

Memorias

II Simposio DE MATERIALES POLIMÉRICOS



Revista Informador Técnico
Volumen 80 n2- Suplemento I
Diciembre 2016
e- ISSN 2256 - 5035

ASTIN
CENTRO NACIONAL DE ASISTENCIA
TÉCNICA A LA INDUSTRIA



Membranas compuestas de Matriz Polimérica con partículas PCP's

Luis Felipe del Castillo¹
Yenny Ávila-Torres²
Carolina Caicedo³

¹ Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ap. Postal 70360, Coyoacán, México D.F., México. e-mail: lfelipe@unam.mx

² Grupo de investigación QCOAMMSB, Escuela de Química, Universidad Tecnológica de Pereira, La julita, Pereira, Risaralda.

³ Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria, Astin-SENA. Grupo de investigación en Materiales y Productos-GIDEMP, Calle 52 No. 2 Bis -15 Cali, Valle - Colombia.

Resumen

Se presenta una revisión de los avances recientes, en el campo de la utilización de membranas poliméricas con refuerzos tipo PCPs para separación de gases. Se destaca los efectos importantes que se presentan en la interacción matriz polimérica y fase dispersa. Particularmente se hará mención de los avances en la investigación en el uso de partículas micro-porosas de Cu-MOF-74 incorporado a una matriz polimérica para la obtención de membranas mixtas por el método de casting con el polímero comercial Matrimid. Las membranas mixtas obtenidas fueron sometidas a pruebas de permeabilidad y difusión para los gases He, O₂, CO₂, N₂, CH₄ a 1 bar y 298K por el método del tiempo de retardo. Así mismo, se reportan las estructuras de dos polímeros de coordinación helicoidales {K₂[Cu₂(S,S(+)cpse)₂(SCN)₂]}_n y {[Mn₂(S,S(+)Hcpse)₄(NaClO₄)₂(NaOH)(CH₃OH)]_n·[(C₂H₆O)₂]_n·[(CH₄O)₂]}_n como potenciales sistemas porosos aplicables al almacenamiento de gases modulados por la orientación espacial.

Palabras claves: Membranas, permeabilidad, polímeros, selectividad de gases.

Introducción

Actualmente se presenta la necesidad de encontrar métodos eficientes de separación de mezclas de gases para la retención de gases de efecto invernadero, purificación del gases combustibles y obtención de gases de bajo peso molecular con valor comercial. Frecuentemente se ha reportado la utilización de membranas de matriz mixta basadas en polímeros mejorados con la incorporación de pequeñas partículas tipo zeolitas de estructuras metal-orgánicas (MOFs o ZIFs) comúnmente conocidas como Polímeros de Coordinación Porosos (PCPs). Dicha propuesta surge por el problema que se ha encontrado en la operación de de las membranas poliméricas de fase pura, es que están restringidas por un límite superior conocido en inglés "tradeoff" descubierto por primera vez por Robeson (1991) y modificado luego por el mismo (Robeson, M. L. J., 2008). Las estructuras de éste tipo pueden extenderse en la

red cristalina en 1D, 2D o 3D; a través de enlaces covalentes e interacciones intermoleculares de puente de hidrógeno o interacciones tipo p. La estabilización está asociada al carácter del ligante orgánico que actúa como puentes entre centros metálicos. Para ligantes con átomos donadores como oxígeno y nitrógeno, se han reportado estructuras versátiles en diseño y topología. En este contexto, en los polímeros de coordinación como sistemas porosos, la selectividad de las membranas poliméricas varía inversamente a la permeabilidad, ya que el volumen libre afecta de manera opuesta a cada una de estas propiedades. Es decir aumenta el volumen libre, aumenta la permeabilidad y disminuye la selectividad. Los resultados del "trade-off" de Robeson se muestran en la línea punteada que cruza la gráfica de la selectividad entre un par de gases respecto a la permeabilidad del gas de mayor permeabilidad, **figura 1**.

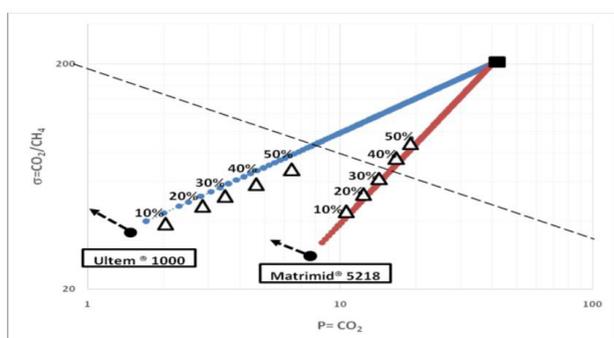


Figura 1. Se grafica la selectividad versus la permeabilidad en una escala logarítmica. La línea punteada representa el "upper-bound" para $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$. Los círculos y el cuadro negro son las fases puras y los triángulos representan las membranas compuestas de polímero con incrustaciones de zeolita 4A desde 10 al 50% en volumen (Janiak, 2003).

Por lo anterior, todos los resultados de las medidas con membranas poliméricas quedan invariablemente debajo de esta línea. Los casos que han superado el límite de Robeson son dados cuando se han introducido en las matrices poliméricas nano partículas inorgánicas con microporos (ventanas menores a 10 Å) para difusión intra cristalina.

Por una parte, si se realiza la estimación de la permeabilidad cuando se mezclan dos fases polímero y partículas inorgánicas (de diámetros entre 10–100 nm) con diferentes propiedades de permeabilidad y selectividad el resultado de la operación de las membranas compuestas a diferentes

porcentajes de concentración usando el modelo teórico de Maxwell Bruggeman, de acuerdo a los datos reportados por Vinh-Tang y Kaliaguines (2013); en la

figura 1, se observa que a medida que aumentamos la concentración de partículas nanoporosas en un polímero (Ultem o Matrimid) aumenta tanto la selectividad como la permeabilidad. De manera que su relación en el diagrama de Robeson muestra una pendiente positiva. En ambos casos los resultados cruzan la línea límite y avanzan al caso de la selectividad y permeabilidad de la fase nanocrystalina pura. Por otra parte, de acuerdo a los datos experimentales reportados en la literatura, se encuentra que las predicciones no concuerdan con los resultados teóricos encontrados, y se sabe hay alteraciones importantes en la interacción entre el polímero y fase dispersa. Particularmente, se ha encontrado que en muchos casos la introducción de cargas inorgánicas en matrices poliméricas han dado buenos resultados con pendiente positiva en la relación entre la selectividad y la permeabilidad (Adams, R. 2010), y el objetivo actual de la investigación en el campo (Bae T. H. 2010) es encontrar una metodología para superar el límite de Robeson.

Parte Experimental

En el presente trabajo se presenta una revisión de los avances recientes en el campo de la separación de gases con la utilización de membranas poliméricas con refuerzos tipo PCPs. Se destaca los efectos importantes que se presentan en la interacción matriz polimérica y fase dispersa. En este sentido se incluye la descripción de la selectividad entálpica y entrópica producida por una membrana compuesta orgánica con incrustaciones inorgánicas. Particularmente, se hará mención de los avances en la investigación obtenidos en el uso de partículas micro porosas de Cu MOF-74 para ser incorporadas a una matriz polimérica para la obtención de membranas mixtas por el método de casting con el polímero comercial Matrimid. Se ha utilizado Cu-dobdc (dobdc = 1,4-dioxido-2,5-bencenodocarboxilato), comúnmente conocido como Cu-MOF-74 (Janiak, C. 2003), como un material poroso que eleva la permeabilidad del gas, cuando se dispersa en la polieter imida conocida comercialmente como Matrimid®. Se obtiene una serie de MMMs dispersando el Cu-MOF-74 en el polímero al 10%, 20% y 30% del contenido en peso usando la técnica de mezclado en el punto de disolución del material polimérico en un solvente adecuado, y luego sometido a un proceso de curado a 180 °C por 12 h. La caracterización de cada membrana se realiza con las técnicas espectroscópicas de: difracción de rayos-X, espectroscopia ATR-infrarrojo, análisis de termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido y SEM. Posteriormente, se realiza una descripción estructural de dos sistemas poliméricos helicoidales



sintetizados a partir de ligantes quirales, lo cual promueve sistemas metal-orgánicos con potenciales aplicaciones en sistemas porosos cuyas cavidades dependen estrictamente de la orientación espacial de los precursores.

Resultados y discusiones

En los compuestos micro porosos de Cu MOF-74 como resultado previo se observa que la permeabilidad aumenta entre un 50 y 70 % para gases de He, CO₂ y CH₄, mientras que la selectividad se incrementa en casi un 100%. Se ha conseguido obtener una pendiente positiva en la gráfica de Robeson; pero no se ha logrado sobrepasar el límite del "tade off".

Los compuestos poliméricos helicoidales sintetizados fueron los siguientes: $\{K_2[Cu_2(S,S(+))cpse)_2(SCN)_2]\}_n$ y $\{[Mn_2(S,S(+))Hcpse)_4 (NaClO_4)_2(NaOH)(CH_3OH)]_n \cdot [(C_2H_6O)_2]_n \cdot [(CH_4O)_2]_n\}_n$. La unidad monomérica está conformada por; donde cpse= (N-[2-hidroxi-1(S)-metil-2(S)-feniletíl]-n-metil acetil glicina) con grupo espacial P-1, **figura 2**. Dos unidades de ligante S,S(+))H2cpse están coordinados a cada centro metálico, y la molécula de agua que se encontraba en la posición apical en el sistema trinuclear fue reemplazada por una molécula de tiocianato, coordinada por el átomo de nitrógeno. Los oxígenos de los grupos alcohol permanecen como puente entre los centros metálicos, con las siguientes parámetros Cu1-O7 1.945(4)Å y O7- Cu2 1.965(5) Å, Cu1- O7- Cu2 94.5(2)°. Cabe mencionar, que la geometría que se estabiliza para los centros de cobre(II) es pirámide de base cuadrada.

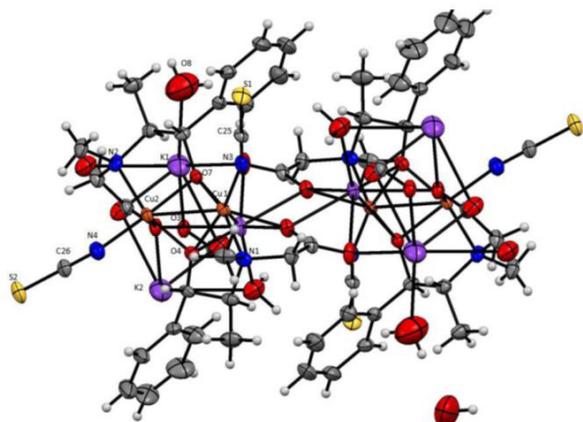


Figura 2. Estructura de rayos-X de $\{K_2[Cu_2(S,S(+))cpse)_2(SCN)_2]\}_n$ Representación ORTEP, con elipsoides al 30%.

Compensando la carga negativa en la molécula dinuclear debida a los grupos tiocianato, se encuentran dos cationes de potasio enlazados a los oxígenos de los grupos carboxilatos, que también están actuando como puentes entre centros metálicos a través de cada catión potasio. El arreglo de estos cationes estabiliza el sistema polimérico formando en la red cristalina, arreglos helicoidales conformados por unidades de tiocianato y los entornos octaédricos de los iones de potasio sobre el eje c.

En la **figura 3**, se muestra el compuesto helicoidal $\{[Mn_2(S,S(+))Hcpse)_4 (NaClO_4)_2(NaOH)(CH_3OH)]_n \cdot [(C_2H_6O)_2]_n \cdot [(CH_4O)_2]_n\}_n$ la unidad asimétrica está representada por un dímero conformado por dos compuestos de coordinación de manganeso(II). Cada manganeso(II) estabiliza una geometría octaédrica distorsionada, con dos moléculas de ligante. La isomería para cada ambiente octaédrico de manganeso(II) es *fac-mer*. Los átomos de nitrógeno se encuentra en posición trans uno con respecto al otro, de igual forma que los oxígenos de los grupos carboxilato y alcohol.

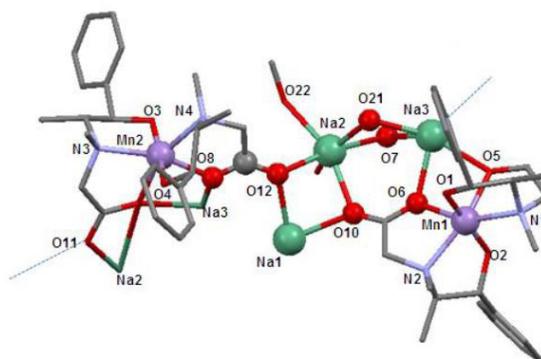


Figura 3. Diagrama ORTEP de la estructura de rayos-X de $\{[Mn_2(S,S(+))Hcpse)_4 (NaClO_4)_2(NaOH)(CH_3OH)]_n \cdot [(C_2H_6O)_2]_n \cdot [(CH_4O)_2]_n\}_n$

En la estructura cristalina son observados cuatro átomos de sodio. Estos son hexacoordinados con una geometría octaédrica distorsionada, estructura preferida del Na⁺. La esfera de coordinación la conforman los átomos donadores de oxígenos, en todos los casos. Para Na1, Na3 y Na4, se encuentran enlazados dos grupos perclorato. Estos grupos son voluminosos y generan distorsión en la geometría octaédrica regular. La actividad de los polímeros de coordinación $\{K_2[Cu_2(S,S(+))cpse)_2(SCN)_2]\}_n$ y $\{[Mn_2(S,S(+))Hcpse)_4 (NaClO_4)_2(NaOH)(CH_3OH)]_n \cdot [(C_2H_6O)_2]_n \cdot [(CH_4O)_2]_n\}_n$; como sistemas porosos se encuentran en estudio.

Agradecimientos:

DGAPA-PAPIIT, proyecto IG-100315.

Referencias

- Adams, R., Carson, C., Ward, J., Tannenbaum, R., & Koros, W. (2010). Metal organic framework mixed matrix membranes for gas separations. *Microporous and Mesoporous Materials*, 131(1), 13-20.
- Bae, T. H., Lee, J. S., Qiu, W., Koros, W. J., Jones, C. W., & Nair, S. (2010). A High-Performance Gas-Separation Membrane Containing Submicrometer-Sized Metal–Organic Framework Crystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(51), 9863-9866.
- Janiak, C. (2003). Engineering coordination polymers towards applications. *Dalton Transactions*, (14), 2781-2804.
- Robeson, L. M. (1991). Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *Journal of membrane science*, 62(2), 165-185.
- Robeson, L. M. (2008). The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*, 320(1), 390-400.
- Vinh-Thang, H., & Kaliaguine, S. (2013). Predictive models for mixed-matrix membrane performance: a review. *Chemical reviews*, 113(7), 4980-5028.