

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA
MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES



PROTOCOLO DE INVESTIGACIÓN

**PREPARACIÓN DE MEMBRANAS HÍBRIDAS POLÍMERO/ZIFs PARA LA
PERMEACIÓN DE CO₂**

PRESENTA

Ing. Martín Carbajal Aguilar

TUTOR ACADÉMICO

Dr. Víctor Varela Guerrero

TUTORES ADJUNTOS

Dr. Erick Cuevas Yáñez

Dr. Gonzalo Martínez Barrera

		Contenido.	
Resumen.			1
Introducción.			2
1. Antecedentes.			4
1.1.	Membranas.		4
1.1.1.	Clasificación de membranas.		5
1.1.2.	Mecanismos de transferencia de membranas.		7
1.1.3.	Aplicaciones de las membranas.		8
1.1.4.	Membranas Híbridas.		8
1.2.	Polímeros.		10
1.2.1.	Clasificación de los polímeros.		11
1.2.2.	Polietileno (PE).		13
1.2.2.1.	Polietileno de Baja Densidad (LDPE).		14
1.2.2.1.1.	Propiedades.		14
1.2.2.1.1.1.	Físicas.		15
1.2.2.1.1.2.	Mecánicas.		15
1.2.2.1.1.3.	Eléctricas.		15
1.2.2.1.1.4.	Térmicas.		16
1.2.2.1.1.5.	Químicas.		16
1.3.	Redes Metal Orgánicas (MOFs).		16
1.3.1.	Síntesis de MOFs.		17
1.3.1.1.	Evaporación Lenta.		18
1.3.1.2.	Solvotermal.		18
1.3.1.3.	Microondas.		18
1.3.1.4.	Electroquímica.		18
1.3.1.5.	Mecano-química.		19
1.3.1.6.	Sono-química.		19
1.4.	Redes Zeolíticas de Imidazolatos (ZIFs).		19
1.4.1.	ZIF-8.		21
1.5.	Hipótesis.		23
1.6.	Objetivo general.		23
1.6.1.	Objetivos específicos.		23
1.7.	Metas.		23
2. Desarrollo Experimental.			24
2.1.	Material, Equipo y Reactivos.		24
2.1.1.	Material.		24
2.1.2.	Equipo.		25
2.1.2.1.	Proceso.		25
2.1.2.2.	Caracterización.		25
2.1.2.2.1.	Análisis de Composición.		26
2.1.2.2.1.1.	Espectroscopia de Infrarrojo (IR).		26
2.1.2.2.1.2.	Difracción de Rayos X (XRD).		27
2.1.2.2.2.	Análisis Morfológico.		27
2.1.2.2.2.1.	Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).		27

2.1.2.2.2.2. Análisis de las Propiedades Texturales (Fisorción).	28
2.1.2.2.3. Propiedades Físicas.	28
2.1.2.2.3.1. Propiedades Térmicas.	28
2.1.2.2.3.1.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis de Termogravimetría (TGA).	29
2.1.2.2.3.2. Propiedades de Transporte.	29
2.1.2.2.3.2.1. Permeación.	29
2.1.3. Reactivos.	29
2.2. Producción de las Membranas Híbridas o MMMs.	30
2.2.1. Obtención del LDPE.	30
2.2.2. Fabricación del Soporte.	31
2.2.3. Modificación del Soporte para Funcionalización.	31
2.2.4. Crecimiento Solvotermal <i>In-situ</i> de Películas de ZIF-8.	32
3. Resultados y Discusión.	34
4. Conclusiones.	50
5. Bibliografía	52
6. Anexos	55
6.1. DRX.	55
6.2. SEM.	56
6.3. IR.	57
6.4. TGA/DSC.	58
6.5. Permeación.	59
6.6. Artículo enviado a la revista FUEL en 2016.	63

Contenido de figuras

Figura 1 Esquema general de una membrana empleada en permeación ¹¹ .	4
Figura 2 Clasificación de membranas de acuerdo a su tamaño de poro ¹⁴ .	6
Figura 3 Clasificación de membranas de acuerdo a su naturaleza y estructura ¹⁵ .	6
Figura 4 Mecanismos de transferencia de materia en membranas ¹¹ .	8
Figura 5 Elementos publicados por año sobre membranas híbridas aplicadas en el área de ciencia de materiales ²² .	9
Figura 6 Permeación utilizando Poliimida P84 con HKUST-1 ²³ .	10
Figura 7 Clasificación de los polímeros ²⁴ .	11
Figura 8 Clasificación de los polímeros sintéticos ²⁴ .	11
Figura 9 Clasificación de los plásticos ²⁴ .	12
Figura 10 Clasificación de los termoplásticos ²⁴ .	13
Figura 11 Aplicación de los MOFs ³⁵ .	17
Figura 12 Representa a los ZIFs, en la cual: IM simboliza al imidazolato y M al ion metálico ³⁹ .	20
Figura 13 Elementos publicados por año sobre ZIFs en el área de ciencia de materiales ²² .	20
Figura 14 Elementos publicados por año sobre ZIF-8 en el área de ciencia de materiales ²² .	21
Figura 15 Esquema de las técnicas de caracterización.	26
Figura 16 (a) Obtención del Polialuminio, (b) Obtención del LDPE.	30
Figura 17 Modificación del soporte o membrana para ZIF-8.	32
Figura 18 Crecimiento solvotermal In situ de películas de ZIF-8.	33
Figura 19 Micrografías de SEM de ZIF-8 obtenidas con una intensidad de 5 kV a 100 y 50 μm .	36
Figura 20 Espectro de difracción de cristales de ZIF-8.	37
Figura 21 Micrografías de SEM obtenidas con una intensidad de 5 kV a 2, 10 y 100 μm como se observa, para la síntesis de las membranas híbridas se realizaron a diferentes tiempos 3 h (a), 6 h (b), 12 h (c, f), 24 h (d) y 48 h (e) y con una temperatura de 70 °C.	38
Figura 22 Micrografías de SEM obtenidas con una intensidad de 5 kV a 10 y 20 μm como se observa, la síntesis de las membranas híbridas se realizaron con un tiempo 24 h (a, b) y con una temperatura de 70 °C.	39

Figura 23 Espectro de difracción de cristales de simulación de ZIF-8 ⁸ y (a) espectro de difracción de la membrana híbrida completamente integrada, con un tiempo de síntesis in situ de 24 h a 70 °C.	40
Figura 24 Espectros de FT-IR de ZIF-8 (azul) y MMMs (membrana de ZIF-8, malla y LDPE) ⁵¹ .	41
Figura 25 Análisis DSC/TG de la MMMs.	44
Figura 26 Resultados de permeación de gases puros (H ₂ , CO ₂ y N ₂) para las membranas híbridas o MMMs a 25 °C y con una presión de alimentación constante.	46
Figura S 1 Difractograma de las membranas es como la del LDPE.	55
Figura S 2 SEM si crecimiento de cristales de ZIF-8 a 100 y 500 µm.	56
Figura S 3 microscopia del espesor de las membranas híbridas a 500 y 200 µm.	56
Figura S 4 Espectros de IR de la malla, malla/LDPE, malla/LDPE funcionalizado, LDPE y MMMs.	57
Figura S 5 Análisis de DSC/TG de (a) malla, (b) malla/LDPE y (c) malla/LDPE funcionalizado.	58
Figura S 6 Celda de permeación, el CO ₂ ingresa por la parte inferior y el vacío se genera en la parte superior.	59
Figura S 7 Comportamiento de las membranas utilizadas para la permeación de gases.	62
Contenido de tablas.	
Tabla 1 Datos presentes en el espectro de FT-IR.	42
Tabla 2 Diámetro cinético de los gases usados en el presente estudio ⁵⁷ .	45
Tabla 3 Resultados de permeación de CO ₂ en la membrana de ZIF-8 a una presión y temperatura constante, en comparación con los datos (McCarthy et al y Bux et al.) ^{8,42}	47
Tabla 4 Permeación promedio de las MMMs, comparadas con McCarthy y Bux ^{8,42} .	48
Tabla S 1 Permeación de gases a 4 membranas de 3 diferentes tipos (MMMs, malla/LDPE y malla/LDPE funcionalizada).	60
Tabla S 2 Permeación de las membranas híbridas, para observar el comportamiento dependiendo del diámetro cinético de cada gas.	61
Tabla S 3 Permeación de gases de las membranas comparadas con McCarthy y Bux ^{8,42} .	61

Resumen.

El presente trabajo se centró en las membranas híbridas o membranas de matriz mixta (MMMs, por sus siglas en inglés), las cuales cuentan con un alto potencial en la investigación y desarrollo en la separación de gases en virtud de su alta selectividad en gases puros o mezclados. Los materiales que las componen tienen diversos tamaños de poro lo que hace que funcione como un tamiz específico para la separación de gases. Se sintetizaron MMMs para la permeación de Bióxido de Carbono (CO₂) compuestas de tres materiales: ZIF-8 (por sus siglas en inglés, Zeolitic Imidazolate Framework) el cual está formado por iones de zinc y 2-metilimidazol (ligando), polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés, Low Density Polyethylene) el cual es un polímero que se utiliza como soporte y por ultimo una malla de acero inoxidable para dar una resistencia mecánica al soporte.

El LDPE y la malla de acero inoxidable se utilizaron como soporte de la membrana híbrida polímero/ZIFs para dar las dimensiones (espesor y diámetro) y morfología de la MMMs a través de una técnica de procesamiento llamado recubrimiento por centrifugación (*spin coating*, en inglés) que ofrece un potencial alto para la fabricación de membranas libres de defectos, el polímero fue depositado sobre una malla de acero inoxidable para cubrirla por completo y de esta manera obtener los soportes.

Las MMMs fueron sintetizadas mediante un proceso de crecimiento solvotermal *in-situ*; donde se realiza la funcionalización de la superficie del soporte generado por *spin coating*, para posteriormente caracterizarlas y realizarles las pruebas de permeación de CO₂.

Los resultados muestran una membrana híbrida completamente integrada, sin fracturas ni defectos (evaluada por microscopía electrónica de barrido), su fase establecida (mediante difracción de rayos X) y una estabilidad térmica de 300 °C (mediante análisis Termogravimétrico). Posteriormente se realizaron las pruebas de permeación de gases; lo cual confirma la permeación de CO₂.

Introducción.

El proyecto de esta tesis se centra en la preocupación que hoy en día existe a nivel mundial por el calentamiento global debido a la emisión de gases de efecto invernadero, así como en la disponibilidad de los combustibles fósiles y sus derivados, lo que ha generado cuestiones sobre el desarrollo de procesos de separación que sean energéticamente eficientes y amables con el medio ambiente en la captura de CO₂, así como en la purificación de gas natural y agua. Los procesos comunes de separación de gas son la destilación criogénica, la absorción y la adsorción por oscilación de presión. Son procesos de alto consumo energético, también requieren equipos especiales lo que aumenta el capital y costo operativo¹.

Las membranas cuentan con un gran potencial como alternativas a los procesos industriales convencionales, reduciendo los costos energéticos y el impacto ambiental, esto debido a que ofrecen facilidad de operación, alta estabilidad y eficiencia a bajos costos de operación, con un requerimiento bajo de energía^{1,2}.

Las membranas poliméricas convencionales usadas en separación de gas poseen una alta selectividad, presentan baja permeabilidad ya que poseen propiedades mecánicas deseables y facilidad de fabricación, así mismo se cuenta con una gran variedad como son acetato de celulosa, polisulfonas, policarbonatos y poliimidas. Su rendimiento está restringido por el intercambio entre la permeabilidad y selectividad^{1,3-6}.

Las MMMs han generado un gran interés debido a sus aplicaciones en la separación de gases, ya que pueden combinar una permeabilidad y selectividad superior a los materiales inorgánicos y poliméricos. En este tipo de membranas se mantiene un polímero en la fase continua y la fase dispersa pueden ser zeolitas, tamices moleculares, MOFs (por sus siglas en inglés, Metal Organic Frameworks), ZIFs, cargas u otro tipo de materiales de relleno^{4,7,8}.

Es por esto que en este trabajo se desarrollan MMMs compuestas de LDPE, ZIF-8 y malla de acero inoxidable para ser utilizadas en la permeación de CO₂. En las

siguientes páginas se describen las membranas y sus tipos, los MOFs con sus procesos de síntesis así como su aplicación en la permeación de gases. También se explica la producción de ZIF-8 y se muestran las técnicas de análisis de caracterización. En la parte de anexos se incluye un artículo generado durante la investigación y desarrollo, así como anexos de figuras y cálculos de permeación.

1. Antecedentes.

1.1. Membranas.

Una membrana puede definirse como un material que actúa de barrera entre 2 fluidos, lo que a su vez restringe o favorece el movimiento de uno o más componentes de dichos flujos a través de ella^{9,10}. Esta también puede ser utilizada como una barrera que impide el paso de sustancias u organismos específicos, todo esto dependiendo de su tamaño de poro dependiendo del material utilizado para su formación. Al utilizar una membrana, la corriente que es rechazada se nombra retenido y lo que logra pasar a través es llamado permeado, esto se puede observar un esquema general del proceso de permeado en la Figura 1.

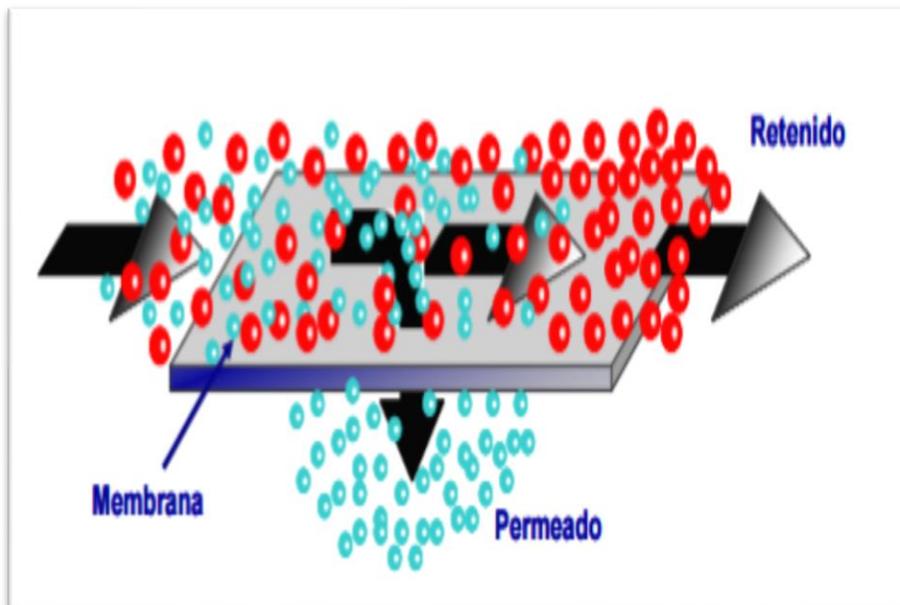


Figura 1 Esquema general de una membrana empleada en permeación ¹¹.

Las membranas pueden ser formadas a partir de distintos materiales como: metales, cristales, cerámicos y polímeros, son simétricas o asimétricas esto basándose en su formación¹². En 1748 Abbe Nollet descubrió el fenómeno de la ósmosis con las membranas naturales¹³, posteriormente Matteucci investigó la anisotropía con membranas naturales en 1845, al siguiente año Fick desarrolló la primera membrana sintética a partir de nitrocelulosa. En el año 1866 Graham realizó

investigaciones sobre diálisis y permeación de gases a partir de membranas de caucho¹³.

En el año de 1867 Traube elaboró ósmosis inversa con membranas sintéticas, 10 años después Pfeffer produjo lo mismo pero partiendo de membranas cerámicas, en ese mismo año Gibbs y Van't Hoff dan a conocer la teoría del fenómeno de la ósmosis¹³.

Hasta el año 1911, Donnan realizó la ley de distribuciones. En 1926 Abel desarrolló investigaciones sobre diálisis con animales, desde este año hasta 1931 se realizaron experimentos en ósmosis inversa manufacturados por Michaels, Manegold y McBain. En 1934 Elder expuso sus estudios sobre electrodiálisis y posteriormente en el año 1957 Kammermeyer publicó sus análisis sobre separación de gases con silicona de caucho así como la pervaporización de mezclas azeotrópicas. Tres años después, Lonsdale muestra su investigación de membranas compuestas¹³.

Loeb y Surirayan realizaron la preparación de membranas asimétricas así como el control del tamaño de poro, Mahon manifestó las membranas capilares. En 1977 Goddar muestra los modelos de transporte simple utilizados en membranas, posteriormente Leblanc desarrolla las membranas con cargadores inmovilizados, Yoshikawa revela las membranas con centros activos. En el año de 1989 Cussler, Aris y Brown exponen su modelo de la cadena de transporte simple y en 1990 Rautenbach genera las membranas en procesos híbridos¹³.

1.1.1. Clasificación de membranas.

Como se aprecia en los párrafos anteriores se ha fructificado en la amplitud de membranas de diversos materiales, por lo cual estas poseen diferente tamaño de poro. En la Figura 2 se muestra una clasificación, tomando la dimensión o magnitud del poro como punto de partida para la agrupación o la categorización, que va desde nanómetros hasta micrómetros¹⁴:

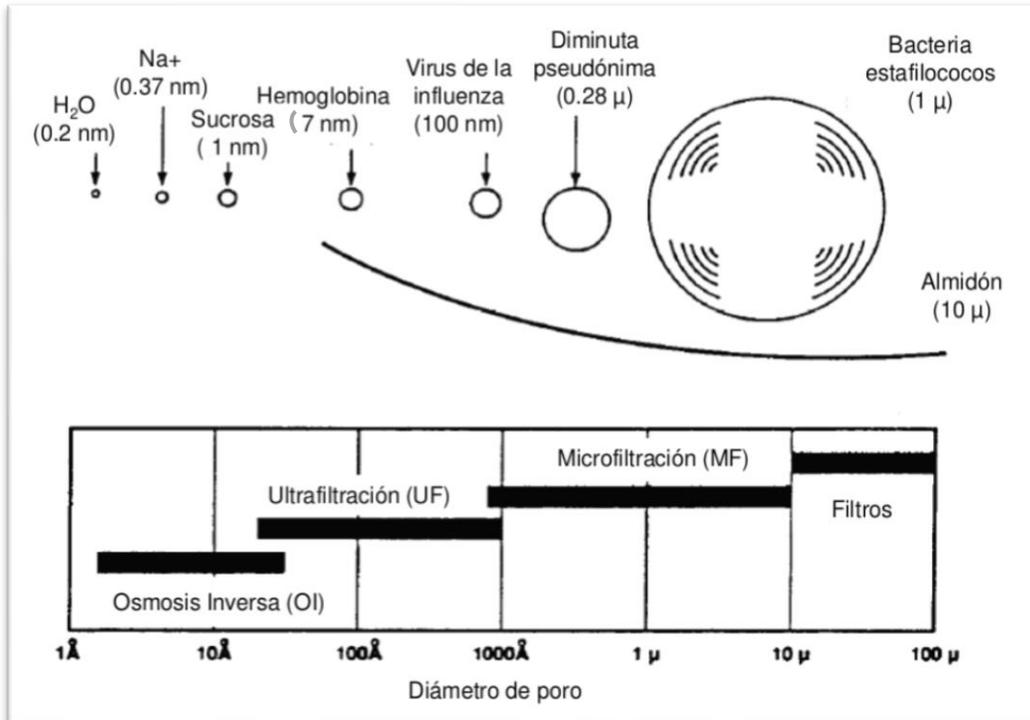


Figura 2 Clasificación de membranas de acuerdo a su tamaño de poro ¹⁴.

Las membranas también se pueden clasificar de acuerdo al tipo de estructura, así como por su naturaleza, observa en la Figura 3:

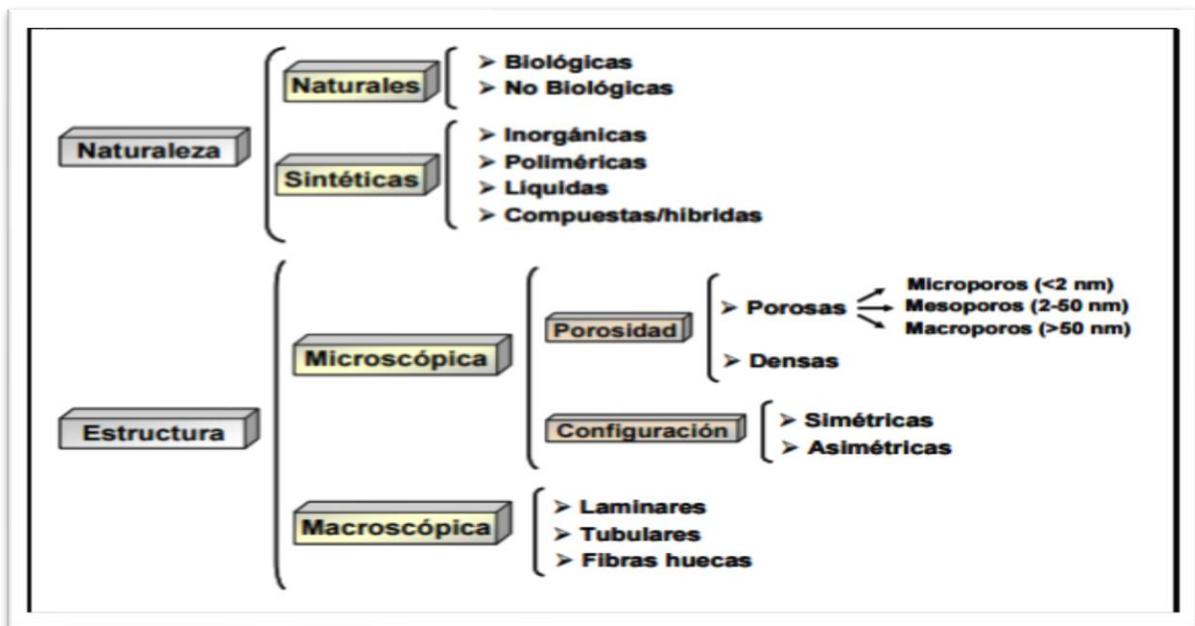


Figura 3 Clasificación de membranas de acuerdo a su naturaleza y estructura ¹⁵.

1.1.2. Mecanismos de transferencia de membranas.

Los mecanismos de transferencia de membranas están influenciados por las condiciones de:

- Presión.
- Temperatura.
- Porosidad.
- Peso molecular.
- Diámetro cinético.
- Entalpía de adsorción.

En la Figura 4 se muestran los diferentes tipos de mecanismos de transferencia que existen según la porosidad de las membranas^{16,17}. Como se mencionó, anteriormente este trabajo se centra en la preparación de MMMs polímero/ZIFs, con lo cual debemos de conocer los materiales para el desarrollo de la membrana híbrida. La selectividad que pueden presentar algunos materiales ocasiona que las moléculas adsorbidas tiendan a bloquear total o parcialmente la entrada de otras moléculas a través de los poros.

Tomando esto en cuenta lo anterior se puede mencionar que estas membranas presentan dos tipos de mecanismo de transferencia de materia, los cuales son:

- Disolución-difusión, en las cadenas poliméricas.
- Tamizado molecular, en los materiales nanoestructurados.

Lo anterior puede ser apreciado en la Figura 4, la cual muestra los mecanismos de transferencia que presentan las membranas tomando en cuenta la porosidad.

En la actualidad se desarrollan MMMs con diversos materiales como los nanoestructurados que son denominados MOFs (por sus siglas en inglés, Metal Organic Frameworks), los cuales presentan afinidad por algunos gases como son el CH₄, CO₂ y H₂^{18,19}.

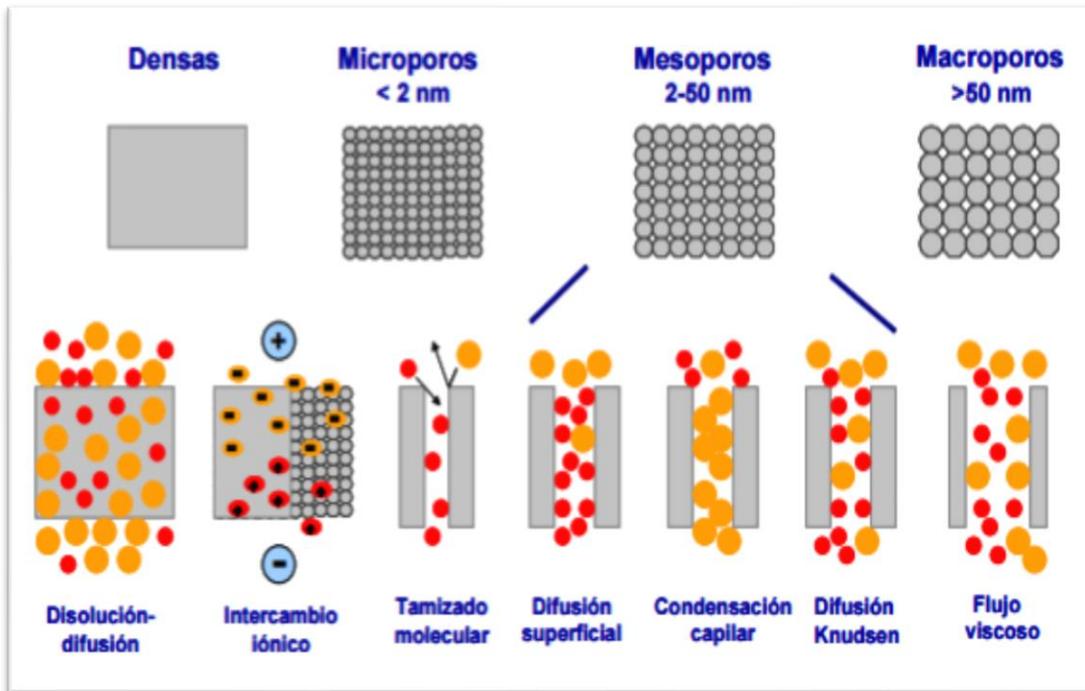


Figura 4 Mecanismos de transferencia de materia en membranas ¹¹.

1.1.3. Aplicaciones de las membranas.

De acuerdo a las características de las membranas, los procesos donde se pueden ser aplicadas son: separación de gases (GS), pervaporación (PV), diálisis (D), electrodiálisis (ED), electrofiltración (EF), ósmosis inversa (RO), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF), microfiltración (MF), destilación con membranas (MD), membranas líquidas (LM) así como en el transporte facilitado²⁰.

1.1.4. Membranas Híbridas.

También son denominadas membranas de matriz mixta (MMMs), han recibido un interés especial ya que tienen una buena aplicación en la separación de gases. Está se encuentran dos fases:

- Matriz polimérica.
- Fase inorgánica (la cual es dispersada en la primera).

También es un material compuesto lo que genera tener ventajas al usar polímero en la formación de membranas, las cuales ofrecen un bajo costo y fácil procesamiento industrial. Los materiales que se utilizan en la fase inorgánica son los tamices moleculares y las zeolitas, los cuales ofrecen mayor estabilidad química, mecánica, térmica y algunas propiedades superiores de separación de fluidos^{7,21}.

El gráfico de la Figura 5 muestra las publicaciones referentes a membranas híbridas en separación de gases buscado en ISI web of knowledge en el periodo 1998-2017. En el cual se aprecia un aumento en la investigación y uso de este tipo de membranas.

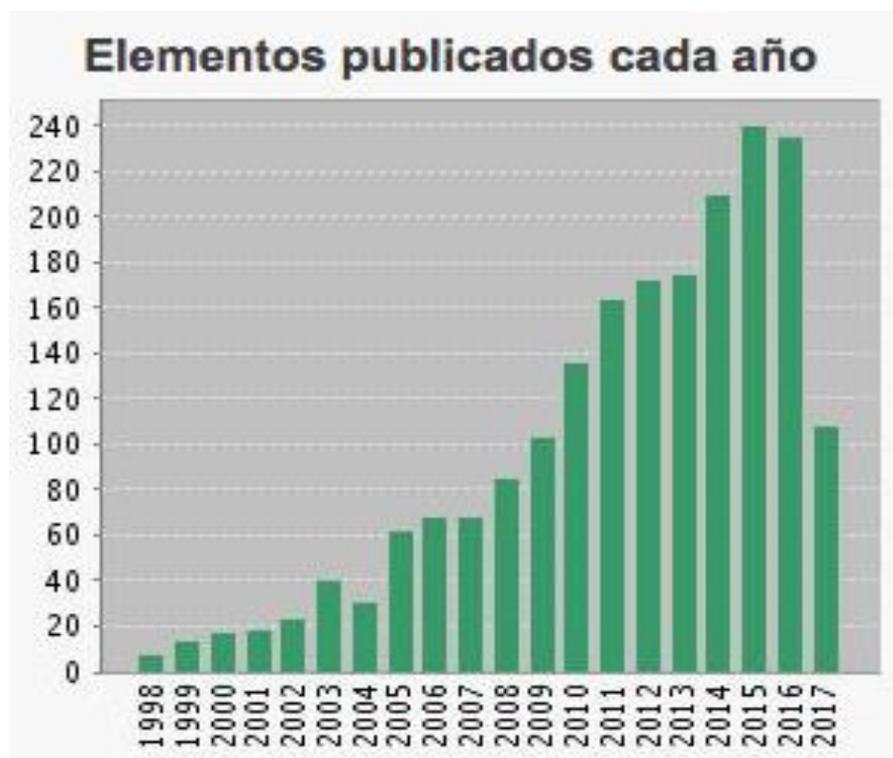


Figura 5 Elementos publicados por año sobre membranas híbridas aplicadas en el área de ciencia de materiales²².

En este caso, las membranas híbridas muestran o tienden a la selectividad de un gas frente a otro esto es debido a varias causas. La carga inorgánica se puede conseguir seleccionando un material con un tamaño de poro adecuado (tamizado molecular) o adsorción del material (difusión superficial). En cuanto a la fase polimérica, muestra propiedades intrínsecas de separación, como es por volumen

libre (son los huecos que existen entre las cadenas del polímero a nivel microscópico) o por solubilidad de gases²³.

Se han realizado membranas híbridas o de matriz mixta, que se aplican en la permeación de gases como CH₄, CO₂, etc., como es el caso de una poliimida P48 con HKUST-1 que se ejemplifica en la Figura 6:

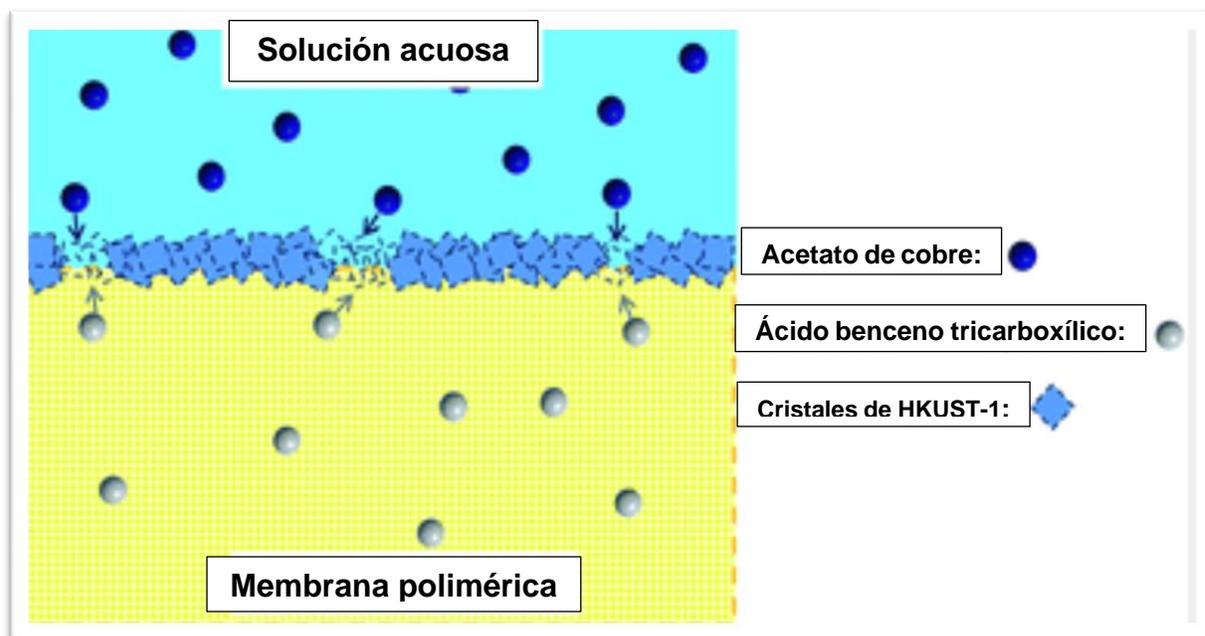


Figura 6 Permeación utilizando Poliimida P84 con HKUST-1²³.

1.2. Polímeros.

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión de monómeros, los cuales forman cadenas poliméricas de distintos pesos moleculares. El término fue definido por el químico sueco Jöns Jacob Berzelius en 1833. Estos se sintetizan a partir de sus monómeros con ayuda de iniciadores, lo cual es denominado polimerización. Si se parte de un solo tipo de molécula se habla de homopolimerización y de homopolímero, en cambio cuando se utilizan dos o más moléculas diferentes que se repiten en la cadena, se habla de una polimerización, comonómeros y copolímeros²⁴. Dependiendo del número unidades monoméricas que contenga la cadena polimérica se genera el grado de polimerización²⁵.

Algunos polímeros como los semicristalinos cuentan con dos tipos de temperatura transición vítrea y de fusión, las cuales son imprescindibles en el procesamiento de transformación del material, el cual va desde nivel laboratorio a nivel industrial, estas son utilizadas para generar un producto de mejor calidad de acuerdo a sus propiedades térmicas:

- Temperatura de transición vítrea (T_g , por sus siglas en inglés): Se presenta cuando un polímero cambia de un estado rígido y quebradizo a otro blando y flexible²⁴.
- Temperatura de fusión (T_m , por sus siglas en inglés): Se presenta cuando el polímero cambia de estado sólido a líquido²⁴.

1.2.1. Clasificación de los polímeros.

Los polímeros se clasifican de diferentes maneras, la principal clasificación de estos es debido a la naturaleza de obtención como se observa en la Figura 7:

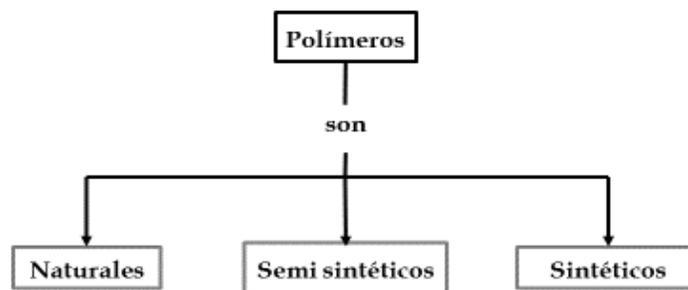


Figura 7 Clasificación de los polímeros²⁴.

La principal clasificación de los polímeros se puede apreciar en la Figura 8:

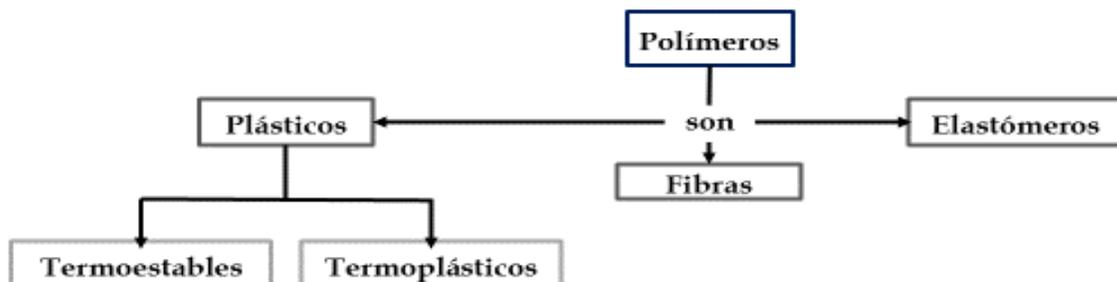


Figura 8 Clasificación de los polímeros sintéticos²⁴.

Los plásticos también se pueden clasificar de diversas maneras como se puede observar en la Figura 9:

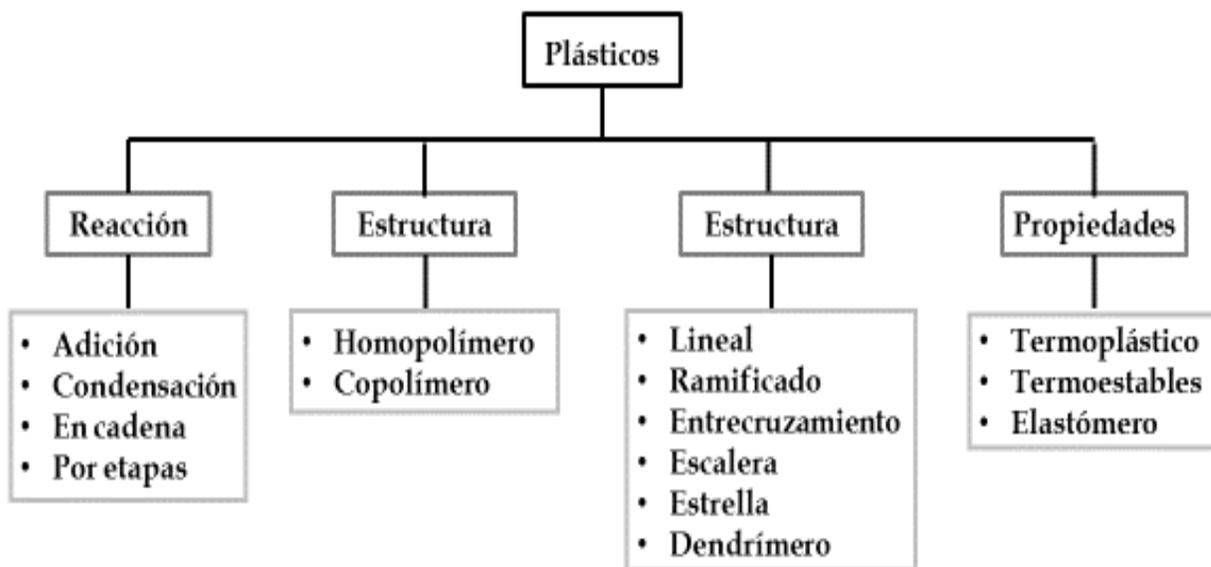


Figura 9 Clasificación de los plásticos²⁴.

Una de las clasificaciones más importantes en los polímeros, es por su mecanismo de reacción, la cual está dada por la forma en que se realiza la polimerización, comprende dos grandes categorías:

- Carothers: Condensación y adición.
- Flory: Reacción en cadena y reacción por etapas.

La clasificación de Carothers es la primer agrupación que se le da a los polímeros de acuerdo a los mecanismos por los cuales se polimerizan, está fue desarrollada en 1929, posteriormente se realizó la categorización de Flory, la cual se obtuvo con la modificación de la condensación y adición; considerando la cinética en el momento de la reacción^{24,26}.

Existen otro tipo de catalogar a los plásticos (termoplásticos), de acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), la cual se aprecia en la Figura 10:

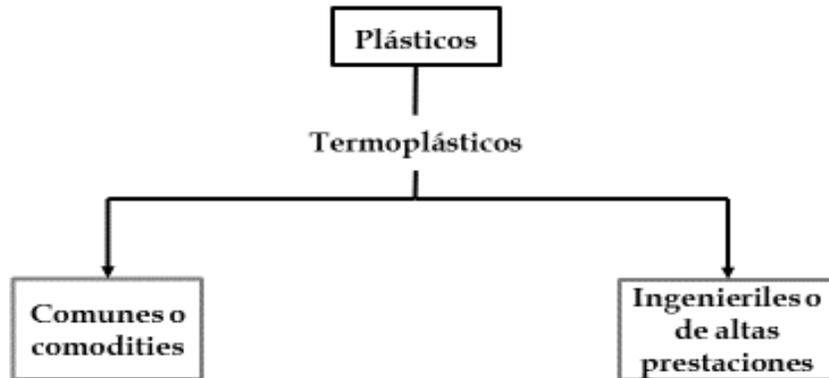


Figura 10 Clasificación de los termoplásticos²⁴.

Esta clasificación de los termoplásticos incluye tanto a los comodities como a los ingenieriles, a los cuales se les asigna un número de clasificación de acuerdo a su uso comercial a nivel mundial, las cuales son²⁶:

- 1 - Politereftalato de etileno (PET, por sus siglas en inglés).
- 2 - Polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés).
- 3 - Policloruro de vinilo (PVC, por sus siglas en inglés).
- 4 - Polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés).
- 5 - Polipropileno (PP, por sus siglas en inglés).
- 6 - Poliestireno (PS, por sus siglas en inglés).
- 7 – Otros (ingenieriles).

Uno de los plásticos más utilizado a nivel industrial es el polietileno de baja densidad (PEBD, por sus siglas en español, o Low Density Polyethylene “LDPE”, por sus siglas en inglés), es un plástico que se utiliza en diversas aplicaciones, éste se polimeriza a partir del etileno²⁶.

1.2.2. Polietileno (PE).

El Polietileno (PE) es un polímero que pertenece al grupo de las poliolefinas, el cual proviene de hidrocarburos simples, está formado por átomos de carbono (C) e hidrógeno (H)^{24,26}. Este plástico se encuentra disponible en varios grados, los más comunes son LDPE y HDPE.

El Polietileno de Baja Densidad es un plástico ramificado con baja cristalinidad y densidad, en cambio el Polietileno de Alta Densidad se compone de una estructura lineal, con alta cristalinidad y densidad²⁷.

1.2.2.1. Polietileno de Baja Densidad (LDPE).

El LDPE es un polímero termoplástico sintético que se obtiene del etileno y pertenece a la familia de los olefínicos como el PP. Es un homopolímero constituido por cadenas ramificadas, lo que genera su baja densidad²⁷.

Es un material parcialmente cristalino (50-60 %) que se funde aproximadamente a 115 °C, este plástico se presenta en un color blanquecino y translúcido. Es soluble en diferentes disolventes a temperaturas mayores a 100 °C, pero no hay a disolventes a temperatura ambiente^{26,27}.

El LDPE presenta una densidad de 57.1- 57.7 lb/ft³ (0.915 a 0.925 g/cm³) y un peso molecular de hasta 4x10⁶ g/mol²⁸. Es un polímero comercial que fue producido en Reino Unido en el año de 1939 mediante la utilización de reactores tipo autoclave²⁹. Se fabrica por la polimerización de etileno vía adición con alta presión o radicales libres a una temperatura elevada²⁸.

1.2.2.1.1. Propiedades.

Las propiedades del LDPE están en función de 3 variables de su estructura:

- Peso molecular.
- Distribución del peso molecular también conocida como ramificación de cadena larga.
- Ramificación de cadena corta.

Este plástico presenta buena resistencia química y térmica, presenta buena resistencia al impacto, puede llegar a ser transparente (dependiendo de su espesor). Cuenta con diversos métodos de conformado empleados en los termoplásticos, como inyección y extrusión. Este material es flexible y presenta dificultades para pintar, imprimir o pegar sobre él³⁰.

Las principales son:

- Físicas.
- Mecánicas.
- Eléctricas.
- Térmicas.
- Químicas.

1.2.2.1.1.1.1. Físicas.

El LDPE presenta diferentes propiedades físicas pero una que cabe resaltar es su permeabilidad (ya que se tomó en cuenta para la realización de este trabajo de investigación), este polímero permite el paso de fluidos (gases o líquidos) a través de su estructura molecular, conforme aumenta la densidad (mayor cristalinidad) del LDPE su permeabilidad disminuye^{26,31}.

Es un termoplástico que presenta una densidad entre 0.910-0.925 g/cm³, su absorción de agua en 24 h < 0,015 (%), el índice refractivo es de 1.51, no tiene buena resistencia los rayos ultravioleta (UV), su grado de cristalinidad va desde el 40-50 %³¹.

1.2.2.1.1.1.2. Mecánicas.

El LDPE presenta buena elongación a esfuerzos de tensión o tracción. Cuenta con un módulo elástico de 200 N/mm², un módulo de tracción de 0.1-0.3 GPa, una resistencia a la tracción de 5-25 MPa, un esfuerzo a la rotura de 8-10 N/mm² y una elongación a la ruptura de 20 %³¹.

1.2.2.1.1.1.3. Eléctricas.

El LDPE es un excelente aislante eléctrico, donde sus propiedades varían debido a su estructura. Las propiedades que se pueden observar en este polímero son la constante dieléctrica 2.2-2.35 MHz, factor de disipación 1-10x10⁻⁴, su resistencia dieléctrica es de 27 kVmm⁻¹, la resistencia superficial que presenta es de 10¹³ Ohm/sq y su resistencia de volumen es de 10¹⁵-10¹⁸ Ohm*cm³¹.

1.2.2.1.1.1.4. Térmicas.

El LDPE presenta propiedades térmicas adecuadas para la fabricación de películas de distintos espesores lo cual queda definido por su T_m 106-112 °C, su calor específico es de 1900-2300 JK⁻¹kg⁻¹, tiene un coeficiente de expansión de 100-200 x10⁶ K⁻¹, tiene una conductividad térmica a 23 °C de 0.33 W/mK e industrialmente se utiliza a 50-90 °C³¹.

1.2.2.1.1.1.5. Químicas.

El LDPE se usa en muchas aplicaciones ya que presenta buena resistencia a químicos como: ácidos concentrados, ácidos diluidos, alcalís, alcoholes, cetonas y halógenos³¹.

1.3. Redes Metal Orgánicas (MOFs).

Las Redes Metal Orgánicas (MOFs), son materiales porosos, no necesariamente cristalinos, constituidos por redes tridimensionales las cuales están basadas en iones metálicos o cúmulos metálicos los cuales se conectan a través de moléculas orgánicas (ligandos), bi-dentado o multi-dentado. Tanto el metal como el ligando son indispensables para la formación del MOF ya que el metal le da forma, mientras el ligando determina la distancia que existe entre los nodos metálicos³².

También son conocidos como polímeros de coordinación, estos han sido relevantes en los últimos años debido a sus propiedades, se estudiaron ampliamente por Yaghi y colaboradores quien les dio el término “MOFs” en 1999³². Son materiales porosos, sintéticos con cristalinidad, basados en iones metálicos que se enlazan con moléculas orgánicas de manera que genera una red abierta accesible a moléculas huésped³³.

Los principales centros metálicos son, Zn (II), Cu (II), Ni (II), Cr (III) o Fe (III), entre otros. Las moléculas orgánicas que se enlazan covalentemente a los centros metálicos se conocen como ligandos orgánicos (L-), por lo general se encuentran por un carboxilato aniónico, un imidazol o fosfonato^{33,34}.

Existen diversas combinaciones entre el metal y el ligando orgánico, lo que genera una familia de materiales con topologías, estructuras y propiedades diferentes. Los MOFs cuentan con una gran variedad de aplicaciones como puede ser apreciado en la Figura 11.

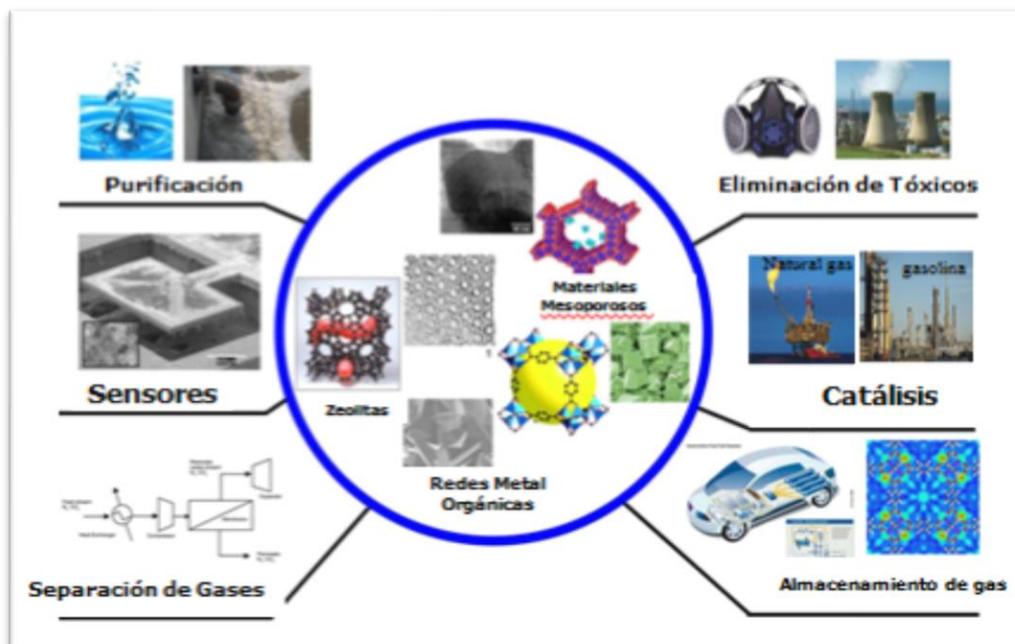


Figura 11 Aplicación de los MOFs ³⁵.

Un subgrupo de este tipo de materiales son las Redes Zeolíticas de Imidazolatos (ZIFs, por sus siglas en inglés), los cuales cuentan con propiedades específicas debido a que sus precursores les dan una topología isomórfica con las zeolitas que tienen diversas aplicaciones. Los ZIFs se componen de iones de metales de transición (Fe, Co, Cu, Zn) los cuales se coordinan tetraédricamente con enlazadores imidazolados.

1.3.1. Síntesis de MOFs.

Existen diversos métodos de síntesis de MOFs como son, el uso de fuerza mecano-química, microondas, proceso electroquímico, radiación ultrasónica entre otras³⁶. Así mismo existe un método que se usa comúnmente llamado solvotermal, el cual tiene la facilidad de poder seleccionar el disolvente, esto tomado en cuenta la

reactividad o la solubilidad, entre otros. El disolvente juega un papel importante en la determinación de la energía de la activación para una reacción en específico, es debido a eso que la gran mayoría de los trabajos reportados utilizan este método³⁶.

1.3.1.1. Evaporación Lenta.

El método se realiza a temperatura ambiente, el cual requiere tiempos prolongados de reacción en comparación con otras síntesis. Este proceso utiliza una solución concentrada con el material de partida debido a que el disolvente se evapora lentamente. En ocasiones se utilizan mezclas de solventes para aumentar la solubilidad de los reactivos y de esta manera incrementar la reacción de la síntesis debido a los puntos de ebullición bajos³⁶.

1.3.1.2. Solvotermal.

En general se realiza en autoclaves, lo cual genera un aumento de presión y temperatura. Los principales disolventes utilizados son dimetilformamida (DMF), dietilformamida (DEF), acetonitrilo, acetona, etanol y metanol. Esta reacción puede ser manipulada con diversos intervalos de temperatura. A temperaturas bajas pueden ser utilizados materiales de vidrio pero a temperaturas mayores a 127 °C se utilizan recipientes de teflón y autoclaves³⁶.

1.3.1.3. Microondas.

Es un método rápido para la generación de MOFs, la cual se realiza al someter la solución por una hora en un microondas, para la generación de cristales nanométricos³⁶.

1.3.1.4. Electroquímica.

Se utiliza para la generación de gran cantidad del MOFs sintetizado, se realiza a temperatura ambiente, sus electrodos son del metal requerido y proporciona los iones metálicos debido a la oxidación que se genera en el proceso³⁷, se le pueden cambiar el pH y el solvente. Esta síntesis se puede escalar a niveles industriales debido a su producción continua. Su principio básico se basa en la generación de

iones metálicos a través de una disolución aniónica, la cual se mezcla con la disolución que contiene al ligando orgánico y los electrolitos³⁶.

1.3.1.5. Mecano-química.

Este método no utiliza disolventes, es económica y amigable con el ambiente. Para la generación de MOFs se utiliza una fuerza mecánica la cual genera la reacción química y construye enlaces simples. Se realiza una molienda asistida por líquidos (LAG, por sus siglas en inglés, Liquid-Assisted Grinding). Se coloca una pequeña de cantidad de disolvente en la mezcla para la reacción³⁶.

1.3.1.6. Sono-química.

Este método requiere radiación ultrasónica, que va de 20 kHz a 10 MHz, con lo que se genera una modificación química al compuesto. Se generan altas temperaturas y presiones en un corto tiempo, lo cual genera una reacción química instantánea con excesos de núcleos para la cristalización, lo que da una nucleación homogénea³⁶.

1.4. Redes Zeolíticas de Imidazolatos (ZIFs).

En el año 2006 se reportaron por primera vez las ZIFs. Son un nuevo subgrupo de MOFs caracterizado por poseer topologías zeolíticas y por el uso de grupos imidazolato como ligandos orgánicos. Cabe resaltar que los poros de estos materiales son aproximadamente dos veces más grandes que los de las zeolitas correspondientes³⁸.

Estos son compuestos de iones de metales de transición (Zn, Co, etc.) que están coordinados por los átomos de nitrógeno del imidazolato o sus derivados, los cuales forman un ángulo metal-imidazolato-metal similar al ángulo Si-O-Si comúnmente encontrado en las zeolitas (145°), esto se puede apreciar en la Figura 12³⁹.

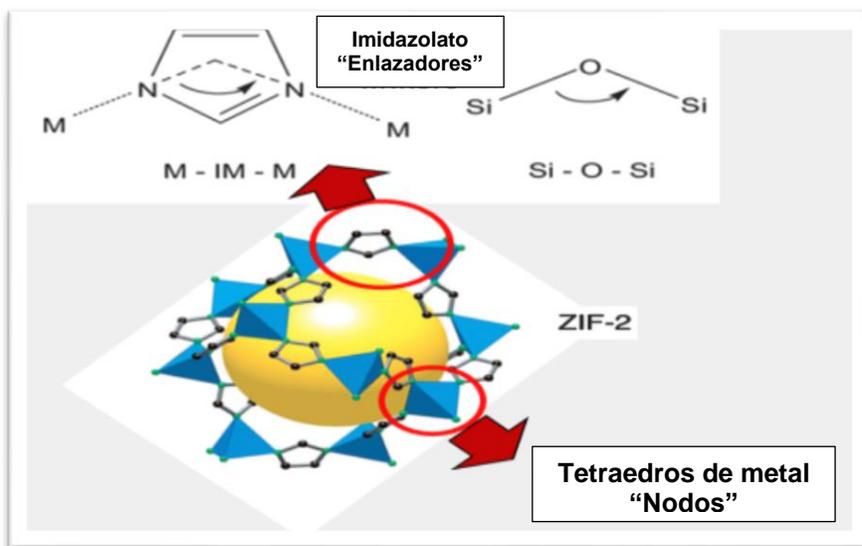


Figura 12 Representa a los ZIFs, en la cual: IM simboliza al imidazolato y M al ion metálico ³⁹.

La estructura que adoptan los ZIFs depende del tipo de sustitución (metilo, bencilo, etc.) en el grupo imidazol así como del disolvente utilizado, cuentan con una excepcional estabilidad térmica y química al utilizar como ligando grupos de imidazolato, su temperatura es más elevada que la mayoría de MOFs, hasta aproximadamente 500° C, y su área superficial de 1300-1600 m²/g³⁹.

Los ZIFs se aplican en diferentes áreas como membranas para las cuales están reportadas 230 publicaciones que se aprecian en la Figura 13.



Figura 13 Elementos publicados por año sobre ZIFs en el área de ciencia de materiales²².

1.4.1. ZIF-8.

El ZIF-8 está hecho de unión de zinc (II) “Cationes” y 2-metilimidazol “Aniones”, cuenta con una tipología sodalita (SOD), el cual está compuesto por seis anillos de ZnN_4 cuenta con cavidades internas con un diámetro de 1.16nm o 11.6 Å y con un tamaño de poro de 0.34nm o 3.4 Å⁴⁰.

Tiene una área superficial reportada de acuerdo al modelo de Langmuir es de 1810m²/g y de 1630m²/g por el modelo BET, así mismo se sabe que posee un volumen de poro de 0.636cm³/g, en lo que refiere a la parte de permeación de gases, una membrana de 2 y 3µm de espesor cuenta con una permeación de CO₂ de 0.15 y 0.20 x10⁻⁷mol/m²sPa respectivamente^{40,41}.

Se ha demostrado que es capaz de separar las moléculas de gas más pequeñas de las moléculas más grandes, tales como la separación de H₂ de CH₄^{8,42}, se pueden apreciar en la Figura 14 los artículos publicados donde se utiliza ZIF-8.



Figura 14 Elementos publicados por año sobre ZIF-8 en el área de ciencia de materiales²².

En base a la información presentada anteriormente, se propone en este trabajo la utilización de un polímero reciclado (LDPE) en conjunto con una malla de acero inoxidable, a lo que se le añaden cristales de ZIF-8 utilizando un crecimiento *in-situ* solvotermal para generar una membrana híbrida que pueda ser utilizada en la permeación de CO₂.

Con lo cual se pretende incursionar en un nuevo proceso de generación de membranas híbridas o MMMs a partir de materiales pos-consumo, en este caso es el LDPE proveniente de los envases tipo Tetra-Pak, reciclándolo mediante el uso de aceite para extraerlo de este envase⁴³.

En los artículos consultados se utilizan polímeros vírgenes para generar soportes a los cuales se les añaden cristales de ZIF-8 mediante diversos procesos como lo es el solvotermal y de esta manera realizan las membranas híbridas para la permeación de CO₂.

Así mismo ocupan otros tipos de soportes como son de sílice o alúmina (son frágiles, pero tienen una alta calidad en la superficie), los metálicos son más robustos que los anteriores pero superficialmente son menores y los poliméricos necesitan tener suficiente espesor para no fracturarse debido a la presión. También las membranas pueden estar soportadas con algún material que sean compatibles y mejoren sus propiedades mecánicas^{44,45}.

1.5. Hipótesis.

La síntesis de crecimiento *in-situ* solvotermal de cristales de ZIF-8 podrá dar las propiedades adecuadas a las membranas de polímero/malla de acero inoxidable para la permeación de CO₂.

1.6. Objetivo general.

Sintetizar membranas de matriz mixta (MMMs) de cristales de ZIF-8 soportadas en LDPE y malla de acero inoxidable, para la permeación de CO₂.

1.6.1. Objetivos específicos.

Obtener Polietileno de Baja Densidad (LDPE) del envase Tetra Pak utilizando aceite comestible⁴³.

Realizar soportes de polímero reciclado (LDPE) con malla de acero inoxidable.

Sintetizar membranas de ZIF-8 sobre soportes de polímero/malla, aumentando el tiempo de síntesis *in-situ* y reduciendo la temperatura.

Lograr la síntesis de una película uniforme de polímero/ZIFs en su morfología superficial y de su grosor para probarla en la permeación de CO₂.

1.7. Metas.

Crear membranas de matriz mixta o híbridas, para utilizarlas en la permeación de CO₂.

Caracterizar membranas híbridas de cristales de ZIF-8 sobre soportes de LDPE/malla de acero inoxidable.

Realizar pruebas de permeación a las MMMs.

2. Desarrollo Experimental.

2.1. Material, Equipo y Reactivos.

2.1.1. Material.

- Aislante térmico (fibra cerámica).
- Barras de agitación magnéticas: HACH, cubierta de teflón.
- Bata.
- Caja Petri.
- Cápsula de evaporación.
- Crisoles.
- Embudo büchner.
- Envase Tetra Pak.
- Espátula.
- Guantes (aislantes y de látex).
- Lentes de seguridad.
- Malla de acero inoxidable.
- Malla metálica.
- Manguera.
- Matraz de fondo redondo.
- Matraz Kitasato.
- Micropipetas.
- Papel encerado.
- Papel filtro.
- Pinzas.
- Pipeta.
- Pisseta.
- Probeta.
- Reactor o autoclave.
- Recipiente o holder de teflón.
- Refrigerante Liebig o recto.

- Termómetro.
- Vaso de precipitado.
- Viales.

2.1.2. Equipo.

Se divide en dos partes equipo de proceso y de caracterización, esto debido a que primero se realizan las membranas y posteriormente se les genera el análisis para conocer sus propiedades.

2.1.2.1. Proceso.

- Balanza electrónica analítica; Marca Radwag, modelo AS310/R2, capacidad de 0.1 mg a 310g.
- Bomba de recirculación; Marca Silence 1073.008, capacidad 150-800 l/h.
- Vacío del laboratorio.
- Estufa; Capacidad 300 °C.
- Molino de mano; Marca estrella.
- Parrilla de calentamiento y agitación; Marca THERMO SCIENTIFIC, modelo CIMAREC SP131630-33Q, velocidad de agitación: 60 to 1200rpm, rango de temperatura: 5-400°C (41-752°F).
- Agitador mecánico (propela); Marca VELP SCIENTIFICA, modelo F201A-0152, velocidad (rpm): 50 – 1300, máx. Volumen (L): 15, viscosidad (MPa*s): 1000, visualización Velocidad: Análogo, potencia (W): 35.
- *Spin coating*; el cual se diseñó y se utilizó en conjunto con el motor del agitador mecánico para darle las revoluciones necesarias y de esta manera generar las membranas híbridas por este tipo de proceso.
- Rotavaporador; Marca IKA, modelo RV 10 control.

2.1.2.2. Caracterización.

Las técnicas experimentales que se emplearán en esta tesis de maestría se resumen en la Figura 15:

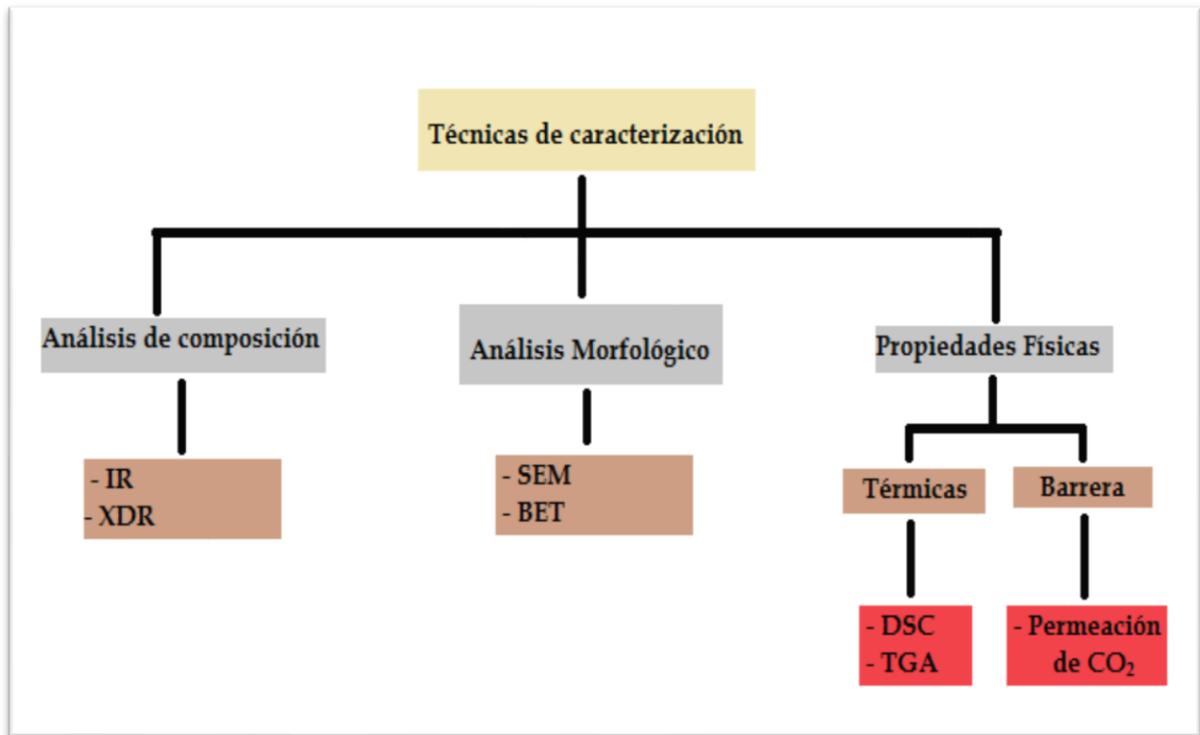


Figura 15 Esquema de las técnicas de caracterización.

2.1.2.2.1. Análisis de Composición.

La composición de las MMMs que se obtienen en esta tesis se analizarán mediante espectroscopia de infrarrojo (IR, por sus siglas en inglés, Infrared spectroscopy) y difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés, X-Ray Diffraction).

2.1.2.2.1.1. Espectroscopia de Infrarrojo (IR).

Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier modelo Tensor 27, Bruker, con una fuente MIR y con el accesorio de ATR modelo Platinum ATR, Bruker con cristal de diamante. Con el cual se puede obtener espectros en la región del infrarrojo entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} .

Con el que se analizan la presencia de los grupos funcionales de los materiales que componen la membrana híbrida, en este caso los elementos que componen al LDPE, ZIF-8 y malla de acero inoxidable.

2.1.2.2.1.2. Difracción de Rayos X (XRD).

Difractómetro de rayos X Rigaku ULTIMA IV rayos con geometría Bragg-Brentano y Paralel-Beam, el cual cuenta con un tubo sellado $\text{CoK}\alpha$ X-ray (tamaño de foco - 0,4 x 12 mm), su funcionamiento nominal de fuentes de rayos X: 40 kV / 30 mA, el cual cuenta en forma vertical Theta / radio goniómetro theta de 185 mm:

- Con un ángulo 2θ oscila -3 a 162° .
- Scanning método - relacionados theta s / θd o theta s, θd independiente
- El min valor de paso de exploración $0,0001^\circ$.

El paquete de software PDXL - proporciona una oportunidad para un análisis diferente, como el, análisis automático cualitativa fase, el análisis cuantitativo de las fases, parámetros de la celda unidad de refinación.

El cual es utilizado para obtener la fase de los cristales de ZIF-8, así como la del LDPE.

2.1.2.2.2. Análisis Morfológico.

La morfología de las MMMs obtenidas en esta tesis se analizara mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscope) y para la determinación del área superficial se utiliza la fisisorción con el método (BET, por sus siglas en inglés, Brunauer-Emmett-Teller).

2.1.2.2.2.1. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

Microscopio electrónico de barrido, JEOL CM-6000 Versátil Benchtop SEM; voltaje de aceleración con electrones secundarios de 5, 10 y 15 kV, filamento de tungsteno, cuenta con electrones secundarios y retrodispersos, modalidad alto vacío, la resolución máxima en electrones secundarios va de x10 a x60,000, en el caso de electrones retrodispersos es de x10 a x30,000, con un tamaño de imagen de 128 mm x 96 mm.

Con el cual se analiza la morfología, de las membranas híbridas, así mismo se puede observar si la membrana de cristales de ZIF-8 tiene algún defecto como puede ser fracturas o huecos.

2.1.2.2.2. Análisis de las Propiedades Texturales (Fisisorción).

Se utiliza el equipo AUTOSORB-iQ-XR-2 de la marca QUANTACHROME INSTRUMENTS dispone de dos estaciones de análisis con transductores dedicados de 1000,10 y 0.1 torr para la medida de isotermas de materiales microporosos con alta resolución, alcanzando presiones relativas del orden de 10^{-8} . También dispone de dos estaciones de desgasificación con un sistema de vacío dedicado con bomba seca y turbomolecular para el pretratamiento de aquellas muestras más complejas y delicadas. Pueden programarse rampas y protocolos detallados para cada muestra. El equipamiento permite el uso de distintos adsorbatos no corrosivos. Cuenta con una atmósfera de nitrógeno y con el método BET para la obtención de las isotermas.

Con este equipo se analizan las propiedades texturales como el área superficial y el tamaño de poro.

2.1.2.2.3. Propiedades Físicas.

Las propiedades físicas que se analizarán las propiedades térmicas mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés, Differential Scanning Calorimetry) y Termogravimetría (TG o TGA, por sus siglas en inglés, Thermogravimetry or Thermogravimetric Analysis) y las propiedades de barrera se analizan mediante el análisis de permeación de CO₂.

2.1.2.2.3.1. Propiedades Térmicas.

Nos ayuda a saber si nuestro polímero se degrada antes de lo especificado en sus propiedades como material virgen esto nos puede dar en conclusión si está perdiendo propiedades.

2.1.2.2.3.1.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis de Termogravimetría (TGA).

Se utiliza un analizador térmico Netzsch modelo STA 449 F3 Júpiter, que cuenta con un intervalo de temperatura: -80 a 800°C, atmósferas de trabajo: nitrógeno y helio, y con crisoles: aluminio y alúmina.

Se utiliza para conocer la estabilidad térmica de las membranas en un rango de 25 a 450 °C, en atmósfera de nitrógeno.

2.1.2.2.3.2. Propiedades de Transporte.

En este análisis de propiedades físicas donde se da a conocer la permeación que poseen las membranas respecto a los gases o mezcla de estos.

2.1.2.2.3.2.1. Permeación.

Se utilizó un equipo experimental que se encuentra en el laboratorio de membranas del Dr. Víctor Varela Guerrero, el cual cuenta con diversos gases y utiliza una bomba de alto vacío, así mismo contiene un holder donde se colocan las membranas el cual se sella al vacío y se hace pasar el gas a través de la membrana lo que genera la permeación.

2.1.3. Reactivos.

- Cloruro de Zinc ($ZnCl_2$, >95%, Fisher Scientific), se utiliza como fuente de Zn.
- 2-Metilimidazol ($C_4H_6N_2$, >99%, Sigma-Aldrich), se utiliza como ligante.
- Formiato de sodio ($NaCOOH$, >95%, Sigma-Aldrich), el cual se utiliza como deprotonador.
- Metanol (>95%), se usa como disolvente.
- Alcohol isopropílico (>95%).
- Aceite reciclado.
- Envase Tetra Pak post-consumo.

En esta sección se presenta el método utilizado para generar las membranas híbridas utilizando LDPE reciclado del envase Tetra Pak ⁴⁰, aplicando el proceso de *spin coating* y crecimiento de películas de ZIF-8 con una síntesis solvotermal *in-situ*.

2.2. Producción de las Membranas Híbridas o MMMs.

2.2.1. Obtención del LDPE.

Para poder obtener el LDPE se retiró la capa de celulosa que contiene el envase Tetra Pak utilizando agua y agitación mediante una propela, posteriormente el polialuminio se dejó secando a temperatura ambiente para poder pasar a su trituración mediante un molino de mano. Una vez obtenido el polialuminio triturado pasan a ser colocados 20 g de material dentro de un recipiente que contiene 200 g de aceite reciclado a una temperatura de 100 °C, esta mezcla se calentó gradualmente hasta los 130 °C y se agito para obtener el LDPE en forma diluida o en una mezcla con el aceite pero sin restos de aluminio^{43,46}, parte del proceso se puede apreciar en la Figura 16, donde se muestra la separación de la celulosa en el inciso (a) y en el (b) se aprecia la separación del LDPE:

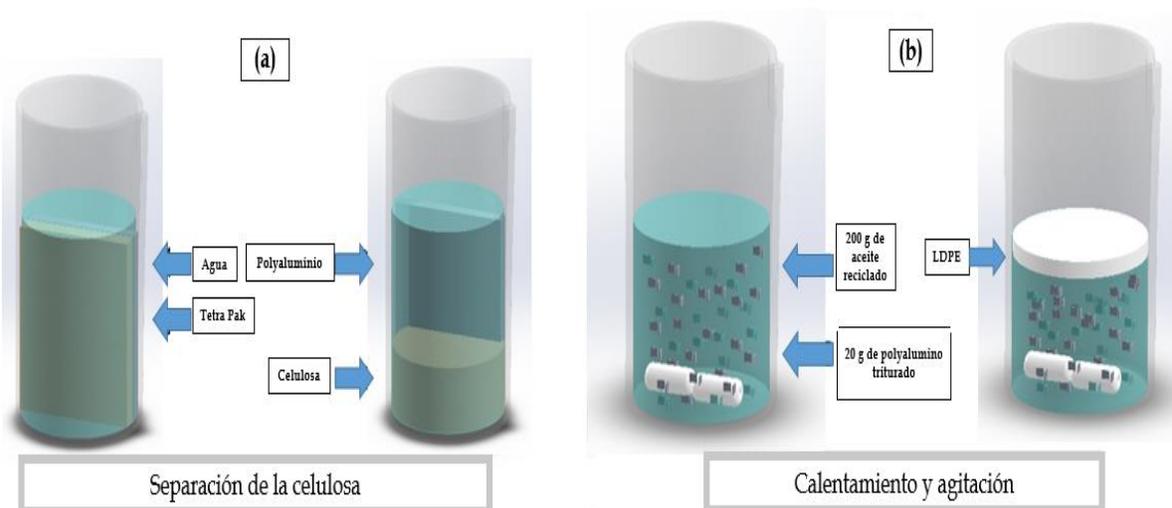


Figura 16 (a) Obtención del Polialuminio, (b) Obtención del LDPE.

2.2.2. Fabricación del Soporte.

Se cortan círculos de malla de aluminio con un diámetro de 2.2 cm, a las cuales se le adiciona el polímero diluido en aceite utilizando el proceso de *spin coating* para la fabricación de membranas⁴⁷. Se cubrió totalmente la malla con la solución de LDPE-aceite y se giró a 760 rpm, este proceso se realizó 20 veces para lograr cubrir por completo la malla con el polímero.

Una vez generada la membrana se limpiaron los restos de aceite utilizando alcohol isopropílico en reflujo⁴³. Los soportes se dejaron secando 1 día a temperatura ambiente.

2.2.3. Modificación del Soporte para Funcionalización.

En este caso para poder realizar la funcionalización del soporte se utilizan los parámetros reportados por Guerrero et al⁸, con lo cual se realizó una solución (a) de ligando mediante la mezcla de 2.0 g de 2-metilimidazol disuelto en 25 mL de metanol (>95%) utilizando una agitación constante durante 20 min a temperatura ambiente.

Las membranas que se utilizaran como soporte se colocaron dentro de un vaso de precipitado y se calentaron durante 5 min en un horno de convección a 70° C, las membranas fueron retiradas y se colocaron sobre una parrilla de calentamiento a 100 °C.

La solución (a) se dejó caer sobre la membrana hasta cubrirla completamente, por acción de la temperatura la solución se evapora y nuevamente se colocó más solución cubriéndola completamente de nuevo, esto se repitió hasta consumir toda la solución preparada (repartido entre dos soportes).

Una vez terminada la funcionalización las membranas se colocan en una caja Petri y se disponen a ser lavadas mediante metanol, con lo que se retiran los restos de la solución y las partículas que no se adhirieron al polímero, este proceso puede ejemplificarse mediante la Figura 17:

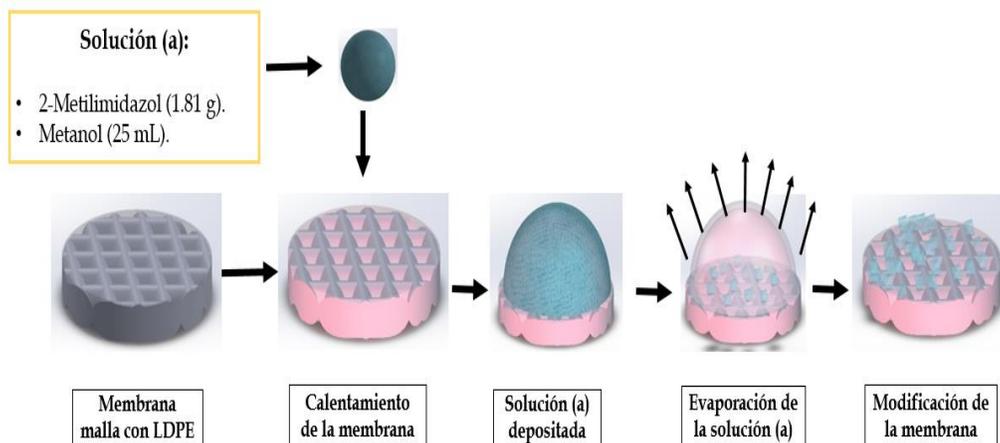


Figura 17 Modificación del soporte o membrana para ZIF-8.

2.2.4. Crecimiento Solvotermal *In-situ* de Películas de ZIF-8.

Se preparó una solución (b) para la formación de los cristales de ZIF-8 sobre los soportes funcionalizados, se tomaron 0.25 g de formiato de sodio, 0.30 g de 2-metilimidazol y 0.30 g. cloruro de zinc los cuales se disolvieron en 40 mL de metanol (>95%), se dejan en agitación durante 20 min en una parrilla de agitación⁸.

La membrana modificada y lavada con metanol se coloca dentro de un recipiente de teflón en forma horizontal en la parte inferior dentro del contenedor, al cual se le agrega la solución (b) para la formación de los cristales de ZIF-8 dentro del recipiente lo que la cubre completamente. El recipiente de teflón se coloca dentro de uno de acero inoxidable (llamada autoclave) y se cierra, este contenedor actúa como un reactor en su conjunto con el de teflón.

Posteriormente la autoclave se colocó dentro de un horno de convección con una temperatura constante de 70° C durante 24 h al término de este tiempo la autoclave se retira del horno y se deja enfriar a temperatura ambiente. Una vez enfriada, la membrana se retira del teflón, ésta se coloca dentro de un vaso de precipitado con 10 mL de metanol y se sónica durante 1 min, posteriormente se introduce en una incubadora y se deja secando a 40° C durante un 24 h, este proceso puede ejemplificarse en la Figura 18:

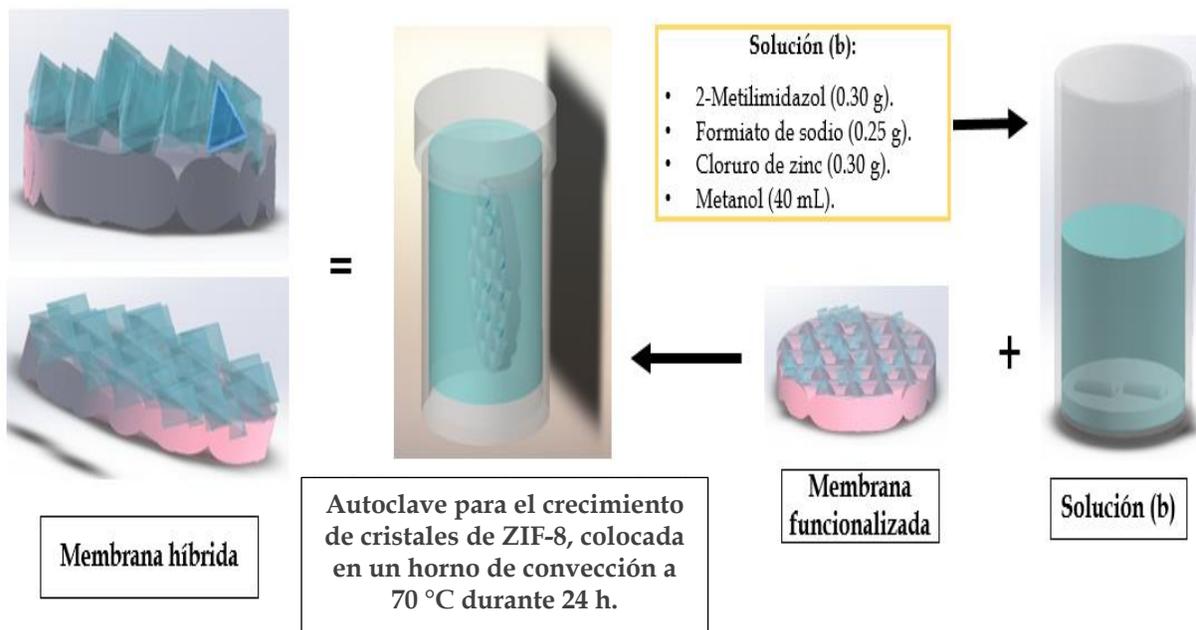


Figura 18 Crecimiento solvotermal In situ de películas de ZIF-8.

3. Resultados y Discusión.

En esta investigación de tesis lo primero que se buscó lograr es la separación del polímero (LDPE) a partir del envase Tetra Pak. Este proceso es complejo ya que primero se debe retirar la primera capa de plástico y la capa de celulosa (la cual se encarga de darle la firmeza al envase), una vez retiradas ambas capas se obtiene una mezcla de polímero con aluminio en forma de película llamada polialuminio. Posteriormente está se debe de triturar para continuar con la disociación de estos dos componentes (aluminio y LDPE).

Triturado el material (polyaluminio, 20 gr.) se mezcla con aceite (200 gr.), a una temperatura de 100 °C, lo cual genera una mezcla de LDPE, aluminio y aceite, está mezcla se dejó en reposo durante 10 min. para que con ayuda de la gravedad y la densidad de cada material se separe en capas⁴³.

Obtenido el polímero con aceite, se calienta nueva mente hasta que el polímero quede disuelto en el medio, para subsiguientemente proseguir a formar la membrana de LDPE utilizando *spin coating*⁴⁷.

En la formación de membranas de LDPE se utiliza una malla de acero inoxidable, la cual proporciona una mayor rigidez al soporte, este proceso de formación es complejo ya que busca obtener una morfología homogénea y la malla cuenta un tamaño de tamiz específico (120 hilos por pulgada cuadrada). Lo cual puede generar burbujas de aire, lo que ocasiona que el polímero no encapsule por completo la malla, así mismo al cubrir la malla con el LDPE disuelto en aceite el polímero se introduce en la malla y la recubre totalmente después de varias adiciones.

Cuando se aplica el *spin coating*⁴⁷ posterior a la adición del LDPE gran cantidad del material sale desprendido, esto es debido a las revoluciones utilizadas (370 rpm) y se forma una pequeña película de polímero con aceite en la malla pero no la cubre por completo, con lo que se dispone a realizar este proceso 20 veces.

Una vez obtenida la membrana compuesta de malla de acero inoxidable y LDPE se procede a realizar un lavado, el cual se realiza con alcohol isopropílico para la eliminación de aceite⁴³, se observó que la membrana tomó un color (blanco opaco) posterior al lavado.

Una vez obtenidas las membranas se disponen a funcionalizarlas, utilizando una solución de metanol con 2-metilimidazol, esto se realiza calentando la membrana y colocando la solución sobre el soporte para que se evapore y se modifique la superficie de la membrana de polímero con malla de acero inoxidable.

El proceso de modificación de la superficie de la membrana es similar al realizado sobre la superficie de soportes de α -alúmina donde se presenta un cambio de color muy notorio al funcionalizarlo, esto se reportó con ZIF-7 y ZIF-8⁸. Esto se diferencia un poco a lo reportado ya que en este caso se presenta una membrana compuesta de LDPE y malla de aluminio, el polímero cuenta con una temperatura de fusión menor que la del soporte de α -alúmina^{31,48}. La membrana presenta un cambio de coloración a marrón opaco muy tenue.

Posteriormente al realizar el crecimiento de la membrana de cristales de ZIF-8 sobre el polímero, se puede observar que la morfología de la membrana cambió y presenta un color blanco y expuesta a luz brilla.

Al obtener las membranas híbridas con estas características podemos proceder a analizarlas para comprobar que el proceso de funcionalización actuó adecuadamente.

Se observó que las membranas que no se modificaron superficialmente con la solución (a)⁸, al realizar el crecimiento solvotermal *in-situ* no presentaron un crecimiento de la membrana de ZIF-8 (esto se puede observar en los anexos en las Figuras S1 y S2). Se le realizó un análisis de difracción de rayos X así como de SEM para corroborar si se formaron los cristales de ZIF-8 sobre la superficie del soporte.

Para poder obtener la síntesis adecuada de cristales de ZIF-8 en forma de membrana sobre el soporte, se realizaron varias síntesis hasta obtener de una manera adecuada, integrada y sin defectos la membrana híbrida o MMMs, utilizando una temperatura de 70 °C con un tiempo de 24 hr, para de esta manera lograr sintetizar la película de ZIF-8 como se puede observar en la Figura 19, donde se observan dos imágenes de SEM.

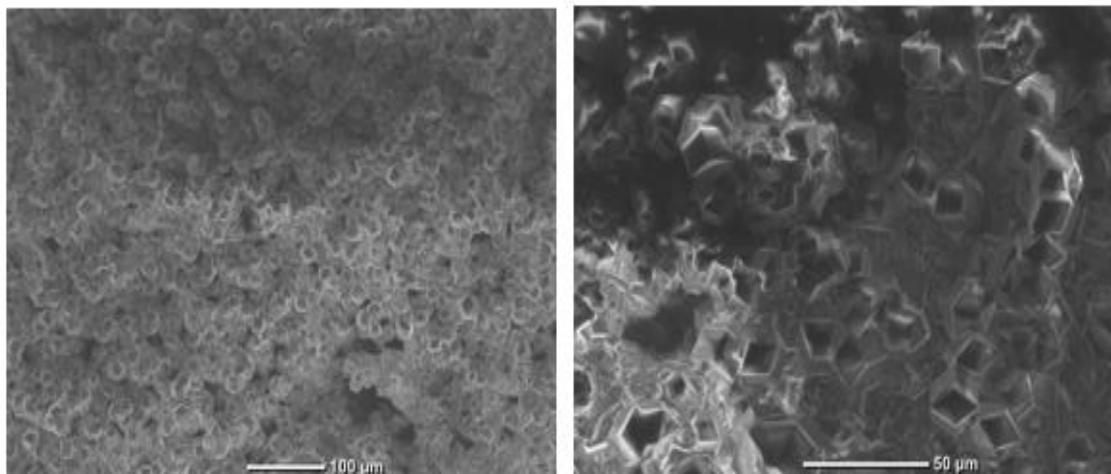


Figura 19 Micrografías de SEM de ZIF-8 obtenidas con una intensidad de 5 kV a 100 y 50 µm.

En las imágenes de microscopía electrónica se observan los cristales de ZIF-8 completamente formados así como integrados, también no se observan fracturas o partes donde no se realizara el crecimiento de cristales de ZIF-8. Esto es esencial al momento de realizar la permeación de CO₂, ya que al pasar el gas a través de la membrana y no contar con defectos el gas solo pasara a través de los poros del cristal, lo cual se puede corroborar con los resultados obtenidos de los estudios de permeación.

En la Figura 20 se puede apreciar el espectro de difracción de rayos X de los cristales de ZIF-8, en el cual se observa que la fase es la adecuada para este polímero coordinado (ZIF-8) de acuerdo a lo reportado por McCarty y Varela G en su información suplementaria⁸.

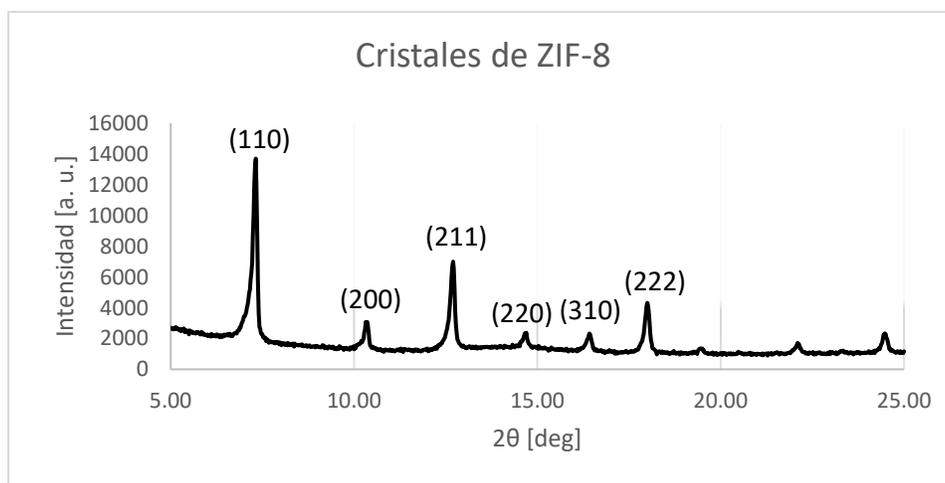


Figura 20 Espectro de difracción de cristales de ZIF-8.

Para realizar el crecimiento de ZIF-8 sobre la membrana de polímero se analizaron todos los factores que influyen como son temperatura, tiempo, cantidad de materia prima utilizada para la formación de los cristales de la red zeolítica de imidazolato, con lo cual al conocer las propiedades de uso del LDPE a nivel industrial como de laboratorio, con lo cual se llegó a una determinación de usar una temperatura de 70 °C, así mismo también se realizaron diversos experimentos del crecimiento de cristales de ZIF-8 simulando lo reportado por McCarty y Varela G⁸.

Se modificaron dos factores de la síntesis solvotermal para aplicarla a la membrana de malla de acero inoxidable con LDPE, de acuerdo a la temperatura de fusión (T_m) que presenta el polímero, con lo que se cambió la temperatura así como el tiempo y las cantidades de material para realizar la síntesis solvotermal *in-situ* se mantendrían de acuerdo a lo reportado por McCarty y Varela G⁸.

De acuerdo a lo anterior se experimentaron tiempos de 3 h., 6 h., 12 h., 24 h. y 48 h, tomando en cuenta la temperatura seleccionada anteriormente (70 °C), cuyos resultados pueden ser apreciados en la Figura 21.

Al disminuir la temperatura y aumentar el tiempo se pueden obtener los resultados que compensen los cambios realizados a la síntesis original, la cual fue realizada sobre α -alúmina con un tiempo de 4h a 120 °C McCarty y Varela G⁸.

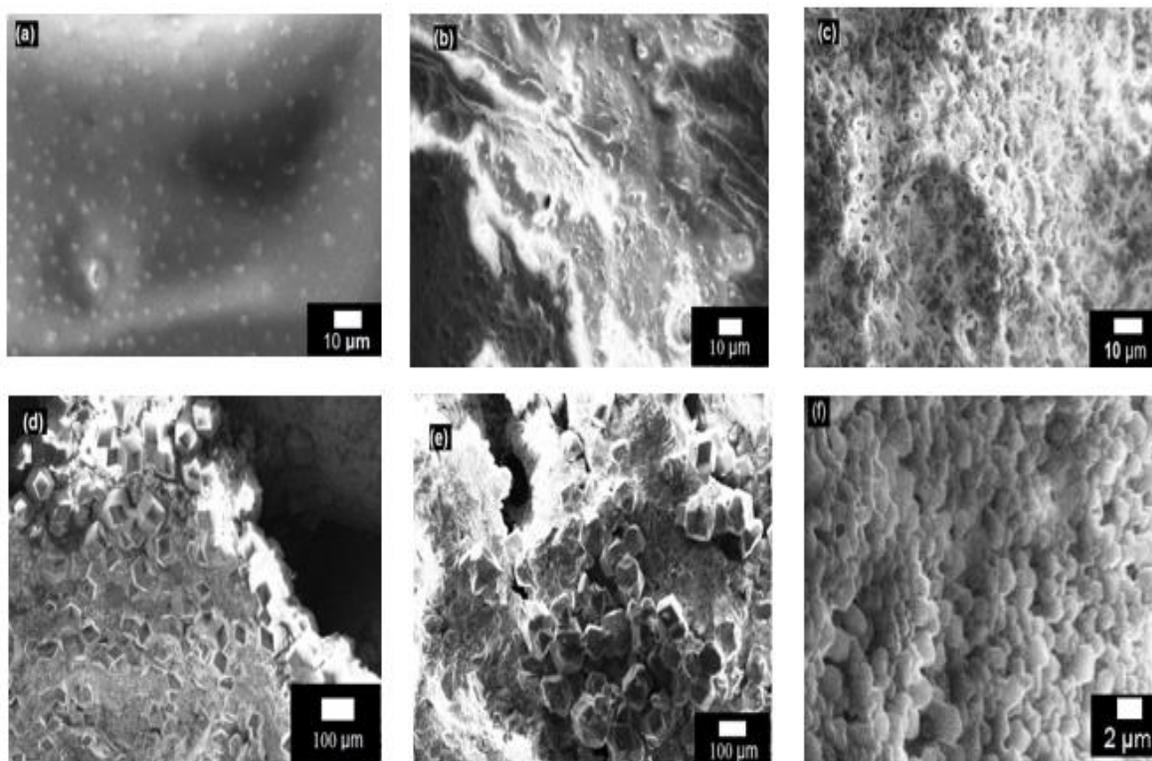


Figura 21 Micrografías de SEM obtenidas con una intensidad de 5 kV a 2, 10 y 100 μm como se observa, para la síntesis de las membranas híbridas se realizaron a diferentes tiempos 3 h (a), 6 h (b), 12 h (c, f), 24 h (d) y 48 h (e) y con una temperatura de 70 $^{\circ}\text{C}$.

En las micrografías mostradas en la Figura 21 se puede observar que conforme se incrementa el tiempo las membranas constituidas de cristales de ZIF-8 va aumentando en cuestión de tamaño de cristal, así mismo también puede ser observado que al tener un tiempo mayor a 24 h los cristales se empiezan a crecer sobre otros y son muy grandes en comparación con los otros tiempos de síntesis. Otra cosa que puede ser observada en las micrografías es que cuando se tiene un tiempo de síntesis de 24 h los cristales se encuentran completamente integrados, por lo cual se seleccionó esta membrana, para repetirla y reproducirla, así mismo esta fue utilizada para poder realizar los demás análisis de caracterización y la permeación de H_2 , N_2 y CO_2 .

Las membrana modificadas superficialmente con la solución (a)⁸, se sometieron a los diferentes tiempos de crecimiento *in-situ* lo cual puede apreciarse en la Figura 21, con lo cual se obtuvieron resultados de SEM y posteriormente las membranas

híbridas sintetizadas a 24 h y 70 °C, que morfológicamente se encontraban adecuadas se les realizó un análisis de DRX para conocer la fase en la que se encontraban los cristales de ZIF-8. Estos análisis se realizaron para poder saber el tiempo adecuado de síntesis en donde la membrana híbrida presenta una película de cristales de ZIF-8 integrada, completa y sin deformaciones estructurales para obtener los mejores parámetros de permeación de CO₂.

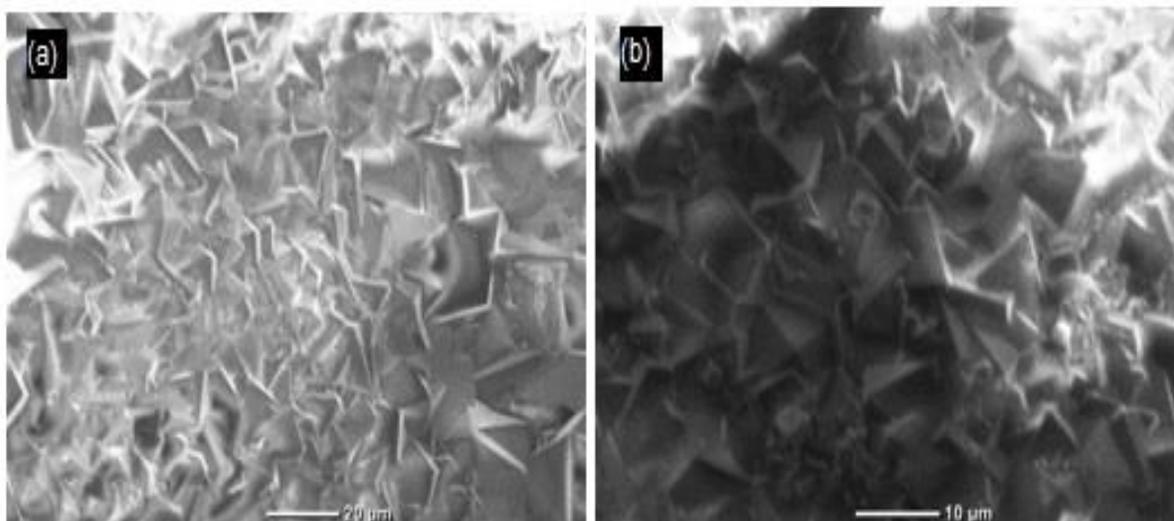


Figura 22 Micrografías de SEM obtenidas con una intensidad de 5 kV a 10 y 20 μm como se observa, la síntesis de las membranas híbridas se realizaron con un tiempo 24 h (a, b) y con una temperatura de 70 °C.

En la Figura 22 se muestran las imágenes de SEM de la película completamente integrada de ZIF-8 de la membrana híbrida, producida utilizando una modificación superficial sobre la membrana de malla/LDPE, y la técnica de crecimiento solvotermal *in-situ* mencionada anteriormente (solución b). El corte transversal de las membranas se encuentra en los anexos en la Figura S3, en la cual se puede observar un espesor aproximado de 410 μm, así mismo se puede observar la malla que se encuentra encapsulada por el polímero (LDPE).

La estructura cristalina de la membrana híbrida se confirmó utilizando difracción de rayos X la cual se puede apreciar en la Figura 23, donde se observan las familias de planos referentes al ZIF-8 y se pueden apreciar otras familias de planos dentro de este análisis las cuales pertenecen al LDPE.

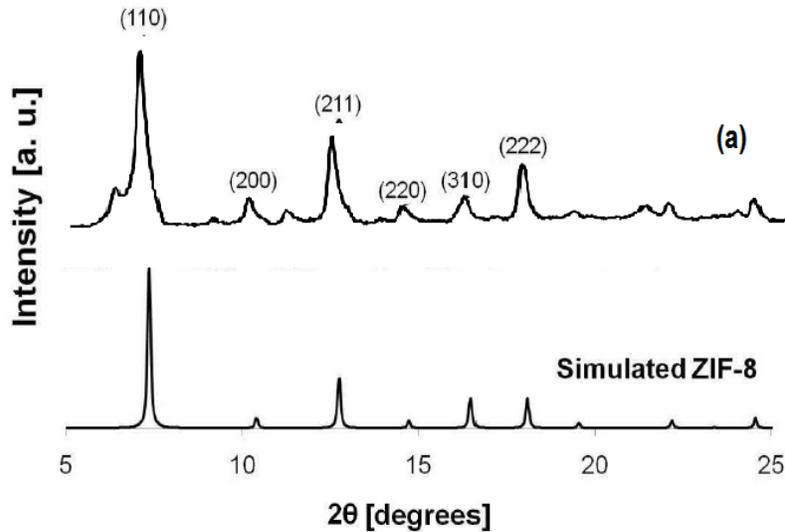


Figura 23 Espectro de difracción de cristales de simulación de ZIF-8⁸ y (a) espectro de difracción de la membrana híbrida completamente integrada, con un tiempo de síntesis *in situ* de 24 h a 70 °C.

En la Figura 23 se puede apreciar el análisis de difracción de rayos X realizado a las membranas híbridas (a), en el cual se aprecia que la familia de planos de la fase principal de ZIF-8 (localizados con los picos en 2θ), corresponde a la estructura de fase correcta con una buena cristalinidad, lo cual puede constatar que la membrana está realizada adecuadamente con este tipo de síntesis (24 h a 70 °C) comprobado con lo reportado por McCarty⁸, ya que fue utilizado un método similar donde se modificaron la temperatura y el tiempo, lo cual no mostro variaciones en la estructura cristalina de la membrana de ZIF-8.

También pueden apreciarse otros picos corresponden al LDPE, ya que al momento de someter la membrana al estudio de DRX se corta y hace que parte de los cristales se desprenda, nos arroja los picos que se encuentran en 6, 9, 11, 22 y 24 grados en 2θ , que corresponden a la fase del polímero de acuerdo a lo reportado por Mónica et al y Poley et al, donde se observan los estudios realizados a este plástico^{49,50}.

Al mostrar los análisis de la membrana híbrida se puede apreciar que hasta el momento de estos resultados la experimentación fue adecuada de acuerdo a lo obtenido en SEM y DRX.

Una vez obtenidos los resultados de DRX las membranas de matriz mixta (MMMs), se analizaron mediante IR utilizando la reflexión total atenuada (ATR), para leer la superficie de la MMMs, en un rango medio que va de 4000-400 cm^{-1} , con lo cual se obtuvo un espectro de IR de la membrana de cristales de ZIF-8 el cual es similar a lo reportado por Hao Li y Li Pei⁵¹, como se puede observar en la Figura 24.

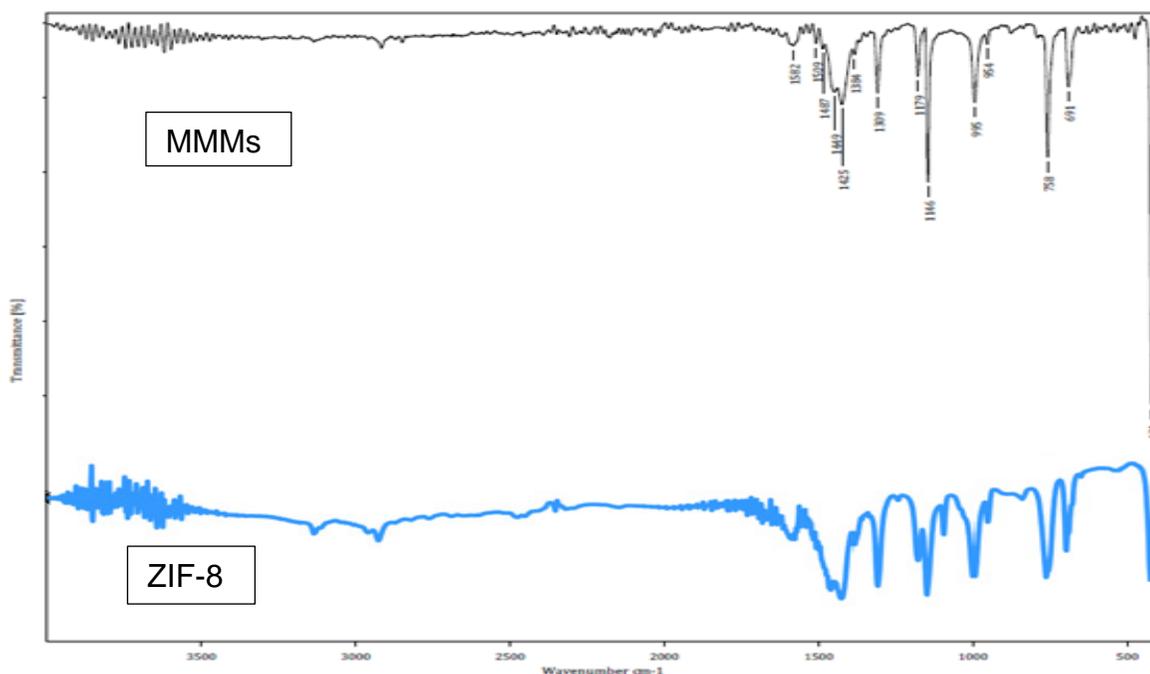


Figura 24 Espectros de FT-IR de ZIF-8 (azul) y MMMs (membrana de ZIF-8, malla y LDPE)⁵¹.

Se realizaron análisis de caracterización a todos los componentes de la membrana híbrida mencionada anteriormente en los otros análisis de caracterización (SEM y DRX), los cuales se pueden encontrar en el área de anexos donde se muestran los espectros de FT-IR de la malla, malla con LDPE, malla con LDPE funcionalizado, LDPE y la de MMMs en la Figura S4, con todo esto se observan los cambios que tuvo la membrana a lo largo de todo el proceso de fabricación para la aplicación en la permeación de gases.

En el espectro de FT-IR de la malla de acero inoxidable se observa un espectro típico de este material metálico⁵², así mismo se observan cambios en los espectros del de malla con LDPE, malla con LDPE y el de LDPE, en los cuales se observan picos típicos del Polietileno de Baja Densidad^{43,46} y por último se observa el espectro

de la membrana desarrollada para la permeación la cual muestra el espectro de los cristales de ZIF-8.

Los picos principales que presentan los espectros de IR en la Figura 24, corresponden al ZIF-8, así mismo estos picos se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1 Datos presentes en el espectro de FT-IR.

Pico	Banda (cm ⁻¹)	Asignación	Tipo de vibración
1	1582	NH	Flexión
2	1509	C=C	Deformación
3	1487	C=C	Deformación
4	1449	CH ₃	Deformación
5	1425	CH ₃	Deformación
6	1384	CH ₃	Deformación
7	1309	CN	Estiramiento simétrico
8	1179	CN	Flexión
9	1146	CN	Flexión
10	995	CH	Flexión
11	954	CH	Flexión
12	758	CH	Flexión
13	691	NH ₂	Torsión
14	421	H	Flexión

En el espectro de FT-IR de la membrana híbrida obtenida en el proceso de síntesis solvotermal *in-situ* se encontraron los picos dentro y fuera del plano las características de los cristales del ZIF-8, la cual se puede corroborar con el espectro azul⁵¹, el pico en 1582 cm⁻¹ corresponde a una amina con una banda de flexión en tijera, los picos 1509-1487 cm⁻¹ corresponden a un alcano aromático, los picos 1449-1425-1384 cm⁻¹ corresponden a un metilo asimétrico en la banda, el pico 1309 cm⁻¹ corresponde a una amina simétrica, los picos 1179-1146 cm⁻¹ corresponden a una amina en flexión con un enlace medio y fuerte, los picos 995-954-758 cm⁻¹ corresponden a los alcanos presentes en la muestra, el pico 691 cm⁻¹ corresponde a una amina fuera del plano y el pico 421 corresponde al H en flexión fuera del plano⁵³⁻⁵⁶.

La caracterización DSC/TG se utiliza comúnmente para mostrar la estabilidad térmica de los materiales, en este caso se aplica a la MMMs compuesta de malla de acero inoxidable, LDPE y cristales de ZIF-8, se presentan los termogramas de la malla, de la membrana de la malla con LDPE y la membrana de la malla con LDPE funcionalizada con la solución (a) mencionada anteriormente para el crecimiento solvotermal *in-situ* para cristales de ZIF-8 en los anexos de la Figura S5.

Estos análisis térmicos se realizaron bajo una atmósfera controlada de nitrógeno con una rampa de calentamiento constante, en el termograma DSC/TG de la malla de acero inoxidable se observa que no tiene una pérdida de masa conforme al tiempo y la temperatura ya que es un material metálico esto se expresa en el TGA, así mismo presenta una curva en el DSC donde desprende primero temperatura y posteriormente después de 330 °C absorbe nuevamente temperatura.

En el termograma de la MMMs se puede apreciar el análisis de TGA donde se observa una pérdida de masa a partir de 140 °C, lo que nos dice que a esta temperatura empieza la descomposición de la membrana híbrida esto es debido a que se contiene polímero y de los tres materiales utilizados es el que tiene una menor temperatura de fusión. En el DSC se puede apreciar dos picos endotérmicos el primero en 87.5 °C y el segundo a 113.1 °C, estos forman un solo pico que absorbe la cantidad de 51.97 J/g lo que nos dice que esto se debe al LDPE de acuerdo a la temperatura de tg, por último se observa otro pico en 429.1 °C, lo cual indica que el polímero se encuentra en descomposición por la temperatura^{43,46}.

Por último en el termograma de la malla con el polímero funcionalizado se puede observar en el TGA las pérdidas de masa a partir 140.0 °C aproximadamente esto se corrobora con el estudio de DSC con la solución (A) se puede observar un pico endotérmico a 110.2 °C, lo cual representa al polietileno ya que absorbe energía y es la temperatura de fusión del polímero se ve reducida en 0.3 °C en comparación con el anterior esto puede ser ocasionado por someter al LDPE a un nuevo calentamiento para realizar la funcionalización, así mismo se observa otra degradación en el pico 193.4 °C lo cual representa al polímero en degradación debido a los procesos de obtención mediante el aceite y la funcionalización por

último se observa un último pico en 428.5 °C, lo cual indica que el polímero funcionalizado se encuentra en descomposición térmica^{43,46}.

En la Figura 25 se observa el DSC/TG de la membrana MMMs sintetizada para la aplicación de permeación de CO₂ donde se puede apreciar que en el TGA empieza una pérdida de masa a partir de 194.7 °C, esto representa la degradación del LDPE que conforma a la membrana híbrida, así mismo se puede corroborar con el estudio DSC de la MMMs en el cual hay una degradación a partir del pico presente en 194.7 °C, también se pueden apreciar dos picos anteriores en 87.5 y 113.1 °C los cuales representan un comportamiento endotérmico del polímero en los termogramas anteriores el pico presente en 87.5 °C no se presenta en cambio en este análisis si y esto puede ser debido a que se realizó la síntesis solvotermal *in situ* a 70 °C durante 24 h lo cual generó un degradación en las propiedades térmicas del polietileno de baja densidad, en este análisis ya no presenta el último pico presente en los anteriores estudios pero se observa una absorción de energía esto debido a los cristales de ZIF-8 como a la malla de acero inoxidable^{43,46}.

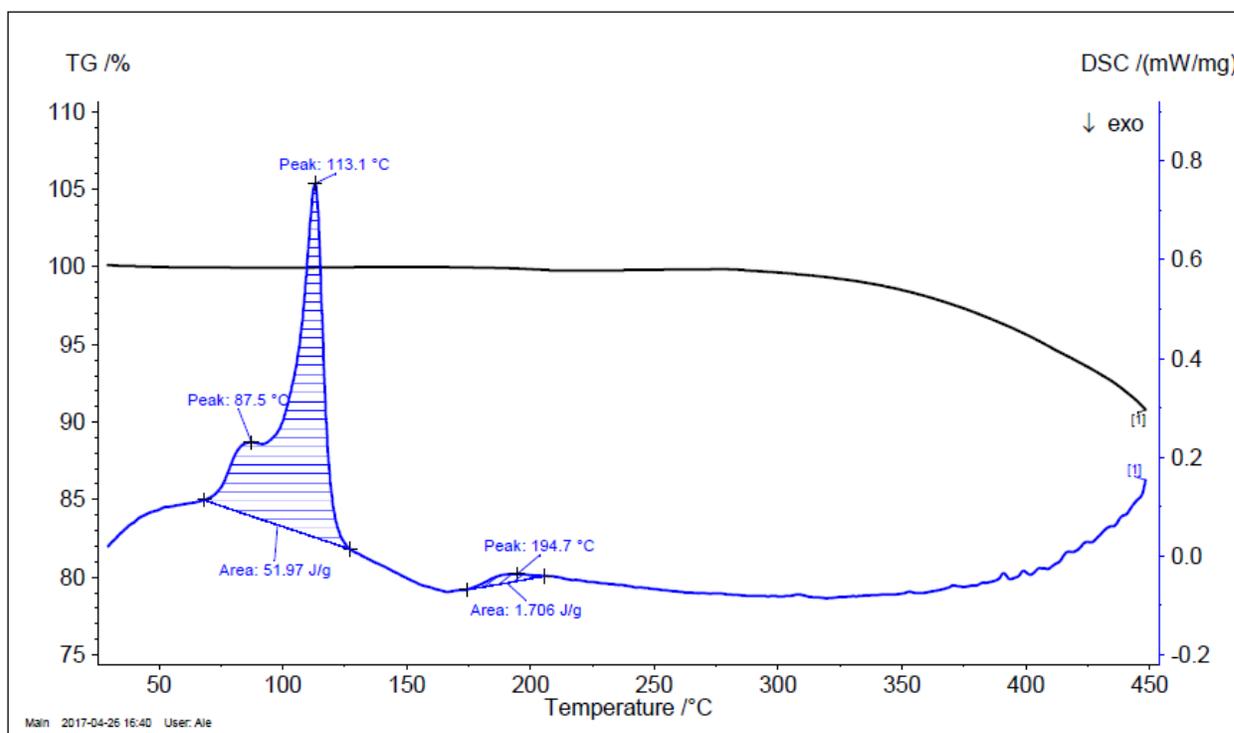


Figura 25 Análisis DSC/TG de la MMMs.

Por lo tanto los resultados de DSC/TG indican que a medida que los diferentes componentes que se van agregando a la MMMs sus condiciones van cambiando y modificándose de acuerdo a cada proceso realizado.

Por último se realizaron cuatro membranas híbridas o MMMs, las cuales se analizaron con el equipo de difracción de rayos X (DRX) y con el microscopio electrónico de barrido (SEM), para corroborar la fase y que las membranas no presentaran ningún defecto. A estas cuatro membranas se les aplicó la prueba de permeación de CO₂, para poder saber cuánto gas pasa a través de esta, también se desarrollaron otros dos tipos de membranas:

- Malla/LDPE, nombrada (Ms).
- Malla/LDPE funcionalizado, nombrada (MMs).

De estas dos diferentes membranas se realizaron 4 de cada una para realizar la permeación de gases y en base a esto poder obtener un punto nuevo de comparación en relación a como se fue generando la MMMs, esto se puede apreciar en los anexos la Tabla S1, así mismo también se puede apreciar la permeación de otros dos gases:

- Hidrógeno (H₂).
- Nitrógeno (N₂).

Tabla 2 Diámetro cinético de los gases usados en el presente estudio⁵⁷.

H ₂	CO ₂	N ₂
2.89Å	3.30Å	3.64Å
0.289nm	0.33nm	0.364nm

En la Tabla 2 se puede observar el diámetro cinético de los gases utilizados para realizar las pruebas de permeación a una temperatura de 25 °C y a una presión constante.

Para poder realizar el estudio de permeación se utiliza un equipo de permeación de gases, el cual cuenta con un celda donde se coloca la membrana a analizar, este

análisis requiere un tiempo excesivo de experimentación ya que se tiene que analizar con un método llamado “tiempo de retención”, es uno de los más sencillos para medir el coeficiente de permeabilidad “P”.

Una vez colocada la membrana en la celda se sella y se genera una evacuación de cualquier gas mediante vacío posteriormente se abren las dos válvulas que hacen llegar el gas a la membrana y en la computadora se le da inicio al análisis, el coeficiente de permeabilidad no debe de ser mayor a $10^{-3} \text{ molm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ de acuerdo a lo reportado por Eduardo y Hara et al^{38,45,58}.

Las fórmulas utilizadas para el cálculo de la permeación se encuentran en los Anexos.

A la Tabla S2 (Anexos) se le realizó un gráfico a las 4 MMMs, el cual se pueden observar en la Figura 26.

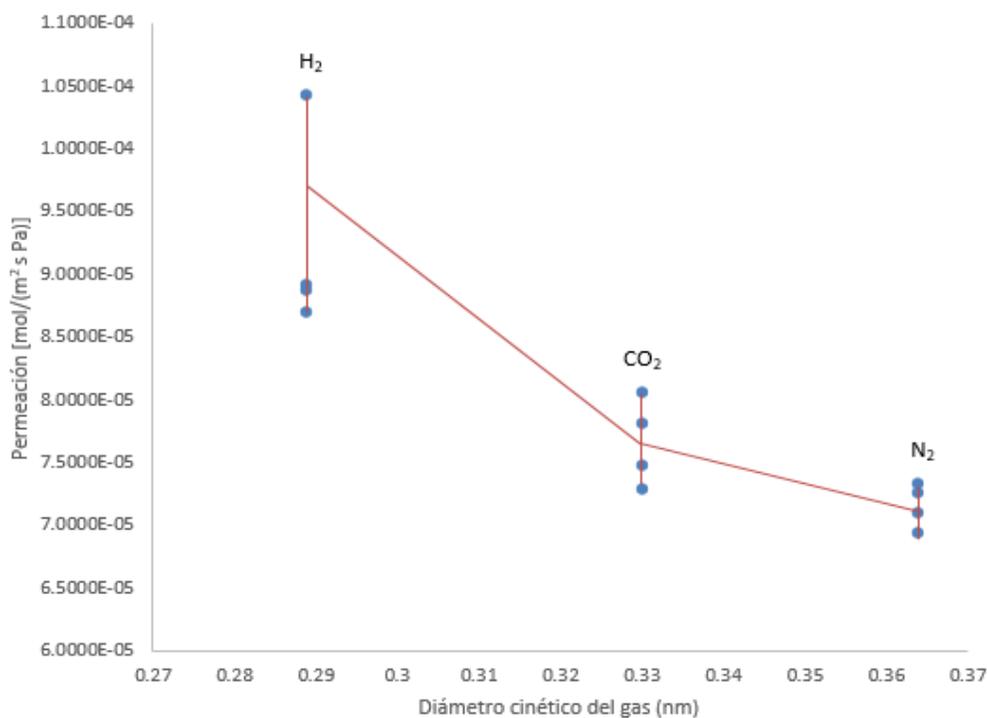


Figura 26 Resultados de permeación de gases puros (H₂, CO₂ y N₂) para las membranas híbridas o MMMs a 25 °C y con una presión de alimentación constante.

En la Tabla 26 se pueden observar todos los resultados de permeación obtenidos de las 4 membranas con los cristales de ZIF-8 completamente integrados, en el cual se puede apreciar que conforme el diámetro cinético de la molécula de gas aumenta la permeación va decreciendo, esto es lógico ya que el tamaño de poro del ZIF-8 es de 0.34 nm⁴⁰.

En este estudio se comprueba que las membranas presentan una permeación aceptable para el gas propuesto en la tesis (CO₂). Así mismo se puede observar que tiene muy buena permeación en lo que refiere al H₂ y permeación para el N₂.

Una vez que se conoce el tamaño de poro de los cristales de ZIF-8 el cual es de 3.4 Å⁵⁹, así mismo se conoce en diámetro cinético de CO₂ el cual es de 3.3 Å⁵⁷.

Se puede decir que las MMMs con cristales de ZIF-8 pueden permear CO₂ ya que el poro del cristal de ZIF-8 es mayor por lo cual el gas debe de pasar a través de la membrana, en este caso se utiliza un polímero como soporte el cual es LDPE y en diversas investigaciones se estudió la permeación de CO₂, como en el caso de una película de LDPE con un espesor de 100 μm con una temperatura de 23° C se obtiene una permeación de CO₂ de 10000 (cm³/m²dbar) es lo mismo que 5.167E-11 (mol/m²sPa)³¹. La permeación de CO₂ para ZIF-8 es de 4.0E-6 y 4.8E-6 (mol/m²sPa)⁵⁹.

Tabla 3 Resultados de permeación de CO₂ en la membrana de ZIF-8 a una presión y temperatura constante, en comparación con los datos (McCarthy et al y Bux et al.)^{8,42}

Gas	Membrana	Permeación [mol/(m ² s Pa)]		
		MMMs. 25 °C	McCarthy et al. 25 °C	Bux et al. 25 °C
CO ₂	1	7.2802E-05	4.45E-08	1.33E-08
	2	8.0623E-05		
	3	7.4791E-05		
	4	7.8078E-05		

En la Tabla 3 se pueden observar las 4 MMMs las cuales se analizaron 3 veces por separado de lo cual se sacó un promedio y se colocaron esos valores con un ± 0.07 de variación respecto a los valores iniciales del estudio de permeación, así mismo en comparación con los valores reportados en los artículos de investigación tanto

por McCarthy y Bux, se logra observar que las membranas híbridas desarrolladas en esta tesis tienen un mejor resultado de permeación de CO₂.

Estas MMMs obtenidas a partir de malla/LDPE/ZIF-8 presentan un buen resultado de permeación de CO₂, lo cual puede ser debido al espesor de las membranas, el cual es 410µm de acuerdo a la Figura S3 que se encuentra en Anexos.

En la Tabla 4 se muestra el promedio de las cuatro MMMs y se compara con los resultados de los artículos de McCarthy y Bux^{8,42}.

Tabla 4 Permeación promedio de las MMMs, comparadas con McCarthy y Bux^{8,42}.

Gas	Permeación [mol/(m ² s Pa)]		
	MMMs prom. 25 °C	McCarthy et al. 25 °C	Bux et al. 25°C
CO ₂	7.6574E-05	4.45E-08	1.33E-08

De acuerdo a los resultados obtenidos de la permeación de CO₂, los cuales se observan en la Tabla 3 y 4, se observa que la membrana 2 tuvo un mejor resultado de permeación esto puede deberse a que los cristales están mejor orientados, puede comprobarse con el difractograma presentado en la Figura 23.

Comparando los datos obtenidos de permeación con los ya reportados tanto de LDPE como de ZIF-8 se ve un aumento de permeación para las 4 membranas, esto puede ser causado por el espesor que se presenta en muestras membranas ya que es de 410 µm. Comparada con la película de polímero es 4.5 veces mayor. En el caso de comparación con otro tipo de soportes de α-alúmina con ZIF-8 presenta un espesor de ~2 mm con un índice de permeación de CO₂ de 0.445±0.08E-7 (mol/m²sPa)⁸.

Los resultados muestran que las membranas híbridas no presentan fracturas o defectos, esto es corroborado ya que el coeficiente de permeabilidad es menor de 10⁻³ (mol/m²sPa).

Con los valores obtenidos de la prueba de permeación de CO₂ podemos saber que las MMMs fabricadas cuentan con buenas propiedades de permeación y concluimos

que si se reduce el espesor de las membranas se podría obtener mejores resultados.

4. Conclusiones.

En conclusión, este grupo de trabajo ha demostrado y desarrollado un procedimiento para la síntesis de membranas híbridas que consiste en obtener polímero (LDPE) a partir del envase tipo Tetra Pack, el cual es diluido en aceite y posteriormente obtenido mezclado con aceite el cual posteriormente es retirado lavándolo con alcohol isopropílico también llamado 2-propanol.

Posteriormente el polímero caliente es vertido en un *spin coating* para moldearlo sobre una malla de aluminio, para obtener un soporte en el cual se deposite una película de ZIF-8 con crecimiento solvotermal *in-situ* y se puedan generar membranas híbridas o membranas de matriz mixta (MMMs).

Con este método se producen membranas a partir del reciclaje de desechos, lo que abre una oportunidad para generar distintos tipos de membranas con una gama alta de polímeros reciclados, los cuales pueden contar con diferentes propiedades por su composición química.

Las membranas híbridas generadas con malla de acero inoxidable, LDPE y ZIF-8, son térmicamente estables hasta 100 °C de acuerdo a los resultados obtenidos en el estudio de DSC/TGA.

Algunos puntos importantes que deben ser considerados en la síntesis de estas membranas son: en primer lugar, durante la formación de la membrana de LDPE el uso de las revoluciones del *spin coating* ya que se busca encapsular la malla de acero inoxidable. En segundo lugar durante el crecimiento, la cantidad necesaria de ligantes 2-metilimidazol para promover la funcionalización del polímero, por último en el crecimiento solvotermal *in-situ* poder promover una nucleación heterogénea, así como el formiato de sodio como catalizador, que actúa como un deprotonador, a fin de obtener películas continuas e integradas, también es importante el metal utilizado en este caso para la formación de los cristales de ZIF-8 se utiliza el Cloruro de Zinc.

Algo a tomar en cuenta para la síntesis solvotermal es el tiempo y la temperatura, las cuales son importantes para el crecimiento de los cristales de ZIF-8. También

un punto a tomar es la velocidad de enfriamiento de la síntesis para que llegue temperatura ambiente y poder prevenir la formación de grietas en la membrana.

En el caso de estudio de SEM se puede observar que las membranas no cuentan con defectos de fractura o espacios sin cristales lo cual da unas características buenas para poder realizar la permeación de CO₂.

Para los cristales de ZIF-8 en el análisis de DRX se observa que presenta el mismo patrón en los picos confirmando la fase (SOD, por sus siglas en inglés) en trabajos anteriores. Además en el análisis térmico presenta las mismas características de acuerdo a lo reportado anteriormente.

Finalmente en la permeación del gas CO₂ se pueden apreciar resultados buenos para la permeación de este gas, lo cual es confirmado con los estudios realizados en el caso del polímero utilizado (LDPE) al contar con un valor de permeación tan bajo con este tipo de síntesis para la generación de membranas híbridas para la permeación de CO₂, se mejoran las propiedades de este material fusionado con la malla y el ZIF-8, lo cual genera un descubrimiento importante en esta área ya que lo reportado para la permeación de este polímero es mucho más bajo.

5. Bibliografía

Primary Sources

Secondary Sources

Uncategorized References

- (1) Kiliç, A.; Atalay-Oral, Ç.; Sirkecioğlu, A.; Tantekin-Ersolmaz, Ş. B.; Ahunbay, M. G. Sod-ZMOF/Matrimid® mixed matrix membranes for CO₂ separation. *Journal of Membrane Science* **2015**, *489*, 81-89.
- (2) Baker, R. W. Future directions of membrane gas separation technology. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, *41*, 1393-1411.
- (3) Freeman, B. D. Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes. *Macromolecules* **1999**, *32*, 375-380.
- (4) Ordonez, M. J. C.; Balkus, K. J.; Ferraris, J. P.; Musselman, I. H. Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid® mixed-matrix membranes. *Journal of Membrane Science* **2010**, *361*, 28-37.
- (5) Robeson, L. M. The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science* **2008**, *320*, 390-400.
- (6) Robeson, L. M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *Journal of membrane science* **1991**, *62*, 165-185.
- (7) Chung, T.-S.; Jiang, L. Y.; Li, Y.; Kulprathipanja, S. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 483-507.
- (8) McCarthy, M. C.; Varela-Guerrero, V.; Barnett, G. V.; Jeong, H.-K. Synthesis of zeolitic imidazolate framework films and membranes with controlled microstructures. *Langmuir* **2010**, *26*, 14636-14641.
- (9) Smit, E.: *Modelling of the diffusion of gases through membranes of novel polyimides*; University of Twente, 1991.
- (10) Osada, Y.; Nakagawa, T.: *Membrane science and technology*; CRC Press, 1992.
- (11) Alonso, P. G.; Ceresuela, J. C.; Ariso, C. T. Desarrollo de materiales laminares porosos para la preparación de membranas híbridas. **2011**.
- (12) Porter, M. C. Handbook of industrial membrane technology. **1989**.
- (13) Kołtuniewicz, A. B. The history and state of art in membrane technologies. *VIII Spring Membrane School "Membrane, membrane processes and their application"*, Opole-Turawa **2006**, *23*, 26.
- (14) Rousseau, E. R. W.: *Handbook of separation process technology*; John Wiley & Sons, 2009.
- (15) Macanás de Benito, J.; Muraviev, D.; Muñoz Tapia, M.: *Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas*; Universitat Autònoma de Barcelona, 2007.
- (16) Noble, R. D.; Stern, S. A.: *Membrane separations technology: principles and applications*; Elsevier, 1995; Vol. 2.
- (17) Hsieh, H.: *Inorganic membranes for separation and reaction*; Elsevier, 1996; Vol. 3.
- (18) Zhang, Y.; Musselman, I. H.; Ferraris, J. P.; Balkus, K. J. Gas permeability properties of Matrimid® membranes containing the metal-organic framework Cu-BPY-HFS. *Journal of Membrane Science* **2008**, *313*, 170-181.

- (19) Gascon, J.; Kapteijn, F. Metal-Organic Framework Membranes—High Potential, Bright Future? *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 1530-1532.
- (20) Strathmann, H. Membrane separation processes: current relevance and future opportunities. *AIChE Journal* **2001**, *47*, 1077-1087.
- (21) Zimmerman, C. M.; Singh, A.; Koros, W. J. Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations. *Journal of membrane science* **1997**, *137*, 145-154.
- (22) knowledge, I. w. o.: Membranas híbridas aplicadas en el area de ciencia de materiales. materiales., E. p. p. a. d. m. h. a. e. e. a. d. c. d., Ed.; ISI web of knowledge: <https://login.webofknowledge.com>, 2017.
- (23) Campbell, J.; Davies, R.; Braddock, D. C.; Livingston, A. Improving the permeance of hybrid polymer/metal-organic framework (MOF) membranes for organic solvent nanofiltration (OSN)—development of MOF thin films via interfacial synthesis. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 9668-9674.
- (24) Rico, M. B.; Gomis, A. M.: *Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades*; Universidad de Alicante, 2012.
- (25) Crawford, R. J.: *Plastics engineering*; Butterworth-Heinemann, 1998.
- (26) del Plástico, E. Instituto Mexicano del Plástico Industrial. *Tomo* **1988**, *3*, 119-159.
- (27) Groover, M. P.: *Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas*; Pearson Educación, 1997.
- (28) Rubin, I. I.: *Materiales plasticos, propiedades y aplicaciones*; Limusa, 2004.
- (29) Smith, W. F.; Hashemi, J.; Cázares, G. N.; Caver, P. A. G.; Avilés, L. C.; Velasco, J. A. B.: *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*; McGraw-Hill, 2006.
- (30) Billmeyer, F. W. Ciencia de los polímeros. **2004**.
- (31) Martienssen, W.; Warlimont, H.: *Springer handbook of condensed matter and materials data*; Springer Science & Business Media, 2006.
- (32) Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* **1999**, *402*, 276-279.
- (33) Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M.: Introduction to metal-organic frameworks. ACS Publications, 2012.
- (34) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science* **2013**, *341*, 1230444.
- (35) Shekhah, O.; Liu, J.; Fischer, R.; Wöll, C. MOF thin films: existing and future applications. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 1081-1106.
- (36) Dey, C.; Kundu, T.; Biswal, B. P.; Mallick, A.; Banerjee, R. Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials* **2014**, *70*, 3-10.
- (37) Martínez Joaristi, A.; Juan-Alcañiz, J.; Serra-Crespo, P.; Kapteijn, F.; Gascon, J. Electrochemical synthesis of some archetypical Zn²⁺, Cu²⁺, and Al³⁺ metal organic frameworks. *Crystal Growth & Design* **2012**, *12*, 3489-3498.
- (38) Barankova, E.; Pradeep, N.; Peinemann, K.-V. Zeolite-imidazolate framework (ZIF-8) membrane synthesis on a mixed-matrix substrate. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 9419-9421.
- (39) Phan, A.; Doonan, C. J.; Uribe-Romo, F. J.; Knobler, C. B.; O’keeffe, M.; Yaghi, O. M. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Acc. Chem. Res* **2010**, *43*, 58-67.
- (40) Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103*, 10186-10191.

- (41) Yao, J.; Wang, H. Zeolitic imidazolate framework composite membranes and thin films: synthesis and applications. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 4470-4493.
- (42) Bux, H.; Liang, F.; Li, Y.; Cravillon, J.; Wiebcke, M.; Caro, J. r. Zeolitic imidazolate framework membrane with molecular sieving properties by microwave-assisted solvothermal synthesis. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 16000-16001.
- (43) Carbajal Aguilar, M. a. V. V. G. Separación de las capas de aluminio y polímero del tetra pak utilizando un medio sustentable. Universidad Autónoma del Estado de México., 2015.
- (44) Gallucci, F.; Fernandez, E.; Corengia, P.; van Sint Annaland, M. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production. *Chemical Engineering Science* **2013**, *92*, 40-66.
- (45) Li, Y.; Wee, L. H.; Volodin, A.; Martens, J. A.; Vankelecom, I. F. Polymer supported ZIF-8 membranes prepared via an interfacial synthesis method. *Chemical Communications* **2015**, *51*, 918-920.
- (46) Rodríguez Gómez, J. E.; Varela Guerrero, V. Desarrollo de un Proceso de Separación Aluminio-Polímero a partir de Tetrapack. **2013**.
- (47) Hall, D. B.; Underhill, P.; Torkelson, J. M. Spin coating of thin and ultrathin polymer films. *Polymer Engineering & Science* **1998**, *38*, 2039-2045.
- (48) Kogel, J. E.: *Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses*; SME, 2006.
- (49) MONICA A, P.; BERNABÉ L, R.; KARLA A, G.-M.; VÍCTOR H, C.-R.; MIGUEL, M.; JOHANNA, C.; ÁLVARO, M. Low Density Polyethylene (LDPE) Nanocomposites With Passive And Active Barrier Properties. *Journal of the Chilean Chemical Society* **2014**, *59*, 2442-2446.
- (50) Poley, L. H.; Siqueira, A. P.; Silva, M. G. d.; Vargas, H.; Sanchez, R. Photothermal characterization of low density polyethylene food packages. *Polímeros* **2004**, *14*, 8-12.
- (51) Hao, L.; Li, P.; Yang, T.; Chung, T.-S. Room temperature ionic liquid/ZIF-8 mixed-matrix membranes for natural gas sweetening and post-combustion CO₂ capture. *Journal of membrane science* **2013**, *436*, 221-231.
- (52) Joseph, S.; McClure, J.; Chianelli, R.; Pich, P.; Sebastian, P. Conducting polymer-coated stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). *International Journal of Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 1339-1344.
- (53) Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J.; Bryce, D. L.: *Spectrometric identification of organic compounds*; John Wiley & sons, 2014.
- (54) Socrates, G.: *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*; John Wiley & Sons, 2004.
- (55) Stuart, B.: *Infrared spectroscopy*; Wiley Online Library, 2005.
- (56) Jiang, T.; Xu, K. FTIR study of ultradispersed diamond powder synthesized by explosive detonation. *Carbon* **1995**, *33*, 1663-1671.
- (57) García-Abuín, A.; Gómez-Díaz, D.; López, A.; Navaza, J. Permeabilidad de gases en membranas de zeolita ZSM-5. *Afinidad* **2013**, *70*.
- (58) Hara, N. ZIF-8 Membrane. *Encyclopedia of Membranes* **2015**, 1-3.
- (59) Binling, C., Zhuxian, Y., Yanqiu, Z., Yongde, X. Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2(40)*, 16811-16831.

6. Anexos

6.1. DRX.

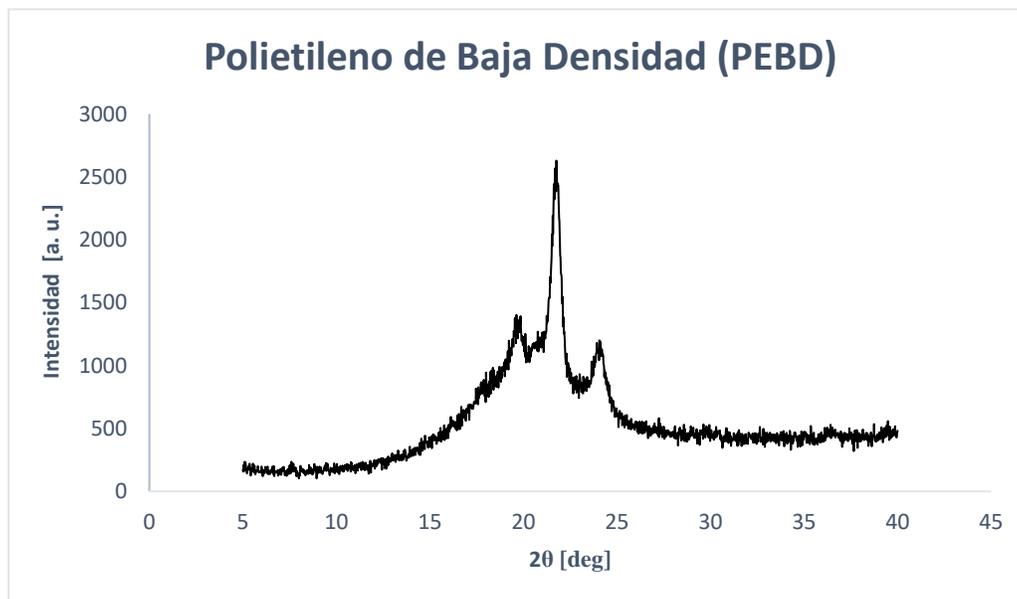


Figura S 1 Difractograma de las membranas es como la del LDPE.

En la Figura S 1 puede apreciar el espectro de difracción de rayos X de la membrana de polímero utilizada para la formación de la membrana híbrida utilizada para la permeación de CO₂, H₂ y N₂, el cual muestra la estructura normal de este polímero.

Así mismo se muestra su microscopía en la Figura S 2.

6.2. SEM.

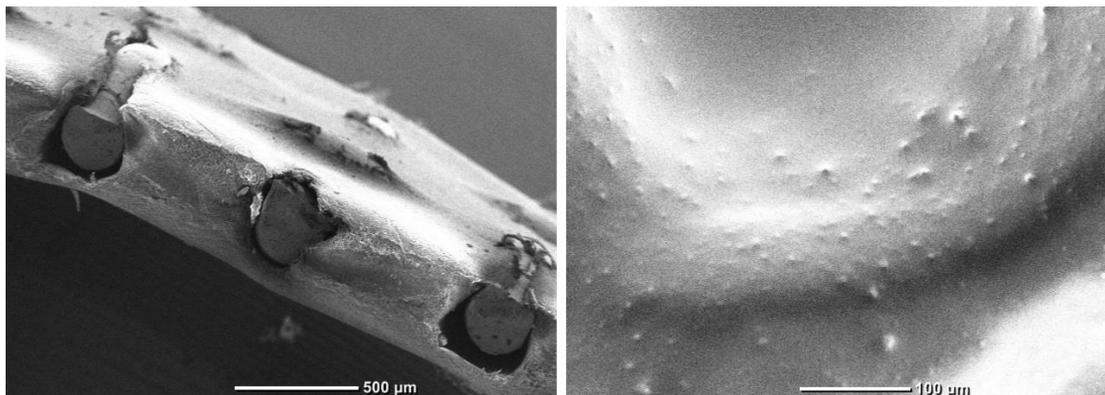


Figura S 2 SEM si crecimiento de cristales de ZIF-8 a 100 y 500 μm .

En esta microscopia se puede apreciar que los cristales de ZIF-8 no crecieron.

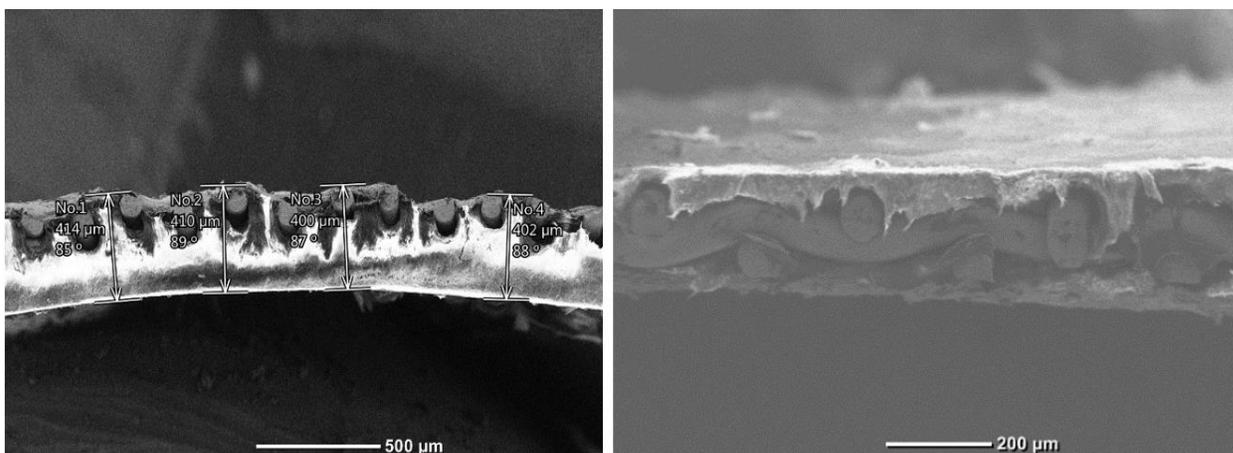


Figura S 3 microscopia del espesor de las membranas híbridas a 500 y 200 μm .

En esta Figura S 3 se puede observar el espesor de las membranas híbridas o MMMs, las cuales se utilizaron para todos los análisis realizados en esta tesis.

6.3. IR.

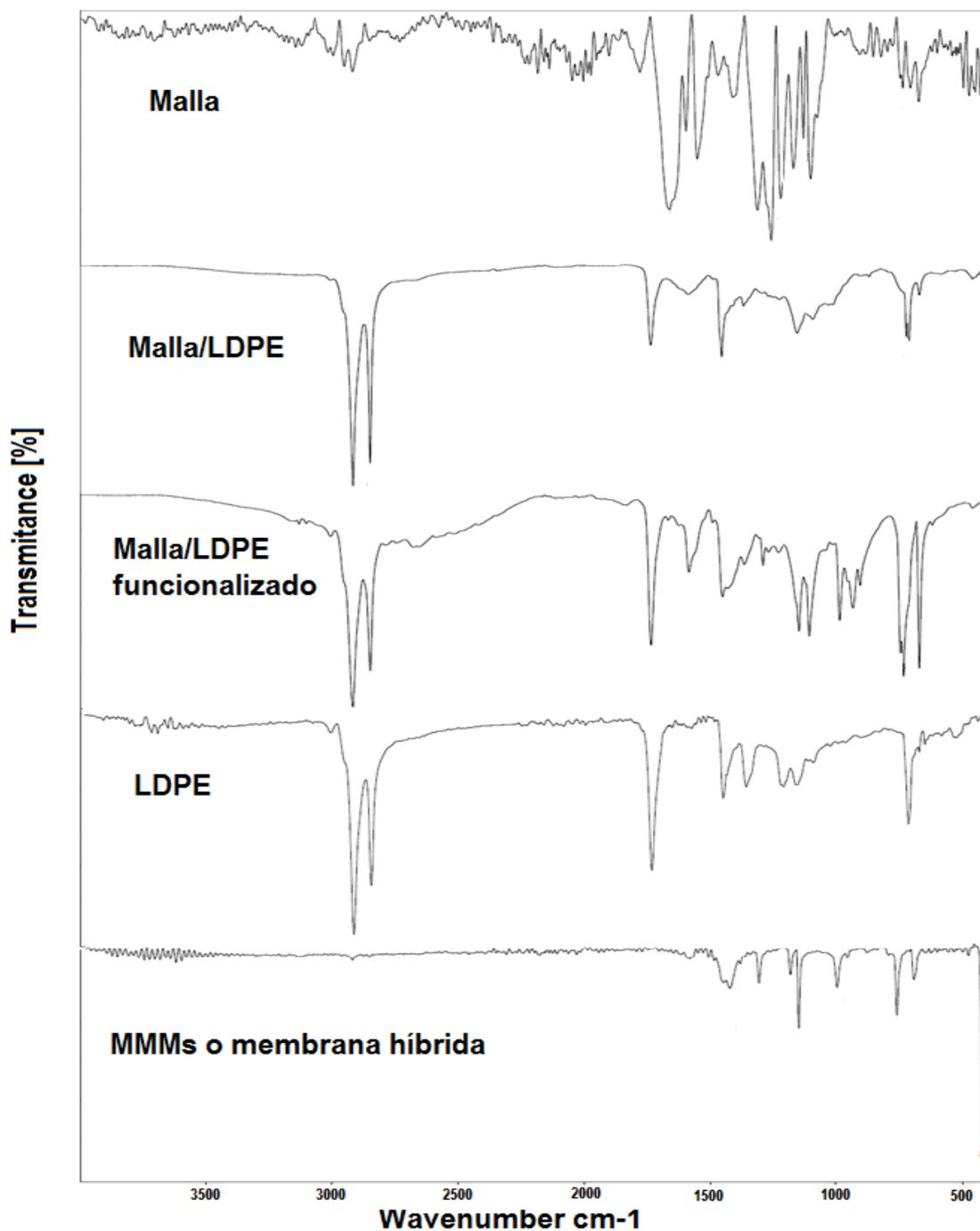


Figura S 4 Espectros de IR de la malla, malla/LDPE, malla/LDPE funcionalizado, LDPE y MMMs.

En esta Figura S 4 se observan los IR de los procesos realizados para la formación de la membrana híbrida o MMMs.

6.4. TGA/DSC.

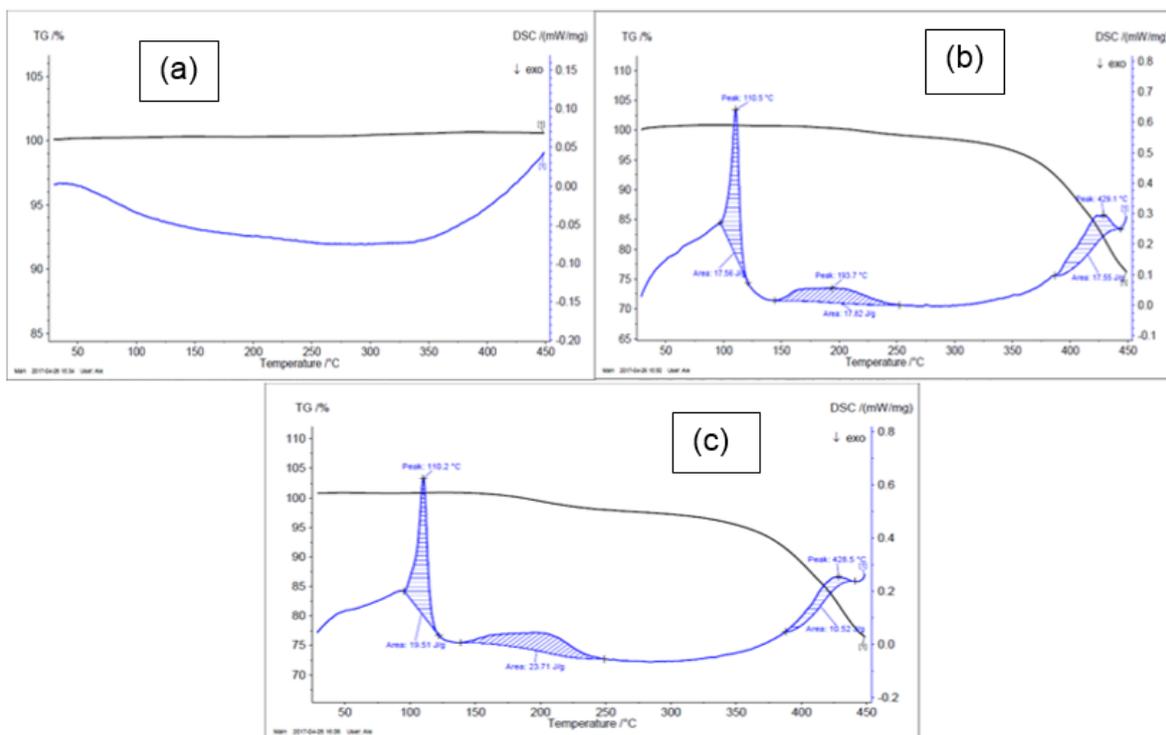


Figura S 5 Análisis de DSC/TG de (a) malla, (b) malla/LDPE y (c) malla/LDPE funcionalizado.

En la Figura S 5 se pueden observar los termogramas de cómo fue avanzando el proceso de formación de la membrana híbrida.

6.5. Permeación.

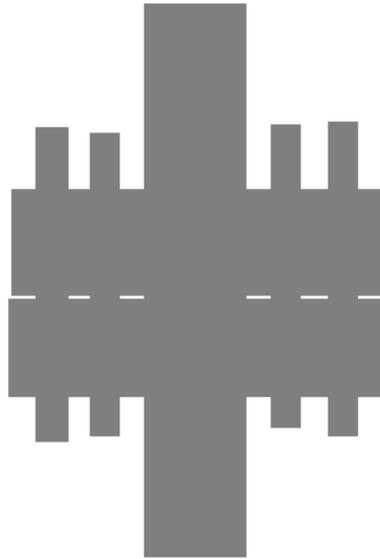


Figura S 6 Celda de permeación, el CO₂ ingresa por la parte inferior y el vacío se genera en la parte superior.

En la Figura S 6 se observa una imagen donde se colocan las membranas para el análisis de permeación, así mismo posteriormente se muestran las fórmulas utilizadas para el análisis de los resultados de permeación.

Para poder obtener los coeficientes de permeabilidad se utilizaron las siguientes formulas:

$$Pe = \frac{1}{ATPt} \frac{dn}{dt} \dots\dots\dots (1)$$

Donde:

Pe= Coeficiente de permeabilidad.

n= moles que pasan a través de la membrana en un tiempo específico.

T= Temperatura de la membrana.

Pt= Presión del gas.

A= Área de la membrana.

Para determinar n se utiliza la ecuación de los gases ideales:

$$PV = nRT \dots\dots\dots (2)$$

$$n = \frac{PV}{RT} \dots\dots\dots (3)$$

Se derivan n y P, respecto al tiempo:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{V}{RT} \frac{dP}{dt} \dots\dots\dots (4)$$

Se sustituye (4) en (1).

$$Pe = \frac{V}{ATPtR} \frac{dP}{dt} \dots\dots\dots (5)$$

Donde:

R= Constante de los gases ideales
V= Volumen de salida de la membrana.

Al considerar estas condiciones para realizar el cálculo de permeación de las membranas híbridas, se consideraron los siguientes valores:

T= 25° C.
Pt= 206843 Pa.
A= 0.00038013 m².

Gas	Membrana	Permeación [mol/(m ² sPa)]		
		MMMs	Malla/LDPE	Malla/LDPE fun.
CO ₂	1	7.2802E-05	7.2393E-05	6.9610E-05
	2	8.0623E-05	7.2522E-05	6.9420E-05
	3	7.4791E-05	7.3924E-05	6.8370E-05
	4	7.8078E-05	7.2808E-05	6.7380E-05
H ₂	1	1.0424E-04	9.8275E-05	7.1030E-05
	2	8.7016E-05	8.1820E-05	8.5900E-05
	3	8.9169E-05	8.6488E-05	9.3900E-05
	4	8.8752E-05	8.0052E-05	9.1700E-05
N ₂	1	7.2601E-05	7.6266E-06	7.1400E-05
	2	7.3360E-05	7.8854E-05	6.6000E-05
	3	7.1050E-05	7.4554E-05	6.9200E-05
	4	6.9490E-05	7.0284E-05	7.1000E-05

Tabla S 1 Permeación de gases a 4 membranas de 3 diferentes tipos (MMMs, malla/LDPE y malla/LDPE funcionalizada).

En esta tabla se pueden observar tres diferentes tipos de membranas, esto fue con la finalidad de corroborar como se comportaban las fases de permeación de CO₂.

Gas	Diámetro cinético del gas (nm)	Permeación [mol/(m ² sPa)]
CO ₂	0.33	7.2802E-05
	0.33	8.0623E-05
	0.33	7.4791E-05
	0.33	7.8078E-05
H ₂	0.289	1.0424E-04
	0.289	8.7016E-05
	0.289	8.9169E-05
	0.289	8.8752E-05
N ₂	0.364	7.2601E-05
	0.364	7.3360E-05
	0.364	7.1050E-05
	0.364	6.9490E-05

Tabla S 2 Permeación de las membranas híbridas, para observar el comportamiento dependiendo del diámetro cinético de cada gas.

Gas	Permeación [mol/(m ² s Pa)]		
	25 °C	McCarthy et al.. 25 °C	Bux et al... 25°C
CO ₂	7.6574E-05	4.45E-08	1.33E-08
H ₂	9.2294E-05	1.73E-07	6.04E-08
N ₂	7.1625E-05	1.49E-08	5.20E-09

Tabla S 3 Permeación de gases de las membranas comparadas con McCarthy y Bux^{8,42}.

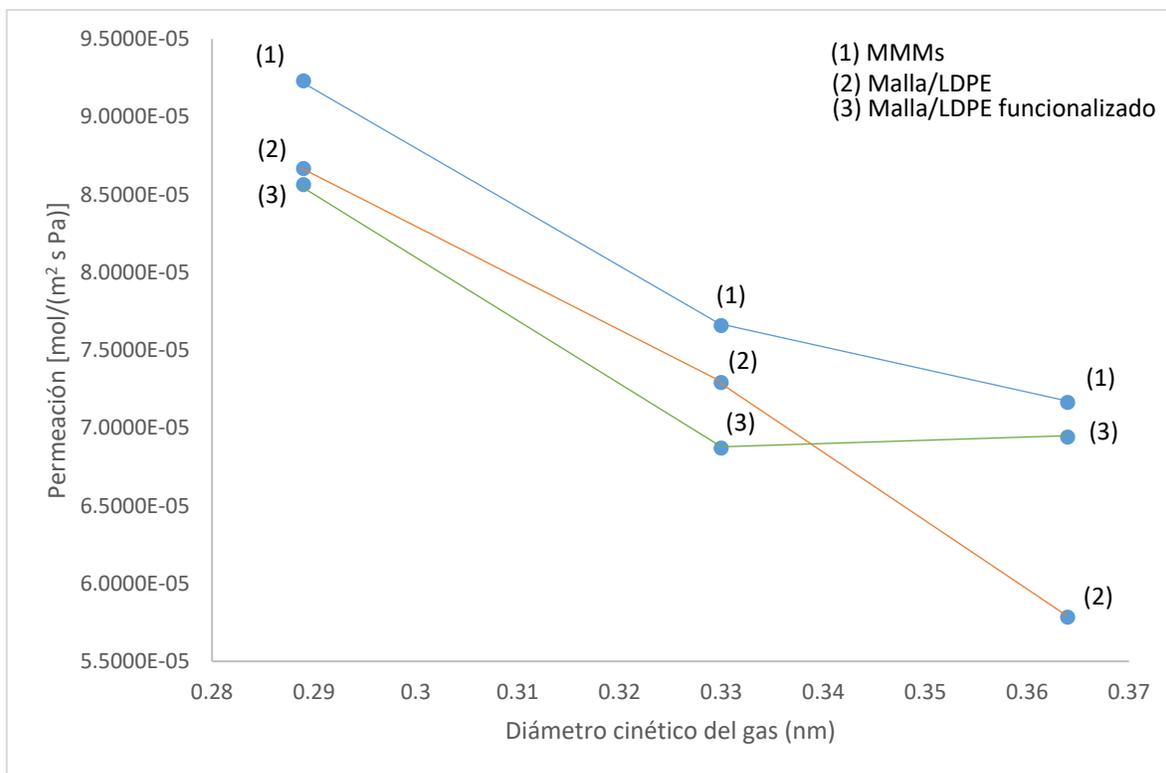


Figura S 7 Comportamiento de las membranas utilizadas para la permeación de gases.

Figura de los valores promedio de la permeación de CO₂, N₂ y H₂ en 4 membranas de 3 tipos diferentes.

6.6. Artículo enviado a la revista FUEL en 2016.

Elsevier Editorial System(tm) for Fuel
Manuscript Draft

Manuscript Number: JFUE-D-16-01589

Title: DEVELOPMENT OF HYBRID POLYMER MEMBRANES/Frameworks ZEOLITES
IMIDAZOLE (ZIFs) FOR GAS PERMEATION

Article Type: SI: IMCCRE 2016

Keywords: Keywords: Polymer; MOFs; LDPE; Spin coating; ZIFs; ZIF-8.

Corresponding Author: Mr. Victor Varela-Guerrero, Ph.D

Corresponding Author's Institution: Autonomous University of the State of
Mexico

First Author: Victor V Varela-Guerrero, Ph.D

Order of Authors: Victor V Varela-Guerrero, Ph.D; Maria Fernanda B
Ballesteros-Rivas, Ph.D; Gonzalo M Martinez-Barrera, Ph.D; Erick C
Cuevas-Yáñez, Ph.D; Carlos Eduardo B Barrera-Díaz, Ph.D; Martin C
Carbajal Aguilar, engeenier

Abstract: In this work we studied the permeation of pure CO₂ at 25° C in
hybrid membranes or mixed matrix membranes (MMMs). Here a method is
presented, which is divided into three different processes for the
obtaining of hybrid membranes, since they are currently of great
importance for several applications as gas separation. The MMMs are
comprised of aluminum mesh, low density polyethylene (LDPE) and ZIF-8.
The first process is obtaining of LDPE from Tetra Pak recycling waste
from Toluca, State of Mexico, the second process involves generating a
membrane by spin coating using aluminum mesh and LDPE and the third
process consists of manufacturing a ZIF-8 film on LDPE using an in situ
growth. Finally the yield of CO₂ selectivity was analyzed in MMMs.

Suggested Reviewers: Daniel S Shantz Ph. D
Professor, Chemical and Biomolecular Engineering, Tulane University, New
Orleans
dshantz@tulane.edu
He is an expert in the area

Enrique V Viguerras-Santiago Ph. D
Professor, Polymers compounds, Autonomous University of the State of
Mexico
enriqueviguerras@yahoo.com.mx
He is an expert in the area of polymers

Moises A C Carreon Ph. D
Professor, Chemical an Biological Engineering, University of Toronto and
University of Colorado-Boulder
mcarreon@minies.edu
He is an expert in the area

Jeong H Hae-kwon Ph. D
Professor, Chemical Engineering, Texas A&M University
hjeong7@mail.che.tamu.edu

He is an expert in the area of permeation

Michael T Tsapatsis Ph. D
Professor, Chemical Engineering, University of Minnesota
tsapa001@umn.edu
He is an expert in the area of membranes



UAEM

Universidad Autónoma
del Estado de México

May 15, 2016

To whom it may concern:

Fuel

Elsevier

Manuscript Title:

DEVELOPMENT OF HYBRID POLYMER MEMBRANES / FRAMEWORKS ZEOLITES IMIDAZOLE (ZIFs) FOR GAS PERMEATION

Authors:

Martin Carbajal-Aguilar, María Fernanda Ballesteros-Rivas, Gonzalo Martínez-Barrera, Erick Cuevas-Yáñez, Carlos E. Barrera-Díaz, Victor Varela-Guerrero*

Dear Editor:

Included is a manuscript that I would like to be considered for publication in *Fuel*. In this work we report the use of hybrid membranes LDPE/ZIF-8 for permeation of CO₂, membranes were made with spin coating, using low density polyethylene (LDPE) container recycling tetra pak, aluminum mesh and recycled oil. The membrane of ZIF-8 crystals on the polymer was manufactured using an in situ growth.

The hybrid membranes were characterized with X-ray diffraction (XDR), scanning electron microscopy (SEM) and permeation tests. All this at room temperature.

Due to the previous reasons I believe that our work could be publish on *Fuel*.

Thank you in advance for this consideration

Best Regards,

Victor Varela-Guerrero

DEVELOPMENT OF HYBRID POLYMER MEMBRANES / FRAMEWORKS ZEOLITES IMIDAZOLE
(ZIFs) FOR GAS PERMEATION

Martín Carbajal-Aguilar^{1,2}, María Fernanda Ballesteros-Rivas^{1,2}, Gonzalo Martínez-Barrera^{1,3}, Erick Cuevas-Yáñez^{1,2}, Carlos E. Barrera-Díaz^{1,2}, Víctor Varela-Guerrero^{1,2*}

¹Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química. Paseo Colón S/N, Residencial Colón, 50120 Toluca de Lerdo, México.

²Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM. Carretera Toluca-Atlacomulco, km. 14.5, Toluca, Estado de México, C.P. 50200.

³Facultad de Química-UAEMéx, Edificio D, Unidad Rosedal, Km 14.5 Carretera Toluca-Atlacomulco, San Cayetano de Morelos C.P. 50925.

*E-mail address: vvarelag@uamex.com

Keywords: Polymer, MOFs, LDPE, Spin-coating, ZIFs, ZIF-8.

Summary:

In this work we studied the permeation of pure CO₂ at 25° C in hybrid membranes or mixed matrix membranes (MMMs). Here a method is presented, which is divided into three different processes for the obtaining of hybrid membranes, since they are currently of great importance for several applications as gas separation. The MMMs are comprised of aluminum mesh, low density polyethylene (LDPE) and ZIF-8. The first process is obtaining of LDPE from Tetra Pak recycling waste from Toluca, State of Mexico, the second process involves generating a membrane by spin coating using aluminum mesh and LDPE and the third process consists of manufacturing a ZIF-8 film on LDPE using an in situ growth. Finally the yield of CO₂ selectivity was analyzed in MMMs.

Introduction:

Currently, the petrochemical industry has needs improvement of the separation of diverse products.¹ Commonly the separation methods such as distillation and condensation have high energy consumption, instead based separation membranes offer advantages over their lower power and lower carbon footprint.² The current development of gas separation is dominated by polymeric membranes, hybrid membranes or mixed matrix membranes (MMMs) as they have lower production costs, are mechanically flexible and present high gas flows,^{3,4} the great majority of polymer membranes are limited to the separation of non-condensable gasses.⁴

The main applications for these types of membranes are: N₂ and O₂ separation, removal of volatile organic compounds (VOCs), hydrocarbons separation, air drying, natural gas treatment and recovery of H₂,⁴ mainly are composed for polydimethylsiloxane elastomer (PDMS) as well as copolymers ethylene/propylene-mida, but also cellulose acetate, polycarbonates, polysulfones polyimides, and polyamides,⁵ they can be incorporated into porous materials as mesoporous silica, nonporous silica, zeolites, carbon nanotubes, among others, generating a better selection.

However, the interaction between these presents a weak interaction between the polymer phase and the porous material.⁶

Some MMMs have been done with polymers like Torlon[®], Matrimid[®], Udel[®], Ultem[®], 6FDA-DAM[®], 6FDA-4MPD: DABA[®],^{7,8} and Metal Organic Frameworks (MOFs)⁹ in form of thin films¹⁰ for several kinds of synthesis techniques as the growth in situ subsequent modification of support using molecules organosilanes support^{10,11} or organic ligands,¹² solvent evaporation,¹³ layer-by-layer growth,¹⁴ spin coating,¹⁵ etc.

MOFs also known as coordination polymers, have a high surface area well as light weight, have affinity with some molecules (gasses) and flexibility¹⁶ possess a metal coordination center and organic groups as bridge ligands (1,3,5-benzene tricarboxylate, 2-metilimidazol, 1,4-benzenedicarboxylate, etc.).¹⁷ Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs)¹⁸ are a subgroup of MOFs which have high thermal and chemical stability, which together with its pore size are applied in gas separation represented by M-Im-M (M represents Zn, Co cationic and Im the binder imidazolate) this forms a self-assembly, having a zeolites like structure, because the metal is connected (metal-imidazolate-metal), forming an angle $\sim 145^\circ$.¹⁹

At present many ZIFs are investigated for application in gas separation membranes any MOF.^{20,21} Some of the most investigated are ZIF-8,²² ZIF-7,²⁰ ZIF-22²³ and ZIF-69,²⁴ using different kinds of supports like α -alumina,^{25,26} where is controlled the microstructure.²⁵ An important factor in the design of membranes for gasses separation factor is the feasibility to scale them at industrial level, likewise the majority of supports are produced using brand new materials, leading to propose the use recycled materials to form them and so undertake research that is sustainable with the environment.

With the worldwide development there various kind of food such as juices, milk, water consumed, among others. These are stored for distribution and consumption in various kinds of packaging such as glass, aluminum, composite packaging, etc. Once consumed are discarded and generate waste. Among this type of packaging can be found Tetra Pak, which in Mexico does not have a proper recycling because most of the containers are arranged in landfills. Recycling of this packaging in a low percentage compared to PET bottles, aluminum or glass.²⁷

Recycling in Mexico increased 33% in 2012, representing 42,100 tons, 16.2% of waste is generated in the State of Mexico.²⁸ Tetra Pak produce approximately 170 billion packaging for all kinds of products, these are distributed in 170 countries. In the last years the recycling of this container has overcome 3.6 billion of packaging according to reports by the enterprise Tetra Pak. This container is produced using low density polyethylene (LDPE), which represent 20% of the composition of the package.²⁹

The polyaluminum (LDPE layers and aluminum) accounts for 25% of recycled material used as a feedstock for the development of several items such as furniture by using diverse transformation processes as compression and injection,³⁰ LDPE also can be recovered using oil recycling.³¹

Here, a method is presented for generating hybrid membranes using recycled LDPE Tetra Pak of container,³¹ applying the spin-coating process and ZIF-8 crystals with the application of a solvothermal synthesis in situ.

Experimental Section:

Chemicals:

Zinc chloride (ZnCl_2 , >95%, Fisher Scientific) is used as a source of Zn. 2-Methylimidazole ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, >99%, Sigma-Aldrich) was used as ligands. Sodium formate (NaCOOH , >95%, Sigma-Aldrich). Methanol (>95%). Isopropyl alcohol (>95%). Recycled oil. Tetra Pak container waste. All products were used unpurified except the cleanliness of Tetra Pak using.

Obtaining of LDPE:

He separated the cellulose layer Tetra Pak contained in the package using water and stirring. The polyaluminum was drying at room temperature subsequently triturated. 20 g of polyaluminum crushed and 200 g of recycled oil were placed in a beaker. This mixture was heated and stirred for obtaining LDPE in diluted form.^{31,32}

Fabrication the support:

Mesh aluminum circles with a diameter of 2.2 cm are cut, it is added the polymer dissolved in oil using the spin-coating process to manufacture membranes.³³ The mesh is completely covered with LDPE-oil solution and spun at 760 rpm, this process was carried out 20 times to get completely cover the mesh with the polymer. Once the membrane generated excess oil were cleaned using isopropyl alcohol under reflux.³² The supports were drying for one day at room temperature.

Modification of the support:

A solution of ligand was performed by mixing 1.81 g 2-methylimidazole, with 25 mL of methanol (> 95%) under stirring for 20 min at room temperature.²⁵ The membranes were heated for 5 min in a convection oven at 40 ° C, the membranes were removed and placed on a warming rack at 40 ° C. The ligand solution was dropped on the membrane to completely cover, by action temperature the solution was evaporated and again more solution it was placed this was repeated up to all the prepared solution consume.

Growth in-situ film ZIF-8:

A solution of 0.25 g of sodium formate, 0.30 g of 2-methylimidazole, 0.34 g of zinc chloride and 40 mL of methanol (> 95%) was performed, placed under stirring for 20 min.²⁵ The modified membrane is placed vertically in a Teflon container, the solution in the container was added and the membrane covered. The Teflon container was put into an autoclave and placed in a convection oven at 70 ° C for 12 h. The autoclave was removed from the oven and cooled to room temperature.

After cooling, the membrane was removed from the Teflon, it is placed in a beaker with 10 mL of methanol and sonicated for 1 min, then is introduced into an incubator and left to dry at 40 ° C for one day.

Characterization:

The analysis of X-ray diffraction (XDR) of the hybrid membranes were performed using diffractometer Rigaku X-ray powder Miniflex II with Cu radiation KR ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). The electronic scanning micrographs were obtained with scanning electron microscope (SEM) JEOL JMC-6000, using 15 kV, as our membrane contains aluminum and may conduct electrons and CO₂ permeation analysis was performed using a pressure offset.

Discussion and results:

For obtaining the polymer Tetra Pak since a blend of LDPE, aluminum and oil is generated, it was necessary left to stand for 10 min³¹ so each material was separated into layers. Another problem in the formation of smoothly membranes of LDPE-mesh is that the mesh has a specific size sieve and filled can create air bubbles which causes the polymer does not encapsulate completely the mesh, to cover the mesh with the polymer dissolved in oil, the LDPE is introduced into the mesh and coated entirely after several additions. When the spin coating³¹ is applied to the subsequent addition of LDPE lot of material is ejected and a thin film of polymer is formed with oil in the mesh but not completely covers. So repeated several times to completely cover the mesh. The membrane was washed with isopropyl alcohol for oil removing,³² it was observed that the membrane took a color (off white).

The process of modifying the surface of the membrane it is similar to the one used for of α -alumina supports where a visible change of color was observed, this was reported before for ZIF-7 and ZIF-8.²⁵ Although some modification were done because here the membrane was composed of LDPE and aluminum mesh, and the polymer has a temperature lower than the α -alumina carrier fusion.^{34,35} The membrane has a change in color to dull brown very dim.

We observed no growth of ZIF-8 films in the membrane without surface modification. It was also found that growth of ZIF-8 films at 70 ° C on surface modified membranes it depends on the time of in situ synthesis. This was confirmed as different synthesis times 3, 6, 12, 48 and 24 h were performed. In the case of in situ growth 3 and 6 h no film formation ZIF-8 presents, however at 12, 24 and 48 h. if film formation ZIF-8 occurs, this was confirmed by the characterization of the membranes by using XDR, as shown in Figure 2.

In Figure 1 the SEM micrographs shown at 15 kV, can be observed that a modification was made on the surface of the polymer membrane by in situ growth. The crystal structure of ZIF-8 films was characterized with XDR. The micrographs showed that the crystals grew on the membrane of LDPE with a crystal size small see in Figure 1 (f)). In the micrographs continuous films are shown, can be

observed the presence of crystals of ZIF-8. Micrographs 2 μm of ZIF-8 reported resemble with an in situ growth (see in Figure 1 (f) and (g)), with a difference of α -alumina support to generate the growth of a ZIF-8 film.²⁵ The major difference between these two films synthesis ZIF-8 is the variation in the time and temperature, because the researchers used a higher temperature and shorter time,²⁵ however in our synthesis we used a time of 12 h and a temperature of 70° C, using a solution containing methanol, zinc chloride, 2-methylimidazole and sodium formate. The sodium formate and zinc chloride are important for the formation of a film of ZIF-8 in the membrane (LDPE-mesh).^{25, 36}

By performing this research work it was observed that functionalization with 2-methylimidazole is important for the formation of ZIF-8 films by using solvothermal synthesis in situ growth,²⁵ which led us to conjecture that this may be because groups of the ligand to the surface due to temperature are anchored, since crystal growth results from the union between the ligand and metal.^{25,36-37}

The three XDR patterns of hybrid membranes ((c), (d) and (e)) are shown, have the same diffraction peaks with what can be said to films ZIF-8 crystals are shown.^{25,38} the characteristic family plans of ZIF-8 was best shown in (d), also the peaks corresponding to LDPE are presented in the three membranes. XDR pattern corresponding of LDPE is displayed as reference.^{25,38} having the microstructure of ZIF-8 (see Figure 2 (a)) with what can be said to films ZIF-8 crystals are presented. Family plans of ZIF-8, are better oriented in the diffractogram (d), likewise the peaks corresponding to LDPE are presented in the three membranes.

Finally on the hybrid membranes were tested permeation of CO₂ to know whether they are suitable for use in separation of this greenhouse gas. The permeation results are shown in Figure M1 and M2 (see SI). The pore size of the crystals of ZIF-8 which is 3.4 Å,³⁹ likewise is known in CO₂ kinetic diameter which is 3.3 Å known.

Because of that we can say that MMMs with crystals of ZIF-8 can permeate CO₂ since the ZIF-8 pore is greater, whereby the gas must pass through the membrane, in this case CO₂ permeation study using LDPE as support, in the case of LDPE film with a thickness of 100 μm at 23° C CO₂ permeation is 5.167E-11 (mol / m²sPa).³⁴ CO₂ permeation for ZIF-8 is 4.0E-6 to 4.8e-6 (mol / m²sPa).⁴⁰

Comparing the data obtained (Table 1) with permeation reported LDPE and ZIF-8 decreased permeation is observed for the three membranes, this is caused by the thickness presented as membrane samples is 450 μm . Compared with the polymer film it is 4.5 times higher. Comparison with other supports such as α -alumina ZIF-8 has a thickness of ~2 mm with a CO₂ permeation rate of 0445± 0.08E-7 (mol/m²sPa).²⁵

LDPE by having a low value permeation and high thickness, generates less CO₂ permeation. The results show that the hybrid membranes have no fractures or defects, this is borne out as the permeability coefficient is less than 10-3 (mol/m²sPa).

With the values obtained from the CO₂ permeation test we know that manufactured MMMs not have good permeation properties and conclude that if the thickness of the membrane is reduced could get better results. In conclusion this is study permeation we show that grew films of ZIF-8 on the polymer.

Conclusion:

In conclusion, this work has demonstrated and developed a process for the synthesis of hybrid membranes consists in obtaining polymer diluted in oil and mold with spin coating on an aluminum mesh, to obtain a support to grow a film ZIF- 8 in situ growth. With this method hybrid membranes are produced with waste recycling, this opens an opportunity to generate different types of membranes with high variety of recycled polymers, that they have different properties by chemical composition.

Acknowledgements :

M. C. A. acknowledges CONACYT for the economic support.

We thank Dr José Cuauhtémoc González Palacios for manufacturing equipment for spin coating.

Additional support information:

Example permeation cell (Figure M1), Showing graphs of (pressure vs. time) of each hybrid membrane (Figure M2) and you can see the equations for the CO₂ permeation data.

References:

- [1] Council, N. R. Separation Technologies for the Industries of the Future. National Academy Press: Washington, DC, 1998.
- [2] Shah, M., McCarthy, M. C., Sachdeva, S., Lee, A. K., & Jeong, H. K. (2012). Current status of metal–organic framework membranes for gas separations: promises and challenges. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(5), 2179-2199.
- [3] Mahajan, R., Vu, D. Q., & Koros, W. J. (2002). Mixed matrix membrane materials: an answer to the challenges faced by membrane based gas separations today?. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 33 (1), 77-86.
- [4] Baker, R. W. (2002). Future directions of membrane gas separation technology. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(6), 1393-1411.
- [5] Bernardo, P.; Drioli, E.; Golemme, G., "Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art". *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 4638-4663.
- [6] Reid, B. D.; Ruiz-Trevino, A.; Musselman, I. H.; Balkus, K. J.; Ferraris, J. P., "Gas permeability properties of polysulfone membranes containing the mesoporous molecular sieve MCM-41". *Chem. Mater.* 13 (2001) 2366-2373.
- [7] Falbo, F., Tasselli, F., Brunetti, A., Drioli, E., & Barbieri, G. (2014). Polyimide hollow fiber membranes for CO₂ separation from wet gas mixtures. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(4), 1023-1034.
- [8] Shahid, S., & Nijmeijer, K. (2014). Performance and plasticization behavior of polymer–MOF membranes for gas separation at elevated pressures. *Journal of membrane science*, 470, 166-177.
- [9] Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2002). Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage. *Science*, 295(5554), 469-472.
- [10] Hermes, S., Schröder, F., Chelmowski, R., Wöll, C., & Fischer, R. A. (2005). Selective nucleation and growth of metal-organic open framework thin films on patterned COOH/CF₃-terminated self-assembled monolayers on Au (111). *Journal of the American Chemical Society*, 127(40), 13744-13745.
- [11] Blemmi, E., Scherb, C., & Bein, T. (2007). Oriented Growth of the Metal Organic Framework Cu₃ (BTC) ₂ (H₂O) ₃ x H₂O Tunable with Functionalized Self-Assembled Monolayers. *Journal of the American Chemical Society*, 126(26), 8054-8055.
- [12] Arnold, M., Kortunov, P., Jones, D. J., Nedellec, Y., Kärger, J., & Caro, J. (2007). Oriented Crystallisation on Supports and Anisotropic Mass Transport of the Metal-Organic Framework Manganese Formate. *European journal of inorganic chemistry*, 2007(1), 60-64.
- [13] Ameloot, R., Gobechiya, E., Uji-i, H., Martens, J. A., Hofkens, J., Alaerts, L., & De Vos, D. E. (2010). Direct patterning of oriented metal–organic framework crystals via control over crystallization kinetics in clear precursor solutions. *Advanced materials*, 22(24), 2685-2688.
- [14] Shekhah, O., Wang, H., Kowarik, S., Schreiber, F., Paulus, M., Tolan, M., & Wöll, C. (2007). Step-by-step route for the synthesis of metal-organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 129(49), 15118-15119.
- [15] Gascon, J., Aguado, S., & Kapteijn, F. (2008). Manufacture of dense coatings of Cu₃ (BTC) ₂ (HKUST-1) on α -alumina. *Microporous and Mesoporous Materials*, 113(1), 132-138.
- [16] Perez, E. V., Balkus, K. J., Ferraris, J. P., & Musselman, I. H. (2009). Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations. *Journal of Membrane Science*, 328(1), 165-173.

- [17] Basu, S., Maes, M., Cano-Odena, A., Alaerts, L., De Vos, D. E., & Vankelecom, I. F. (2009). Solvent resistant nanofiltration (SRNF) membranes based on metal-organic frameworks. *Journal of membrane science*, 344(1), 190-198.
- [18] Li, J. R., Kuppler, R. J., & Zhou, H. C. (2009). Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1477-1504.
- [19] Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., & Yaghi, O. M. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 103 (27), 10186-10191.
- [20] Li, Y. S., Bux, H., Feldhoff, A., Li, G. L., Yang, W. S., & Caro, J. (2010). Controllable synthesis of metal-organic frameworks: From MOF nanorods to oriented MOF membranes. *Advanced Materials*, 22(30), 3322-3326.
- [21] Bux, H., Liang, F., Li, Y., Cravillon, J., Wiebcke, M., & Caro, J. (2009). Zeolitic imidazolate framework membrane with molecular sieving properties by microwave-assisted solvothermal synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 131(44), 16000-16001.
- [22] Venna, S. R., & Carreon, M. A. (2009). Highly permeable zeolite imidazolate framework-8 membranes for CO₂/CH₄ separation. *Journal of the American Chemical Society*, 132(1), 76-78.
- [23] Huang, A., Bux, H., Steinbach, F., & Caro, J. (2010). Molecular-sieve membrane with hydrogen permselectivity: ZIF-22 in LTA topology prepared with 3-aminopropyltriethoxysilane as covalent linker. *Angewandte Chemie*, 122(29), 5078-5081.
- [24] Liu, Y., Hu, E., Khan, E. A., & Lai, Z. (2010). Synthesis and characterization of ZIF-69 membranes and separation for CO₂/CO mixture. *Journal of Membrane Science*, 353(1), 36-40.
- [25] McCarthy, M. C., Varela-Guerrero, V., Barnett, G. V., & Jeong, H. K. (2010). Synthesis of zeolitic imidazolate framework films and membranes with controlled microstructures. *Langmuir*, 26(18), 14636-14641.
- [26] Guerrero, V. V., Yoo, Y., McCarthy, M. C., & Jeong, H. K. (2010). HKUST-1 membranes on porous supports using secondary growth. *Journal of Materials Chemistry*, 20(19), 3938-3943.
- [27] SC Thesis Consultores in Precios de los Materiales Recuperados a través de la Pepena, vol. (Ed. DGdlePyE Ambiental); 2002.
- [28] Juan Pablo Góngora Pérez (2014). El reciclaje en México. Comercio Exterior, vol. 64, núm. 3.
- [29] von Zuben, F., NEVES, F., & Pak-Brasil, T. (1999). Reciclagem do alumínio e polietileno presentes nas embalagens cartonadas tetra pak. *Brasil. s/d*.
- [30] Murathan, A., Murathan, A. S., Gürü, M., & Balbaşı, M. (2007). Manufacturing low density boards from waste cardboards containing aluminium. *Materials & design*, 28(7), 2215-2217.)(Korkmaz, A., Yanik, J., Brebu, M., & Vasile, C. (2009). Pyrolysis of the tetra pak. *Waste management*, 29(11), 2836-2841.
- [31] Rodríguez Gómez, J. E., & Varela Guerrero, V. (2013). Desarrollo de un Proceso de Separación Aluminio-Polímero a partir de Tetrapack.
- [32] Carbajal, A. M., Varela, G. V. Separación de las capas de aluminio y polímero del tetra pak utilizando un medio sustentable. *Universidad Autónoma del Estado de México*. 72, (Vol. 1), (2015).
- [33] Hall, D. B.; Underhill, P.; Torkelson, J. M.; "Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films." *Polymer Engineering and Science*. Vol. 38. No. 12 pp. 2039-2045 (1998).
- [34] Martienssen, W., & Warlimont, H. (Eds.). (2006). *Springer handbook of condensed matter and materials data*. Springer Science & Business Media.
- [35] Kogel, J. E. (Ed.). (2006). *Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses*. SME.
- [36] Cravillon, J., Münzer, S., Lohmeier, S. J., Feldhoff, A., Huber, K., & Wiebcke, M. (2009). Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework. *Chemistry of Materials*, 21(8), 1410-1412.

- [37] Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., ... & Yaghi, O. M. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(27), 10186-10191.
- [38] Morawiec, J., Pawlak, A., Slouf, M., Galeski, A., Piorkowska, E., & Krasnikowa, N. (2005). Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal*, 41(5), 1115-1122.
- [39] Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2008). High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture. *Science*, 319(5865), 939-943.
- [40] Binling, C., Zhuxian, Y., Yanqiu, Z., Yongde, X., Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications, *J. Mater. Chem. A*, 2014. 2(40), 16811-16831.

CO ₂ permeation		
MMMs 1	MMMs 2	MMMs 3
2.89346E-16	2.60722E-15	2.89346E-16

Table 1. Permeation of the membranes (mol/m²sPa).

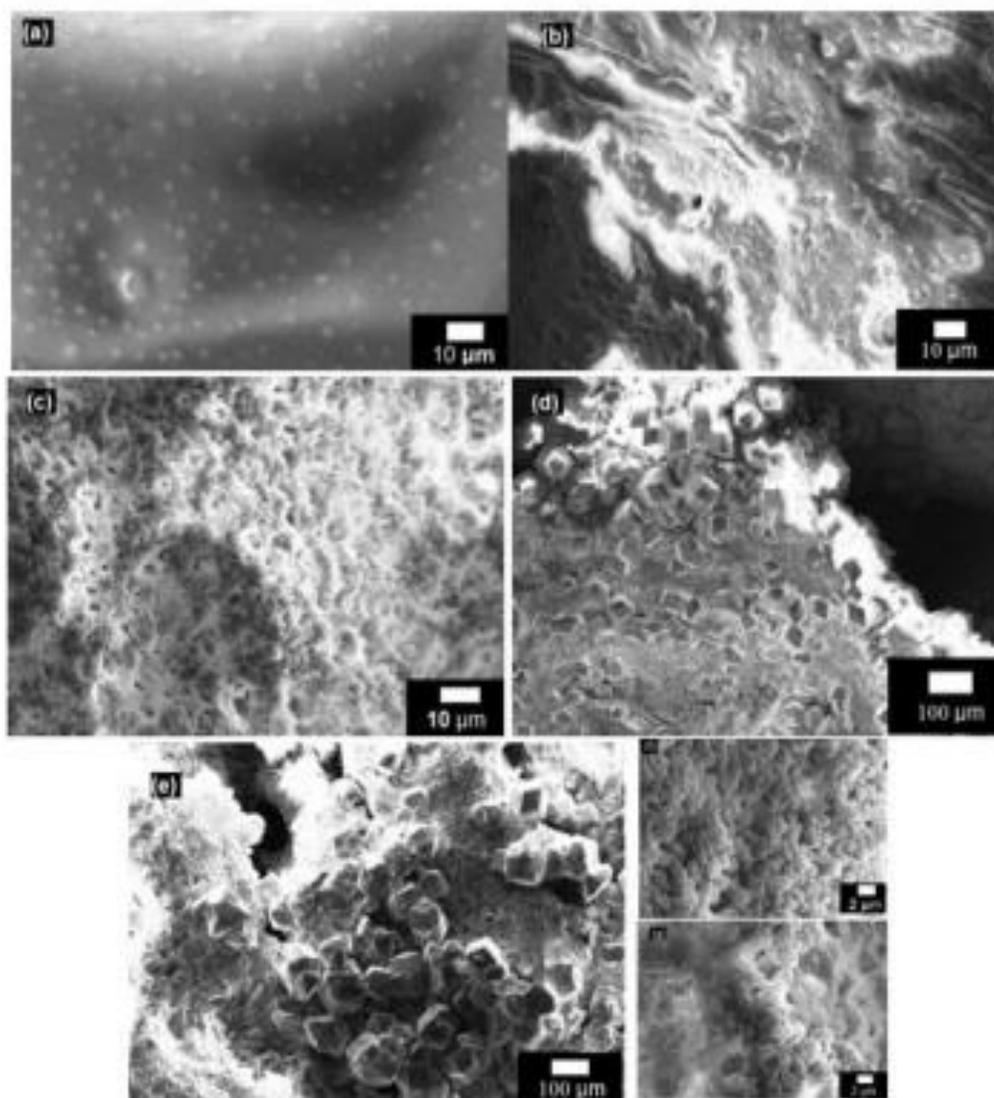


Figure 1. SEM micrographs obtained with an intensity of 15 kV at 2, 5, 10 and 100 μm are shown. Films consisting of crystals of ZIF-8 on LDPE-mesh membrane at different times of synthesis 3 h (a), 6 h (b), 12 h (c), 24 h (d), 48 h (e) y 12 h (f) and (g).

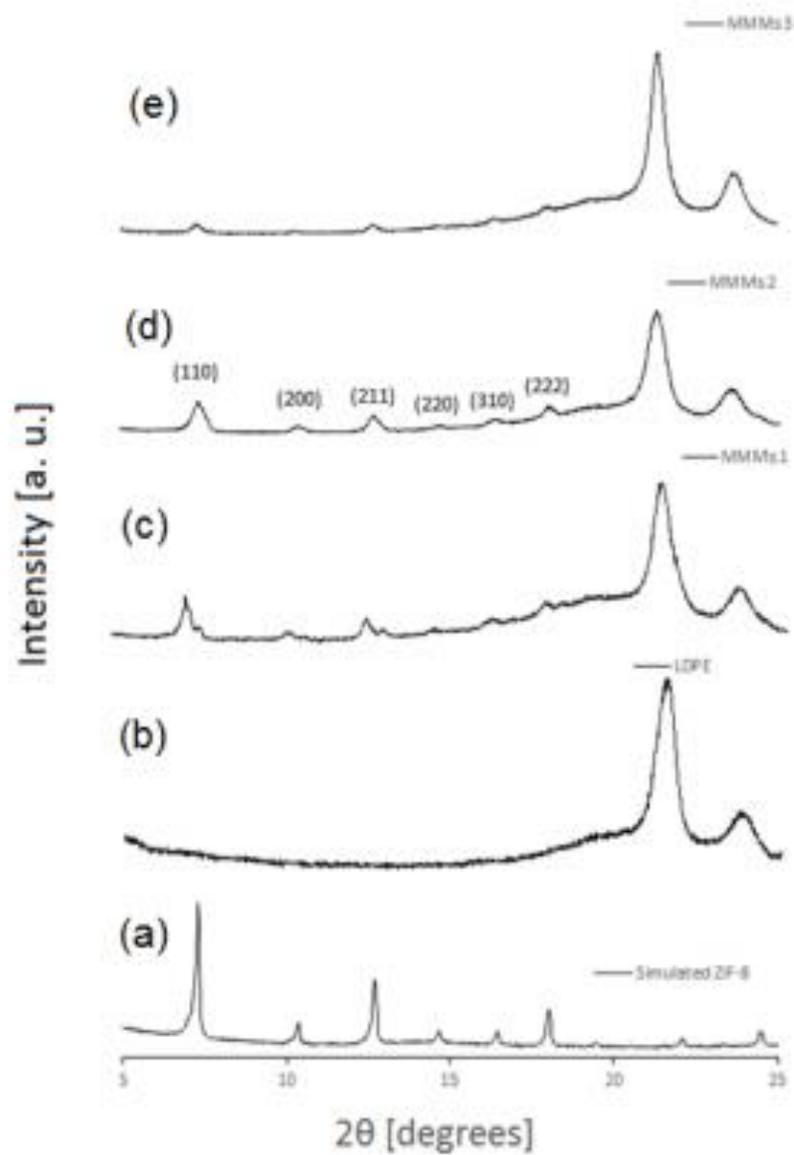


Figure 2. (a) XDR pattern of ZIF-8 crystals. (B) Pattern XDR (LDPE). In (c), (d) and (e) XDR pattern it is shown growth of ZIF-8 with a time of 12 h on LDPE-mesh membrane.

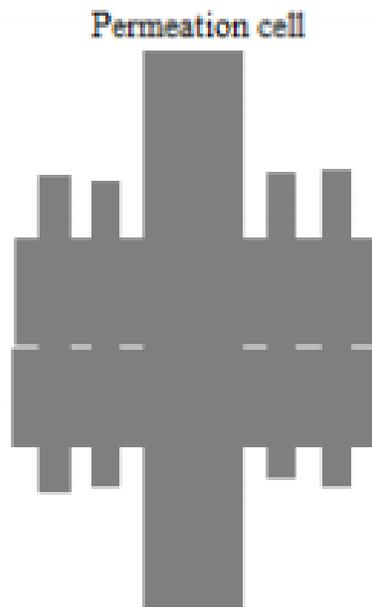


Figure M1. Image permeation cell, the CO₂ it enters from the underside and vacuum is generated on top.

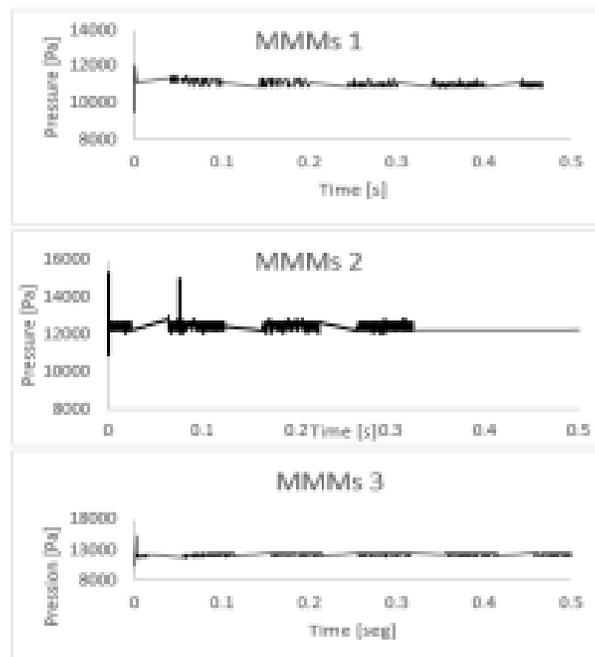


Figure M2. Graphics of the hybrid membrane permeation analyzed.