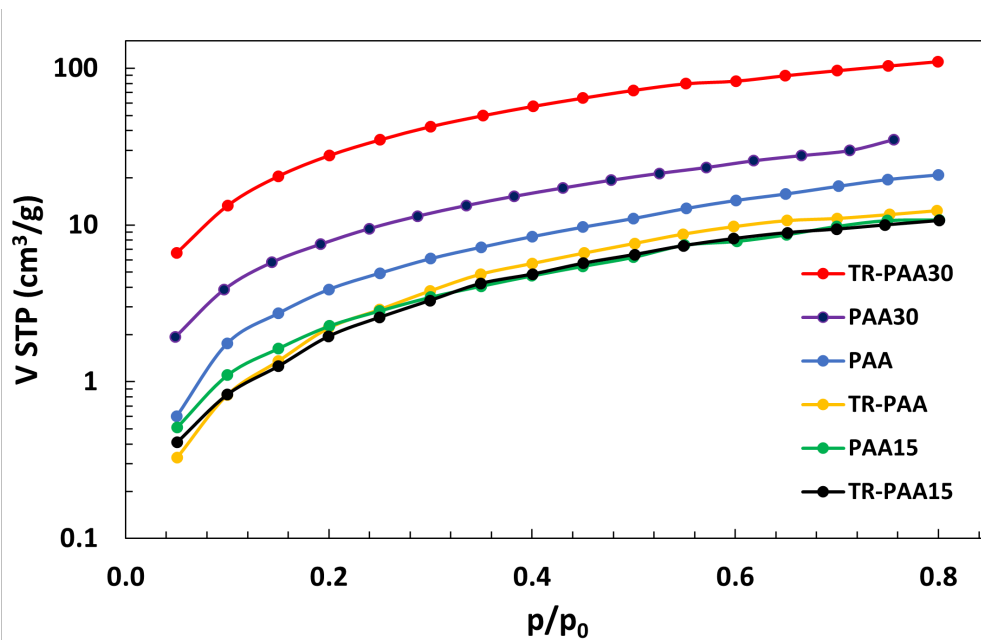


Figura 4.4: Isotermas de adsorción de las membranas de la familia de PAA con  $N_2$ .

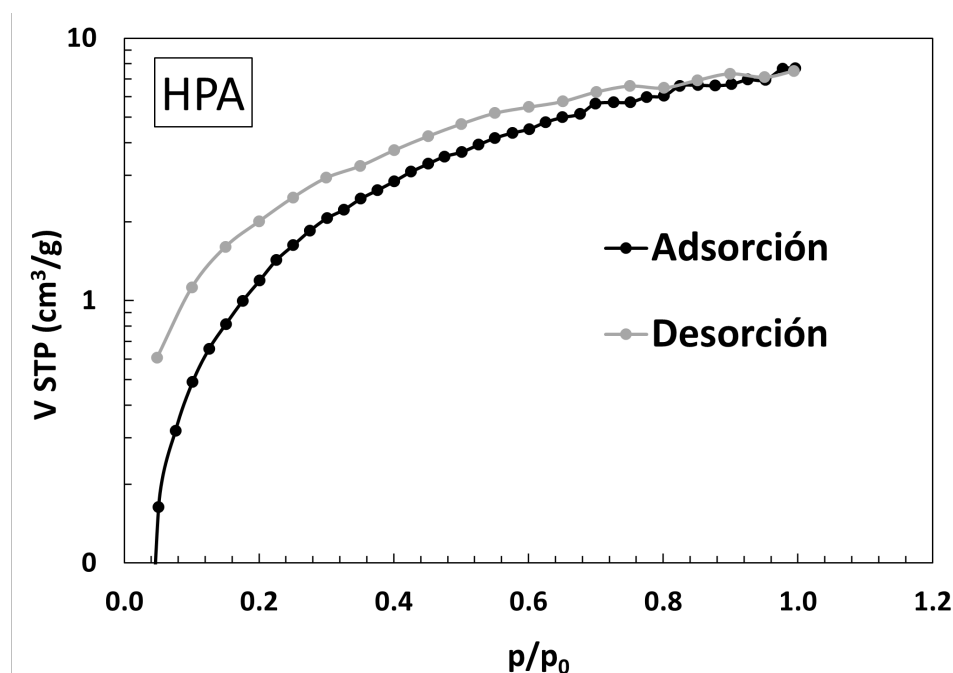


Figura 4.5: Isoterma de adsorción y desorción de la membrana de HPA con  $N_2$ .

## 4.2. Distribuciones de tamaño de poro

Para determinar las distribuciones de tamaño de poros (PSD, del inglés *Pore Size Distribution*), se aplicó la teoría del funcional de la densidad no local (NLDFIT) con un modelo de poros de tipo rendija. Este método es apropiado para caracterizar materiales microporosos, como se ha mencionado en la sección 2.2. En este trabajo, las distribuciones están expresadas como el diferencial  $dV$  del volumen adsorbido respecto al diámetro  $D$  de poros (o alternativamente del radio  $r$ ), y están obtenidas a partir de la función de volumen acumulado del volumen de poros. Como ejemplo, se pueden ver las dos curvas superpuestas en las figuras 4.6 y 4.7, respectivamente para las membranas poliméricas puras de HPA y PAA, derivadas ambas de medidas con  $CO_2$ .

En las figuras 4.8 y 4.9 se visualizan todas las PSD de las membranas con fase continua HPA y PAA, respectivamente, junto a la del PPN1 puro. Estas distribuciones se derivan de medidas con  $CO_2$  y permiten caracterizar las muestras en el rango de diámetro de poro entre 3 Å y 15 Å. La distribución de tamaño de poros del relleno puro muestra tres picos a 3.5 Å, 5.26 Å y 8.24 Å de diámetro. Estos valores corresponden a los valores medios de las gaussianas que mejor ajustan los datos experimentales en los tres intervalos de diámetro de poro: I=(3.1Å ; 4.2Å), II=(4.2Å ; 7.2Å), III=(7.2Å ; 15Å).



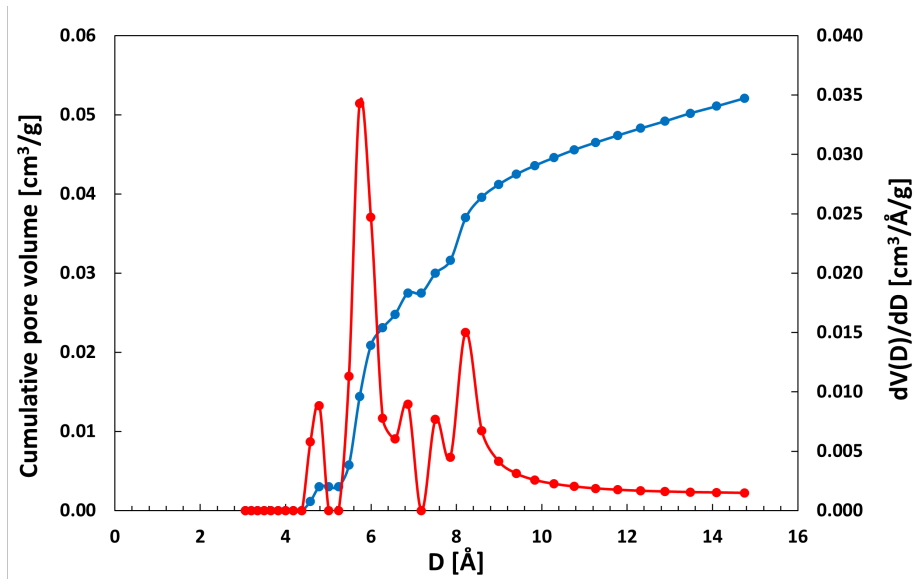


Figura 4.6: Función acumulada (en azul, las ordenadas se muestran a la izquierda) y función de distribución de poros (en rojo, las ordenadas se muestran a la derecha) para la membrana de HPA.

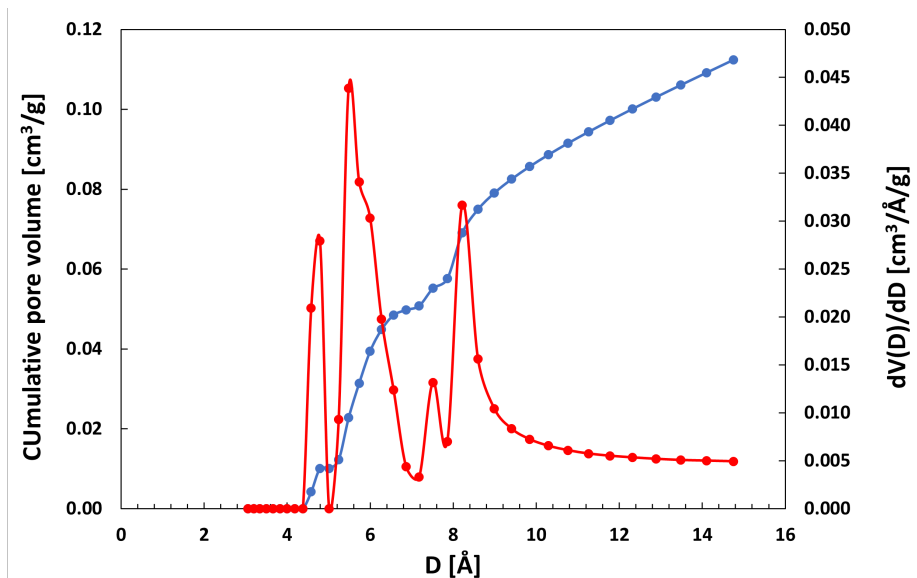


Figura 4.7: Función acumulada (en azul, las ordenadas se muestran a la izquierda) y función de distribución de poros (en rojo, las ordenadas se muestran a la derecha) para la membrana de PAA.

## 4.2 Distribuciones de tamaño de poro

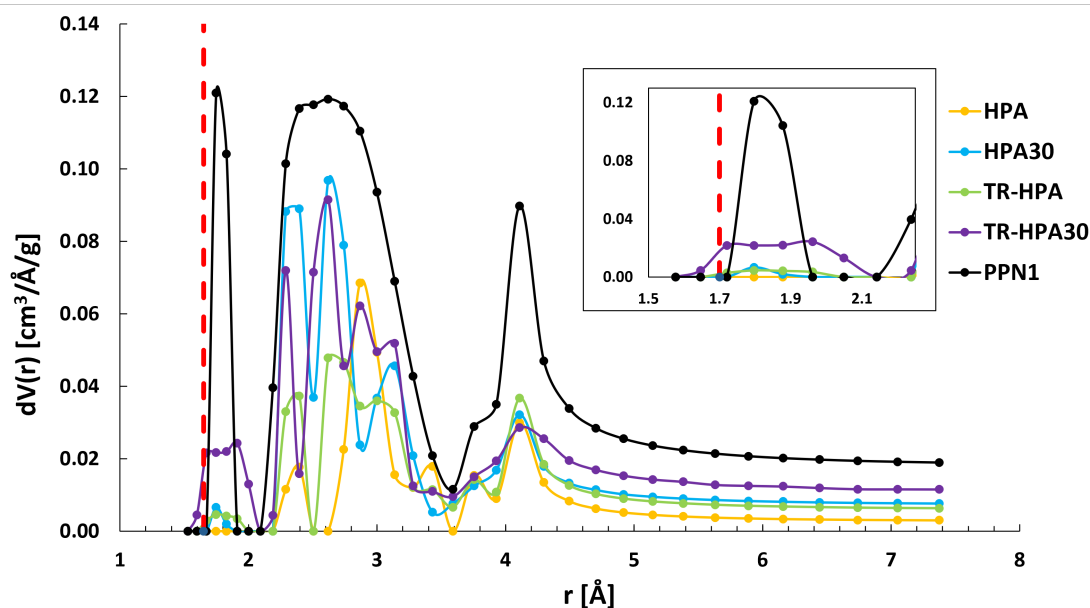


Figura 4.8: Distribución de tamaño de poros de las membranas de la familia de HPA y del PPN1, obtenidas de las medidas de adsorción de  $\text{CO}_2$ . La línea vertical roja indica el tamaño de la molécula de  $\text{CO}_2$ .

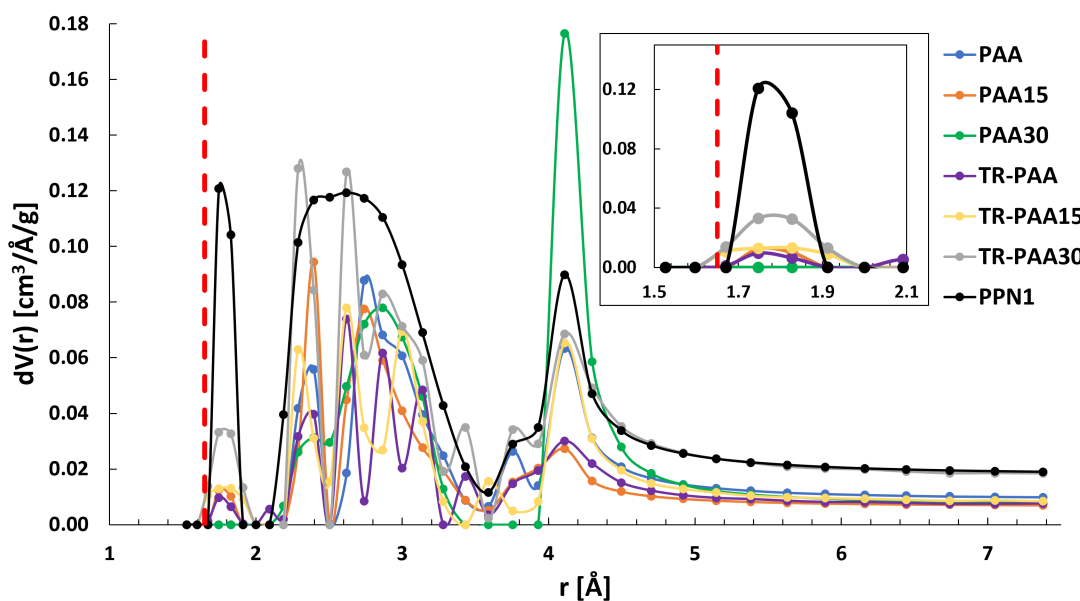


Figura 4.9: Distribución de tamaño de poros de las membranas de la familia de PAA y del PPN1, obtenidas de las medidas de adsorción de  $\text{CO}_2$ . La línea vertical roja indica el tamaño de la molécula de  $\text{CO}_2$ .

Aun si las PSD de las membranas puras y de matriz mixta tienen formas más complejas, tanto en las HPA como en las PAA, los picos están distribuidos en todos los casos alrededor de los tres picos del PPN1. Sin embargo, el primer intervalo, visualizado en detalle en los recuadros de ambas figuras, muestra como el primer pico

está ausente en las membranas poliméricas puras y sin tratamiento térmico, mientras que está presente en las demás membranas. En las MMMs el primer pico es siempre más bajo que el correspondiente para el PPN1, y esto se explica considerando que los poros más estrechos podrían no estar completamente evacuados aun después de largos tiempos de vacío. Esto podría deberse a la baja difusividad del polímero que disminuiría el gradiente de presión efectivo. En las muestras de TR-HPA y TR-PAA, la presencia de este pico se debe posiblemente al efecto del reordenamiento térmico, que provoca un aumento de la difusividad. Esto permite una mejor evacuación de los poros estrechos y facilita el acceso del  $\text{CO}_2$  a los mismos.

El reordenamiento térmico genera poros con un volumen significativo en torno a  $3.5 \text{ \AA}$  para las membranas de PAA y HPA. En todos los casos, la relevancia de esta población de pequeños poros aumenta con la carga del relleno. En el caso de las membranas de matriz mixta de HPA tratadas térmicamente, se observa un ensanchamiento del pico en comparación con el PPN1, y para la TR-HPA30 se aprecia una separación en dos picos distintos. Este fenómeno de ensanchamiento no se presenta en las membranas TR-PAA. Para obtener información cuantitativa sobre el volumen de los poros, se calculó el área bajo la PSD de cada membrana, en cada uno de los tres intervalos mencionados. En las figuras 4.10 y 4.11, respectivamente para las familias de membranas de HPA y PAA, se representan los volúmenes de poros de cada intervalo y el volumen total en función del porcentaje de relleno. Lo que se observa es que el volumen de poros aumenta al aumentar de la cantidad de PPN1 y con el tratamiento térmico. Esta tendencia está evidenciada por un ajuste lineal, que extrapola al valor correspondiente del PPN1 puro.

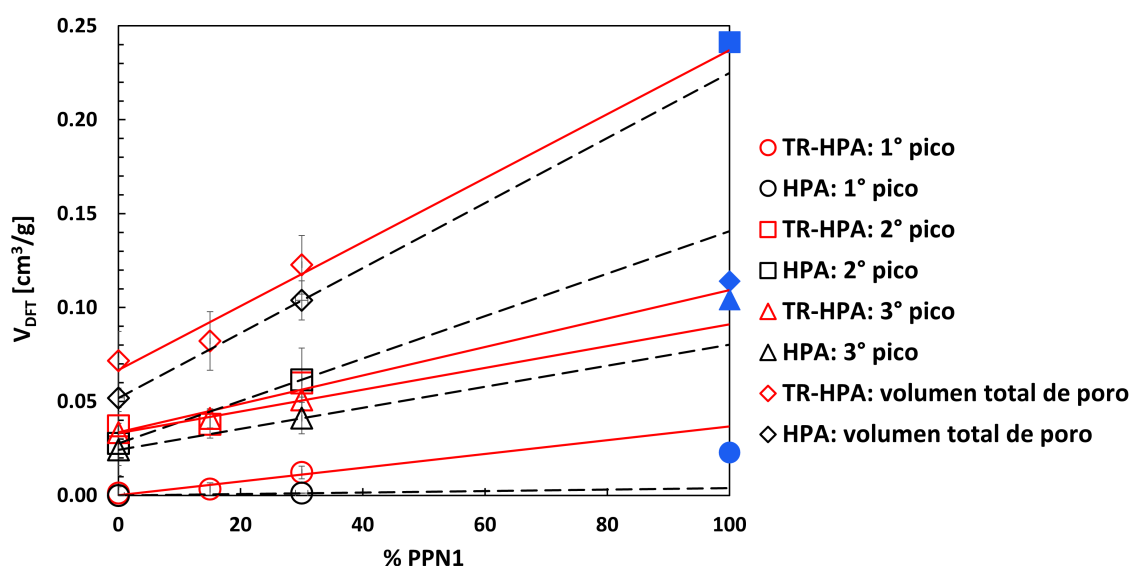


Figura 4.10: Evolución del volumen de poros para los tres rangos de tamaño de poro (centrados en  $3.5 \text{ \AA}$ ,  $5.26 \text{ \AA}$  y  $8.24 \text{ \AA}$ ), para las membranas de HPA en función del porcentaje de PPN1. La extrapolación al 100 % de contenido de PPN1 está en concordancia con los valores obtenidos experimentalmente de los volúmenes de poros para el PPN1 puro (símbolos azules).

## 4.2 Distribuciones de tamaño de poro

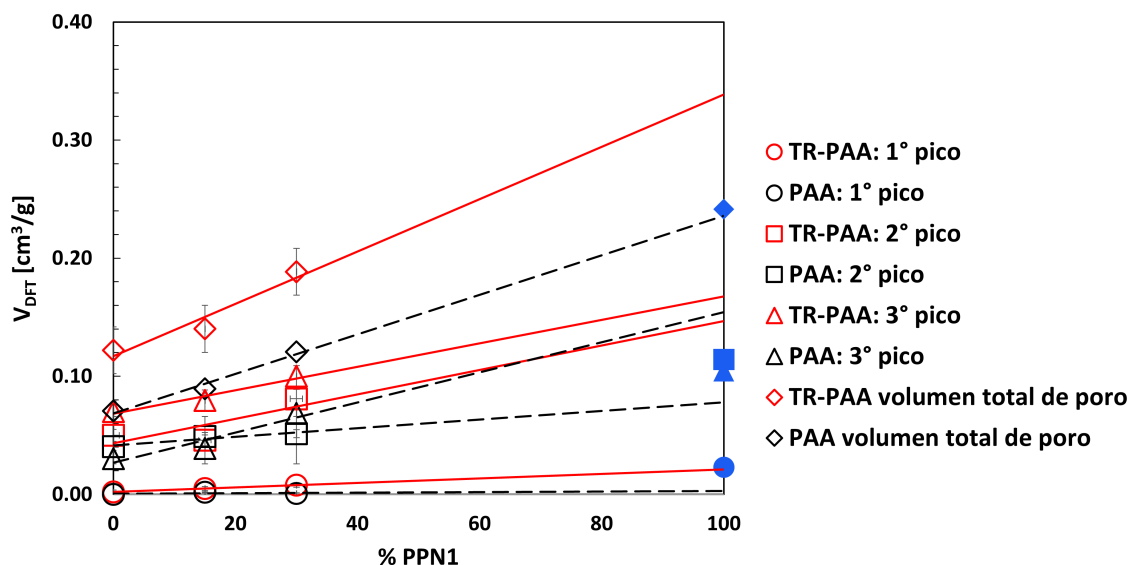


Figura 4.11: Evolución del volumen de poros para los tres rangos de tamaño de poro (centrados en 3.5Å, 5.26Å y 8.24Å), para las membranas de PAA en función del porcentaje de PPN1. La extrapolación al 100% de contenido de PPN1 está en concordancia con los valores obtenidos experimentalmente de los volúmenes de poros para el PPN1 puro (símbolos azules).

Los valores obtenidos de los valores medios  $\mu$  y de las desviaciones estándar  $\sigma$  de los ajustes gaussianos para cada una de las membranas se resumen en la tabla 4.1.

Parámetros de los ajustes gaussianos $\mu \pm \sigma$ (Å)			
	1er pico (3.1-4.2 Å)	2do pico (4.2-7.2 Å)	3er pico (7.2-15 Å)
PNN1	3.57 ± 0.04	5.38 ± 0.75	7.53 ± 4.68
HPA	-	5.82 ± 0.68	8.25 ± 0.55
HPA30	3.57 ± 0.04	5.21 ± 0.65	8.23 ± 0.27
TR-HPA	3.59 ± 0.15	5.60 ± 0.74	6.69 ± 4.51
TR-HPA15	3.61 ± 0.22	5.48 ± 0.72	8.22 ± 4.50
TR-HPA30	3.64 ± 0.28	5.45 ± 0.71	8.49 ± 4.50
PAA	-	5.71 ± 0.64	8.38 ± 0.74
PAA15	3.57 ± 0.04	5.49 ± 0.69	8.14 ± 0.40
PAA30	-	5.66 ± 0.56	8.35 ± 0.14
TR-PAA	3.57 ± 0.10	5.56 ± 0.78	7.56 ± 4.31
TR-PAA15	3.58 ± 0.21	5.51 ± 0.77	8.38 ± 4.00
TR-PAA30	3.58 ± 0.16	5.44 ± 0.83	8.57 ± 4.06

Tabla 4.1: Parámetros obtenidos (valor medio  $\mu$  y desviación estándar  $\sigma$ ) de los ajustes gaussianos en cada intervalo de tamaño de poro, para todas las muestras.

El primer pico de las membranas sin tratamiento térmico tiene el mismo  $\mu$  y  $\sigma$  que el primer pico del relleno y esto nos dice que este pico se puede atribuir al relleno. El valor medio  $\mu$  y la desviación estándar  $\sigma$  del primer pico aumentan con el aumento de relleno para las membranas con reordenamiento térmico. Gráficamente, esto se puede ver en la figura 4.12 respectivamente para  $\mu$  (a) y  $\sigma$  (b) de las membranas TR-HPA y TR-PAA. El tamaño de la molécula de  $\text{CO}_2$  es siempre más bajo, pero cercano, al máximo valor obtenido para el valor medio del primer pico. En consecuencia, se puede concluir que el primer pico tiene un mayor impacto en la difusividad, mientras que el segundo y tercer pico son más determinantes en términos de solubilidad.

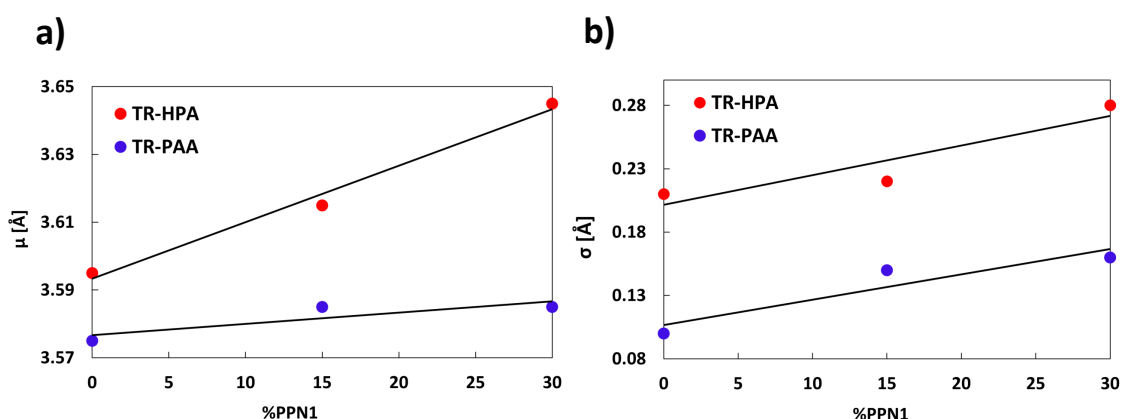


Figura 4.12: Valor medio  $\mu$  (a) y desviación estándar  $\sigma$  (b) de los ajustes gaussianos del primer pico en función del porcentaje de PPN1 para las membranas de TR-HPA (en rojo) y TR-PAA (en azul).

Las PSD también se pueden obtener a partir de las medidas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K, usando siempre la NLDFIT y un modelo de poros de tipo rendija, en el rango entre 3.5 Å y 400 Å. En nuestro caso se detectaron poros entre 20 Å y 250 Å de diámetro. Las distribuciones obtenidas se ven en las figuras 4.13 y 4.14 respectivamente para las familias de membranas de HPA y de PAA. Todas las distribuciones son lognormales y presentan un pico en 30 Å de diámetro con un decaimiento lento hacia poros más grandes. El volumen de poros obtenido con  $\text{N}_2$  es siempre menor que ese detectado con  $\text{CO}_2$ . En promedio, es dos veces menor que el detectado con  $\text{CO}_2$  en las membranas de HPA y TR-HPA, y cinco veces menor en las membranas de PAA y TR-PAA. Esto puede ser debido a que, como se ha mencionado anteriormente, el nitrógeno no penetra tan bien en los poros más pequeños como el dióxido de carbono, debido al tamaño mayor de las moléculas o a la menor afinidad. También pudiera ser posible que a 77 K ocurra un colapso de la estructura del material y que por este motivo desaparezcan los poros más pequeños. Sin embargo, se excluyó esta última hipótesis como factor relevante dado que se llevaron a cabo mediciones adicionales con  $\text{CO}_2$

## 4.2 Distribuciones de tamaño de poro

después de haber realizado las mediciones con  $N_2$ , y las diferencias obtenidas en comparación con las medidas iniciales fueron inferiores al 2.5 % para las membranas PAA y TR-PAA, e inferiores al 5 % para las membranas HPA y TR-HPA.

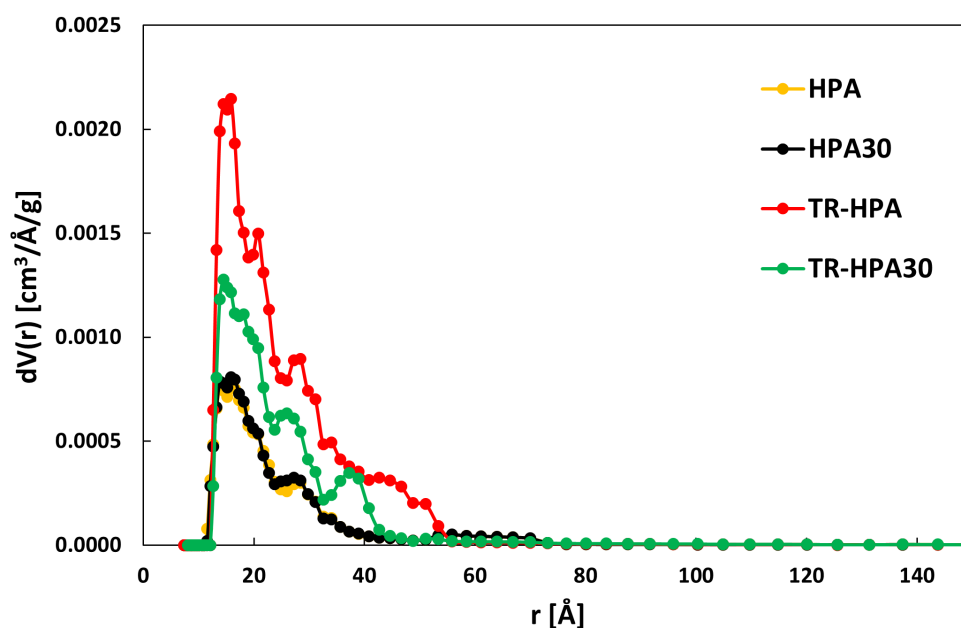


Figura 4.13: Distribución de tamaño de poro de las membranas de la familia de HPA a partir de medidas con  $N_2$  a 77 K.

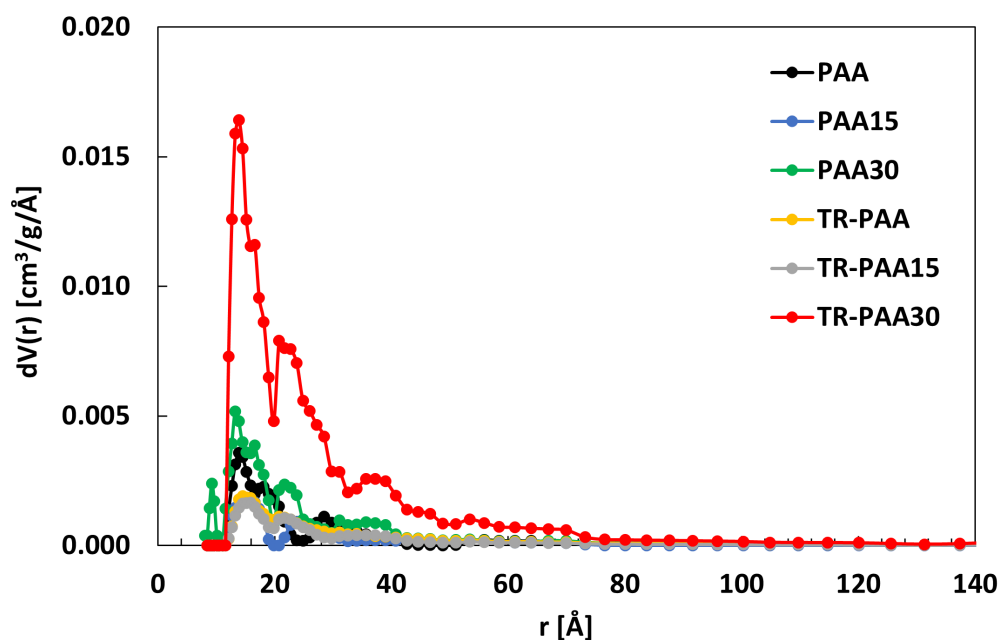


Figura 4.14: Distribución de tamaño de poro de las membranas de la familia de PAA a partir de medidas con  $N_2$  a 77 K.

### 4.3. Fracción de volumen libre

A la hora de evaluar la fracción de volumen libre no se deben considerar las fracturas y fisuras derivadas de la mezcla entre matriz y relleno, ya que los grandes intersticios no contribuyen a la permeabilidad por difusión y solubilidad. Es necesario enfocarse en los poros de diámetro entre 3 Å y 15 Å, detectados mediante el método de adsorción con CO<sub>2</sub>. Los poros detectados con N<sub>2</sub>, con diámetros entre 20 Å y 250 Å, permitirían flujos de tipo Knudsen, donde dominan las características macroscópicas propias de caminos accesibles a las moléculas del gas más anchos. Estos caminos más anchos producen efectos aleatorios en la permeabilidad, consecuencia de defectos interfaciales indeseados en la membrana producidos en el proceso de fabricación. Además, el volumen detectado por el CO<sub>2</sub> es de 2 a 5 veces más grande que ese correspondiente a los poros detectados por el N<sub>2</sub>, y esto permite asumir que, en la determinación de la fracción del volumen libre, la influencia de los poros más anchos es más baja. Por lo tanto las fracturas (burbuja, fisuras, etc) disminuyen la densidad real de la membrana de matriz mixta de modo que la densidad usada para calcular el volumen específico debe ser corregida, y esto es necesario tenerlo en cuenta tanto en el cálculo con los volúmenes de Van der Waals como en el cálculo con medidas de adsorción. Esto se debe a que las densidades fueron medidas a través de un procedimiento basado en el método de Arquímedes. La corrección de las densidades se puede hacer teniendo en cuenta los poros detectados con N<sub>2</sub> para obtener así la densidad corregida  $\rho_{corr}$  de las componentes de la membrana de matriz mixta hipotéticamente sin defectos.

En la figura 4.15 se muestran los valores de FFV obtenidos a través de los volúmenes de Van der Waals y a través de las medidas de adsorción de CO<sub>2</sub>, habiendo usado respectivamente las ecuaciones (2.10) y (2.16). También se incluyeron, para comparar, los valores obtenidos mediante las medidas de permeabilidad, realizadas anteriormente en [4]. Se comparan, además, los resultados obtenidos antes y después de corregir la densidad. Se observa como, en todos los casos, las tendencias coinciden, es decir, la fracción de volumen libre aumenta al aumentar de la cantidad de relleno introducido.

Hay un acuerdo entre todos los métodos, aunque en el caso del HPA y del TR-HPA las desviaciones son ligeramente más significativas. Ambos casos demuestran muy poco CO<sub>2</sub> adsorbido en los poros más estrechos, lo cual puede ser debido a la dificultad de evacuación de estos poros. Esto podría estar relacionado, de acuerdo a estudios anteriores, con la baja permeabilidad (y alta selectividad) demostrada por estas membranas, que podría deberse a una mejor adaptación de los procedimientos utilizados a las membranas de permeabilidad relativamente alta. La técnica funciona bien para las membranas de PAA y TR-PAA.

Teniendo en cuenta las barras de error, los valores de FFV obtenidos con adsorción de CO<sub>2</sub> y los valores obtenidos usando los volúmenes de Van der Waals, usando las densidades corregidas en ambos métodos, se superponen para todas las membranas [12].

### 4.3 Fracción de volumen libre

Comparando con los FFV obtenidos con medidas de permeabilidad y publicados en [4], se observa que son generalmente menores (siendo la incertidumbre también menor debido al procedimiento de cálculo). Esto es razonable ya que las fracturas y las fisuras entre los bordes del relleno y la matriz polimérica contribuyen también a la permeabilidad aún cuando permiten obtener volúmenes de poros total más pequeños. Además, la diferencia de temperatura entre las medidas de permeabilidad (308.15 K) y las de adsorción (273.15 K) contribuye a aumentar esta diferencia.

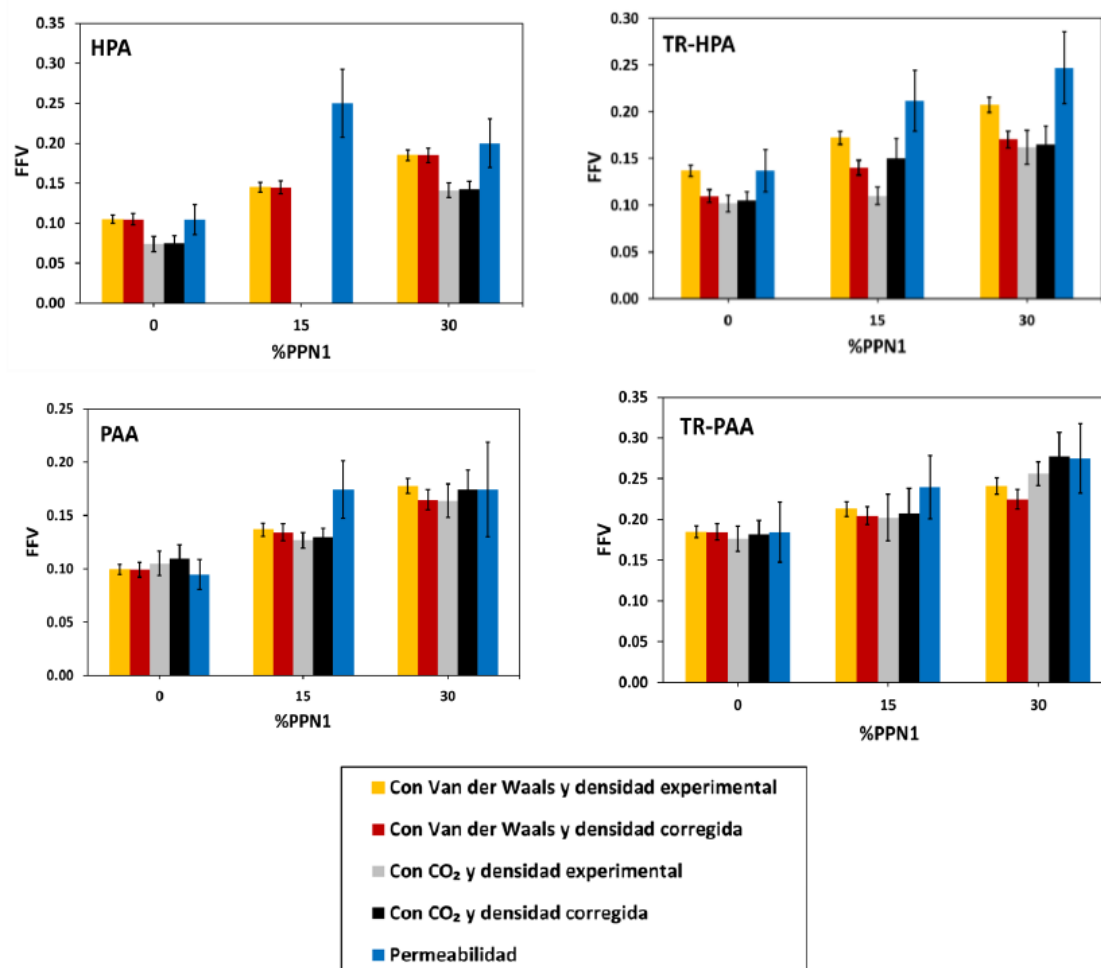


Figura 4.15: Comparación de los valores de fracción de volumen libre obtenidos mediante adsorción de CO<sub>2</sub> con otros métodos.



# Capítulo 5

## Conclusiones

En este trabajo, en base a las medidas de adsorción-desorción de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, se han caracterizado distintos tipos de membranas de separación de gases: membranas poliméricas con los polímeros copolyamides-copoly-o-hydroxyamide y copoly-o-hydroxyamide-amide, membranas de matriz mixta donde a las matrices poliméricas anteriores se les ha añadido PPN1 (tripticeno-isatina) y membranas obtenidas a partir del reordenamiento térmico tanto de las membranas poliméricas como de las MMMs.

Estas medidas han permitido implementar un método de determinación experimental de la fracción del volumen libre, aplicado a distintos tipos de materiales. Los resultados están en concordancia con los métodos usualmente utilizados para determinar esta magnitud, como el basado en la determinación del volumen de Van der Waals o a partir de medidas de permeabilidad. El uso de CO<sub>2</sub> como adsorbato permite prever que este método se puede extender a cualquier material que muestre adsorción a este gas, incluso a bajas presiones, como otros polímeros reordenados térmicamente, polímeros ultrapermeables o polímeros de microporosidad intrínseca (PIM).

A partir de los datos de adsorción de CO<sub>2</sub> y utilizando el método NLDFT se han detectado tres grupos de tamaños de poro en el rango más pequeño (entre 3 Å y 15 Å). Estos tamaños son los responsables del proceso de transporte por solución-difusión. Los tamaños de poro más pequeños (cerca del tamaño de las moléculas de gas) son los que principalmente controlan la difusión a través de los microporos, modulando la contribución de la matriz polimérica. El resto de tamaños son los responsables del proceso de disolución del gas debido a la capacidad de condensación por tamaño y a la afinidad.

Utilizando los datos de adsorción de N<sub>2</sub> se determinaron los poros asociados a los defectos, fisuras o huecos y debidos a la deficiente integración entre los elementos de las MMMs (tamaños entre 20 Å y 250 Å), los cuales contribuyen a incrementar la permeabilidad por el mecanismo de tipo Knudsen. Con esta determinación se corrigió la densidad evaluada experimentalmente para tener así en cuenta sólo los efectos de los materiales en la determinación de la fracción de volumen libre.

# Bibliografía

- [1] P. Li, Z. Wang, Z. Qiao, Y. Liu, X. Cao, W. Li, J. Wang, and S. Wang. Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification. *Journal of Membrane Science*, 495:130–168, 2015.
- [2] S. Sonawane, P. Thakur, S.H. Sonawane, and B.A. Bhanvase. Nanomaterials for membrane synthesis: Introduction, mechanism, and challenges for wastewater treatment. In *Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment*, pages 537–553. Elsevier, 2021.
- [3] C. Soto, L. Palacio, R. Muñoz, P. Prádanos, and A. Hernandez. Recent advances in membrane-based biogas and biohydrogen upgrading. *Processes*, 10(10):1918, 2022.
- [4] C. Soto, B. Comesaña-Gandara, Á. Marcos, P. Cuadrado, L. Palacio, Á.E. Lozano, C. Álvarez, P. Prádanos, and A. Hernandez. Thermally rearranged mixed matrix membranes from copoly (o-hydroxyamide) s and copoly (o-hydroxyamide-amide) s with a porous polymer network as a filler—a comparison of their gas separation performances. *Membranes*, 12(10):998, 2022.
- [5] H. Lin and Y. Ding. Polymeric membranes: chemistry, physics, and applications. *Journal of Polymer Science*, 58(18):2433–2434, 2020.
- [6] X. Qian, M. Ostwal, A. Asatekin, G.M. Geise, Z.P. Smith, W.A. Phillip, R.P. Lively, and J.R. McCutcheon. A critical review and commentary on recent progress of additive manufacturing and its impact on membrane technology. *Journal of Membrane Science*, 645:120041, 2022.
- [7] D.F. Sanders, Z.P. Smith, R. Guo, L.M. Robeson, J.E. McGrath, D.R. Paul, and B.D. Freeman. Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review. *Polymer*, 54(18):4729–4761, 2013.
- [8] L.M. Robeson. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *Journal of Membrane Science*, 62(2):165–185, 1991.
- [9] L.M. Robeson, W.F. Burgoyne, M. Langsam, A.C. Savoca, and C.F. Tien. High performance polymers for membrane separation. *Polymer*, 35(23):4970–4978, 1994.
- [10] L.M. Robeson. The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*, 320(1-2):390–400, 2008.

- 
- [11] J. Dechnik, J. Gascon, C.J. Doonan, C. Janiak, and C.J. Sumby. Mixed-matrix membranes. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(32):9292–9310, 2017.
- [12] C. Soto, J. Carmona, B.D. Freeman, L. Palacio, A. González-Ortega, P. Prádanos, Á.E. Lozano, and A. Hernandez. Free volume and permeability of mixed matrix membranes made from a terbutyl-m-terphenyl polyamide and a porous polymer network. *Polymers*, 14(15):3176, 2022.
- [13] C. Soto, E.S. Torres-Cuevas, L. Palacio, P. Prádanos, B.D. Freeman, Á.E. Lozano, A. Hernández, and B. Comesaña-Gándara. Gas permeability, fractional free volume and molecular kinetic diameters: The effect of thermal rearrangement on ortho-hydroxy polyamide membranes loaded with a porous polymer network. *Membranes*, 12(2):200, 2022.
- [14] C. Soto, C.A. Lugo, S. Rodríguez, L. Palacio, Á.E. Lozano, P. Prádanos, and A. Hernandez. Enhancement of co<sub>2</sub>/ch<sub>4</sub> 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*, 247:116895, 2020.
- [15] Y. Yampolskii. *Fractional Free Volume (FFV)*, pages 818–819. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016.
- [16] D. Roilo. *Gas transport properties and free volume structure of polymer nanocomposite membranes*. Phd thesis, University of Trento, 2017.
- [17] W.M. Lee. Selection of barrier materials from molecular structure. *Polymer Engineering & Science*, 20(1):65–69, 1980.
- [18] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, and M. Thommes. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, volume 16. Springer Science & Business Media, 2006.
- [19] K.S.W. Sing. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4):603–619, 1985.
- [20] J. Fu, Y. Tian, and J. Wu. Classical density functional theory for methane adsorption in metal-organic framework materials. *AIChE Journal*, 61(9):3012–3021, 2015.
- [21] A. Dąbrowski. Adsorption—from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3):135–224, 2001.
- [22] Th.A. Steriotis, K.L. Stefanopoulos, A.Ch. Mitropoulos, and N.K. Kanellopoulos. Membrane characterisation by combination of static and dynamic techniques. In N.K. Kanellopoulos, editor, *Recent Advances in Gas Separation by Microporous Ceramic Membranes*, volume 6 of *Membrane Science and Technology*, pages 1–34. Elsevier, 2000.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [23] D. Dollimore, P. Spooner, and A.J.S.T. Turner. The BET method of analysis of gas adsorption data and its relevance to the calculation of surface areas. *Surface Technology*, 4(2):121–160, 1976.
- [24] F. Ambroz, T.J. Macdonald, V. Martis, and I.P. Parkin. Evaluation of the BET theory for the characterization of meso and microporous mofs. *Small Methods*, 2(11):1800173, 2018.
- [25] J. Landers, G.Y. Gor, and A.V. Neimark. Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 437:3–32, 2013.
- [26] N.A. Seaton, J.P.R.B. Walton, and N. Quirke. A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements. *Carbon*, 27(6):853–861, 1989.
- [27] J.D. Weeks, D. Chandler, and H.C. Andersen. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *The Journal of chemical physics*, 54(12):5237–5247, 1971.
- [28] A.X. Wu, S. Lin, K.M. Rodriguez, F.M. Benedetti, T. Joo, A.F. Grosz, K.R. Storme, N. Roy, D. Syar, and Z.P. Smith. Revisiting group contribution theory for estimating fractional free volume of microporous polymer membranes. *Journal of Membrane Science*, 636:119526, 2021.
- [29] A. Bondi. Van der Waals volumes and radii. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(3):441–451, 1964.
- [30] A.A. Bondi. *Physical properties of molecular crystals liquids, and glasses*. John Wiley & Sons, 1968.
- [31] Dassault Systèmes. Biovia materials studio, 2017.
- [32] Inc A. Paar QuantaTec. *Autosorb iQ/ASiQwin Operating Manual*. Quantachrome Instruments.
- [33] C. Soto. *Development of membrane processes for the selective separation of CO<sub>2</sub> from Biogas and Biohydrogen*. Phd thesis, Universidad de Valladolid, April 2023.
- [34] B. Lopez-Iglesias, F. Suárez-García, C. Aguilar-Lugo, A. González Ortega, C. Bartolomé, J.M. Martínez-Ilarduya, J.G. de la Campa, Á.E. Lozano, and C. Álvarez. Microporous polymer networks for carbon capture applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(31):26195–26205, 2018.