

ENSAMBLE DE POLIELECTROLITOS CONSTRUIDOS CAPA POR CAPA PARA
LA SEPARACIÓN DE GASES

JUAN SEBASTIÁN VARGAS MUNÉVAR

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2012

ENSAMBLE DE POLIELECTROLITOS CONSTRUIDOS CAPA POR CAPA PARA
LA SEPARACIÓN DE GASES

JUAN SEBASTIÁN VARGAS MUNÉVAR

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniero Químico

Director

Gilles Henri Gauthier, Ph.D.

Co-director

Jodie L. Lutkenhaus, Ph.D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2012

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	11
1. DESARROLLO EXPERIMENTAL	13
1.1 MATERIALES	14
1.2 MEDIDAS DE LOS PERFILES DE CRECIMIENTO	14
1.3 MEDICIÓN DEL ESPECTRO CON ATR-FTIR	15
1.4 LIMPIEZA DE LOS SUSTRATOS	15
1.5 PRETRATAMIENTO CON APTES	15
1.7 ENSAMBLE CAPA POR CAPA (LBL)	17
1.8 MEDICIÓN DE LA PERMEACIÓN DEL GAS	18
1.9 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA DE CONTROL PARA EL ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL PH SOBRE LOS SOPORTES	19
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	20
2.1 CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR DE ENSAMBLES	20
2.1.1 PERFILOMETRÍA	20
2.1.2 ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJO A TRANSFORMADA DE FOURIER CON REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (ATR-FTIR)	21
2.2 ENSAMBLE CAPA POR CAPA SOBRE SOPORTE DE ALÚMINA	22
2.2.1 SEPARACIÓN DEL GAS	24
2.3 ENSAMBLE CAPA POR CAPA SOBRE SOPORTE DE SÍLICE	26
2.3.1 SEPARACIÓN DEL GAS	28
2.4 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL PH SOBRE EL SUSTRATO	31
CONCLUSIONES	33
BIBLIOGRAFÍA	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del desarrollo experimental.....	13
Figura 2. Esquema pretratamiento con APTES.	16
Figura 3. Esquema pretratamiento con PMAG.	16
Figura 4. Descripción gráfica de la técnica capa por capa (LbL)	17
Figura 5. Esquema de las pruebas de separación de gas.	19
Figura 6. Perfil de crecimiento para capas APA ₇ /PAH ₉	20
Figura 7. Espectro ATR-FTIR de las capas APA ₇ /PAH ₉ sobre soportes de vidrio.	21
Figura 8. Imágenes de las membranas a) Al ₂ O ₃ -(APA ₇ /PAH ₉) ₁₂₅ defectuosa, tiempo de secado de 72 horas. b) Al ₂ O ₃ -(APA ₇ /PAH ₉) ₁₂₅ probada, tiempo de secado 36 horas.	22
Figura 9. Microestructura de la muestra Al ₂ O ₃ -(APA ₇ /PAH ₉) ₁₂₅ , tomada con microscopio óptico modelo Zeiss microscope (Axio Imager) a) antes del test y b) después del test.....	23
Figura 10. Imágenes de la muestra Al ₂ O ₃ -APTES (APA ₇ /PAH ₉) ₁₂₅ a) soporte con el ensamble de polielectrolitos b) Microestructura de la muestra tomada con microscopio óptico.	23
Figura 11. Microestructura de la muestra Al ₂ O ₃ -PMAG (APA ₇ /PAH ₉) ₁₂₅ , tomada con microscopio óptico a) antes del test y b) después del test.....	24
Figura 12. Resultados de densidad de flujo de H ₂ - soporte de alúmina.....	25
Figura 13. Resultados de selectividad H ₂ /Ar – soporte de alúmina.	25
Figura 14. Resultados test dióxido de carbono-soporte de alúmina.	26
Figura 15. Imágenes del ensamble SiO ₂ -APTES (APA ₇ /PAH ₉) ₁₂₅ a) parte frontal b) partes no cubiertas por el polielectrolito.....	27
Figura 16 Microestructura de la muestra SiO ₂ -APTES (APA ₇ /PAH ₉) ₁₂₅ a) burbujas presentes en el ensamble b) burbujas presentes en el ensamble aumentado 10x.	27

Figura 17. Microestructura de la muestra $\text{SiO}_2\text{-APTES (APA}_7\text{/PAH}_9\text{)}_{125}$ a) fisuras en la muestra b) fisuras en la muestra aumentadas 2.5x.	28
Figura 18. Resultados densidad de flujo de H_2 - soporte de sílice.	29
Figura 19. Resultados de selectividad H_2/Ar – soporte de sílice.	30
Figura 20. Resultados de densidad de flujo de dióxido de carbono - soporte de sílice.	31
Figura 21. Comparación densidad de flujo de hidrógeno: tubo PSS recubierto de SiO_2 y tubo PSS recubierto de SiO_2 sumergido en los baños de agua.	32

ABREVIATURAS

LbL	Capa por capa
PAH	Polialilamina hidrociorada
APA	Ácido poliacrílico
APTES	3-aminopropiltriétoxisilano
PMAG	Polimetacrilato de glicidilo
ATR-FTIR	Espectroscopía Infrarrojo a Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada
PSS	Acero inoxidable poroso

RESUMEN

TÍTULO: ENSAMBLE DE POLIELECTROLITOS CONSTRUIDOS CAPA POR CAPA PARA LA SEPARACIÓN DE GASES*

AUTORES:

VARGAS Munévar, Juan Sebastián**

PALABRAS CLAVES: Polielectrolito, ensamble capa por capa, densidad de flujo, selectividad.

DESCRIPCIÓN:

El ensamble capa por capa (LbL) de membranas de polielectrolitos como polialilamina hidroc্লorada -/- ácido poliacrílico (PAH/APA) está siendo estudiado para aplicarlo en el campo de la separación de gases. Esta investigación está enfocada hacia la retención de CO₂ y purificación de H₂ usando la técnica LbL para construir membranas sobre soportes de alúmina y sílice. Capas extra de 3-aminopropiltrióxido de silano (APTES) o polimetacrilato de glicidilo (PMAG) son adheridas a los diferentes soportes con el propósito de evitar defectos como grietas y hoyos en la superficie de la membrana.

Las muestras de alúmina tratadas con los diferentes ensambles de polímero, permiten un incremento en la densidad de flujo de H₂ y tienen una selectividad más alta que esas que no han sido tratadas o tratadas con el PMAG, las cuales mostraron mejores resultados. Con respecto a la densidad de flujo de CO₂, cuando la mezcla de gases es alimentada a través de la membrana, hay un descenso respecto a los valores medidos para la muestra sin el tratamiento. Cuando el soporte usado para el ensamble es hecho de sílice, la densidad de flujo de H₂, la selectividad de H₂/Ar y la densidad de flujo de CO₂ disminuyen.

Debido a que los resultados no fueron como se esperaban, se pensó que el pH de las soluciones podría afectar los soportes y por ende los resultados; sin embargo al realizar la comprobación de la hipótesis se pudo demostrar que el pH no afecta a los soportes. Las capas de APA₇/PAH₉ se depositaron sobre películas de vidrio para caracterizar su espesor por medio de la técnica de perfilometría y así determinar la dependencia de este respecto al número de multicapas depositadas; posteriormente las muestras se sometieron a espectroscopía ATR-FTIR con el fin de verificar los grupos funcionales que componen el ensamble.

* Trabajo de grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: GAUTHIER Gilles Henri. Co director: LUTKENHAUS Jodie L.

ABSTRACT

TITLE: POLY (ACRYLIC ACID) / POLY (ALLYLAMINE HYDROCHLORIDE) LAYER-BY-LAYER ASSEMBLY FOR GAS SEPARATION*

AUTHOR:

VARGAS Munévar Juan Sebastián**

KEY WORDS: polyelectrolyte, layer by layer assembly, flux, selectivity.

DESCRIPTION:

Layer-by-Layer assembly (LbL) of polyelectrolyte membranes such as poly (allylamine hydrochloride)-/poly (acrylic acid) (PAH/PAA) are being studied as a new application in the gas separation field. This research is focused on the separation of hydrogen and carbon dioxide from other gases using the LbL technique to build a membrane on alumina and silica supports. Extra layers of APTES (*3-aminopropyltriethoxysilane*) or PGMA (*Poly glycidyl methacrylate*) are added to the different substrates with the purpose of avoiding defects as cracks in the membrane surface.

Alumina samples treated with the different assemblies allow an increase in the H₂ flux and have a higher selectivity than those which haven't been treated or treated with the PGMA. Regarding CO₂ flux, when the gas mixture is fed through the membrane, there is a decrease respect to the values measured in the test for the untreated sample. When the support used for the assembly was made of silica, the H₂ flux, H₂/Ar selectivity and CO₂ flux decrease.

Due to the results were not as well as it was expected, it was thought pH of the solutions could affect the supports and consequently the results; however when this hypothesis was verified it could be concluded pH's solutions didn't affect the supports. The PAA₇/PAH₉ layers were deposited on glass films to characterize the assembly thickness by profilometry and then find the dependence between the thickness and number of multilayers. To confirm the functional groups present in the assembly, further characterization was performed by ATR-FTIR spectroscopy.

* Thesis

** Faculty of Physicochemical Engineering. Department of Chemical Engineering. Director: GAUTHIER Gilles Henri. Co director: LUTKENHAUS Jodie L.

INTRODUCCIÓN

Separar y purificar gases como hidrógeno y dióxido de carbono es vital por varias razones en ciertos procesos químicos. El hidrógeno debe ser purificado en las aplicaciones que están relacionadas con la energía, específicamente para cumplir con el criterio de pureza y poder ser usado en las celdas de combustible. Por otra parte, es necesario separar el dióxido de carbono de las corrientes de productos de la industria, para evitar daños en las tuberías o para hacer uso de este en otro tipo de procesos (Baker, 2002).

Existen diferentes formas en que las mezclas de gases pueden ser separadas; sin embargo, debido a los bajos costos, la minimización en las unidades de operación y el bajo consumo de energía, la separación con membranas ha atraído mayor interés. Las membranas pueden ser hechas de materiales como paladio, aleaciones de paladio (sobre soportes de alúmina) o cerámicos, usando diferentes métodos de deposición y diferentes tipos de soportes. (Yun & Oyama, 2011). Aunque estos métodos han mostrado resultados importantes, el ensamble capa por capa (Layer-by-Layer, abreviado LbL), como técnica de fabricación de membranas poliméricas, es aplicado en este estudio para la separación de gases.

El ensamble LbL permite la construcción de diferentes materiales sobre un sustrato debido a interacciones de tipo electrostático, enlaces de hidrógeno y enlaces covalentes; la cubierta compuesta de estos materiales puede ser usada en una variedad de aplicaciones como sensores, celdas solares y de combustible (Tang, *et al.*, 2006), almacenamiento de energía (Farhat, *et al.*, 2005) y administración de fármacos (Ariga, *et al.*, 2007). En el presente estudio la técnica capa por capa (LbL) será usada para construir membranas poliméricas que tendrán aplicación en la separación de gases, específicamente retención de CO₂ y purificación de H₂.

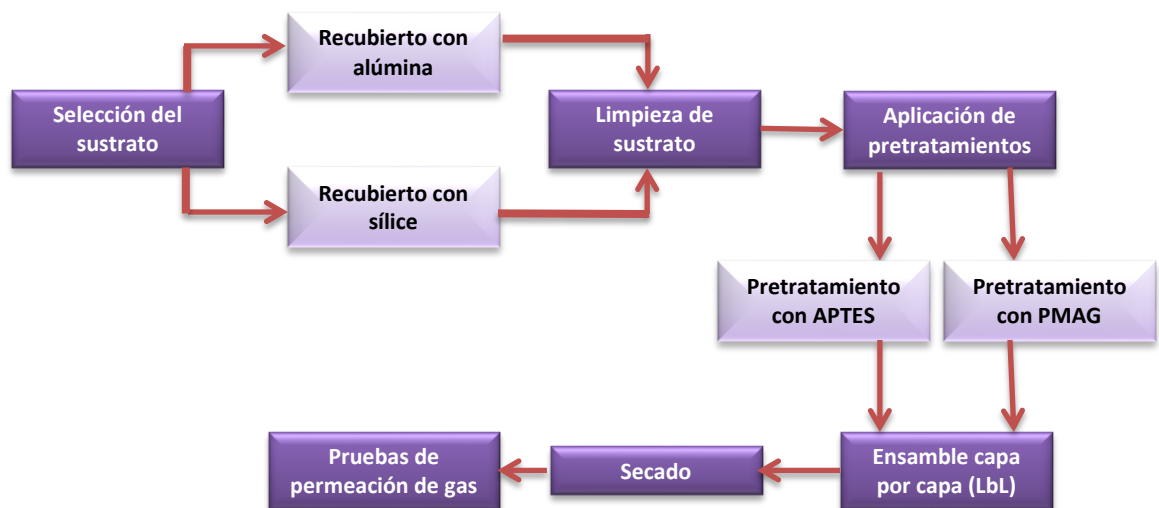
Se investigaron las capas de ácido poliacrílico -/- polialilamina hidrociorada (APA/PAH) con dos diferentes pretratamientos aplicados a la superficie y su influencia en la separación del gas. Se usaron ATR-FTIR, perfilometría y microscopía para cuantificar el crecimiento de las películas de polímero y las propiedades de los materiales. El trabajo presentado resalta la potencial aplicación de las membranas APA/PAH para separación de gases (Yun & Oyama, 2011).

1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Dos soportes diferentes fueron usados: acero inoxidable recubierto de alúmina y acero inoxidable recubierto de sílice. Ambos fueron cubiertos por varios pares de capas de ácido poliacrílico (APA) y polialilamina hidrociorada (PAH) que conforman un sistema altamente estudiado. Además de las capas de APA/PAH, una capa extra se añadió como un pretratamiento para evitar defectos indeseados que conducirían a una pobre adhesión a la superficie del soporte. Dicha capa extra está hecha de polimetacrilato de glicidilo (PMAG) o 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES). La metodología seguida se muestra en la Figura 1.

El método de separación en membrana opera bajo el principio que idealmente solo uno de los gases de la mezcla puede penetrarla (esto depende del tipo de membrana) y que la fuerza motriz depende de la diferencia de presión parcial del gas entre las corrientes de alimentación y de producto (o permeado).

Figura 1. Esquema del desarrollo experimental.



1.1 MATERIALES

Todas las muestras fueron tratadas casi de la misma manera, excepto por el procedimiento seguido para el pretratamiento. Para todas, los polielectrolitos usados para formar las capas fueron polialilamina hidrociorada (PAH, $M_w \approx 15000 \text{ g mol}^{-1}$, contenido de polímero $\geq 95.0 \%$) como policación y ácido poliacrílico (APA, $M_w \approx 50000 \text{ g mol}^{-1}$, solución acuosa al 25%) como polianión (comprados en Aldrichy Polysciences, respectivamente). Las soluciones de polielectrolito para el ensamble (LbL) fueron preparadas a 20mM, basados en el peso de la unidad repetitiva del polímero, en agua desionizada ultrapura de resistividad 18.2 M Ω cm. Los valores de pH de las soluciones de APA y PAH fueron ajustados a 7.0 y 9.0 respectivamente, usando NaOH o HCl, dichos valores de pH se tomaron con el fin de controlar la composición de la superficie de las multicapas resultante (Shiratori *et al.*, 2000); para los dos diferentes pretratamientos, las sustancias usadas fueron el polimetacrilato de glicidilo (PMAG, $M_w \approx 25000 \text{ g mol}^{-1}$, 10% solución en Butanona, Polysciences) y 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES, pureza $\geq 98.50 \%$, Aldrich).

1.2 MEDIDAS DE LOS PERFILES DE CRECIMIENTO

Las soluciones de polielectrolito fueron depositadas sobre láminas de vidrio, cubriéndolas con 10, 50, 90, 150, 200, 250 y 300 pares de capas. El espesor de las capas depositadas fue medido usando un perfilómetro KLA-Tencor P-6, con 2 micrones de radio de aguja y 2 mg de fuerza en la punta (Shao, 2012). La precisión de esta técnica depende del espesor de la muestra y de la escala utilizada, como se trabajó a escala micro, la literatura reporta que la precisión es suficientemente buena para confiar en los datos (Hiller, 2002).

1.3 MEDICIÓN DEL ESPECTRO CON ATR-FTIR

La espectroscopía infrarroja es una técnica que permite estudiar la vibración y rotación de las moléculas en la región infrarroja del espectro electromagnético. Cuando una muestra es irradiada a estas longitudes de onda, cada uno de los grupos funcionales que la componen es excitado a niveles vibracionales y como consecuencia se puede construir un espectro donde se representan las bandas características que conforman la muestra (Kane, *et al.*, 2009). Los espectros de absorción infrarrojo ATR-FTIR (Infrarrojo a Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada) del ensamble capa por capa (sobre láminas de vidrio) fueron tomados usando un espectrómetro modelo Bruker Optics Alpha.

1.4 LIMPIEZA DE LOS SUSTRATOS

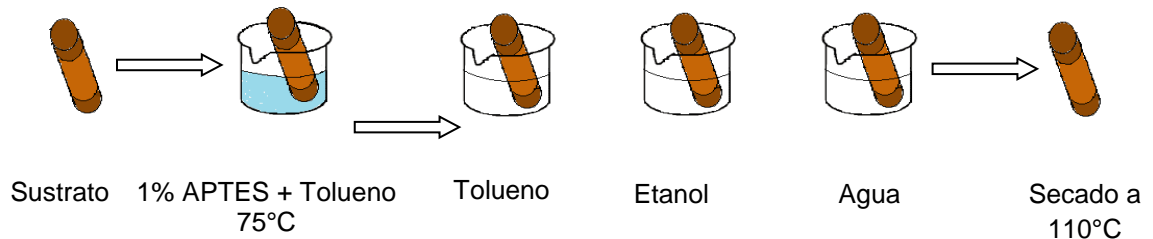
El primer paso es limpiar el sustrato o soporte; el sustrato es puesto en un vaso de precipitado al que se le ha adicionado acetona y es sonicado por 15 minutos. El procedimiento se repite dos veces, pero con diferentes sustancias, etanol y agua desionizada. Posteriormente, el sustrato se seca a 45°C para aplicarle un tratamiento con plasma de oxígeno (PDC-32G, Harrick Scientific Products, Inc.), a 150 mTorr por 2 minutos (Wood, *et al.*, 2008), esto con el fin de limpiar y preparar la superficie, así como mejorar la adhesión interfacial del sustrato haciéndola receptiva a posteriores tratamientos con las capas de polielectrolitos depositadas (Yoo, *et al.*, 2008; Wood, *et al.*, 2008; Gordillo, 2008).

1.5 PRETRATAMIENTO CON APTES

El sustrato es inmerso en una solución de 1% V/V de APTES (300µL/300mL) en tolueno anhidro por 30 minutos a 75°C. Después se lava usando tolueno, etanol y agua desionizada en este orden (Wang, *et al.*, 2007). Los tres lavados se hacen

con la intención de retirar el APTES débilmente enlazado. Sin embargo, el último baño de agua se usa para remover el tolueno y el etanol. En este punto el agua puede reaccionar con el APTES a alta temperatura lo que permite que el APTES se enlace con él mismo y con la superficie (Lototsky, *et al.*, 2011). El sustrato es secado a 110°C por 15 minutos (Wang, *et al.*, 2007), como muestra la Figura 2.

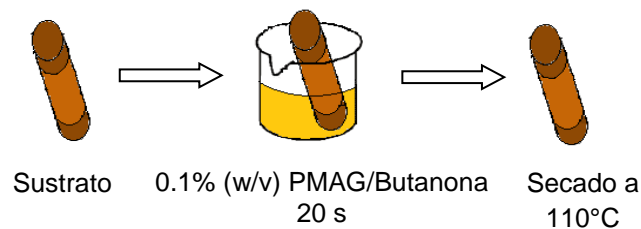
Figura 2. Esquema pretratamiento con APTES.



1.6 PRETRATAMIENTO CON PMAG

Después del tratamiento con plasma, el sustrato se introduce en una solución 0.1% W/V PMAG/Butanona(2g/200mL) por 20 segundos, posteriormente se pone en el horno a 110°C por 30 minutos para unir covalentemente el PMAG al sustrato (Lee, *et al.*, 2012), Figura 3. Luego de enfriar la muestra a temperatura ambiente, estará lista para el ensamble capa por capa (LbL)(*Ibid.*, p.14).

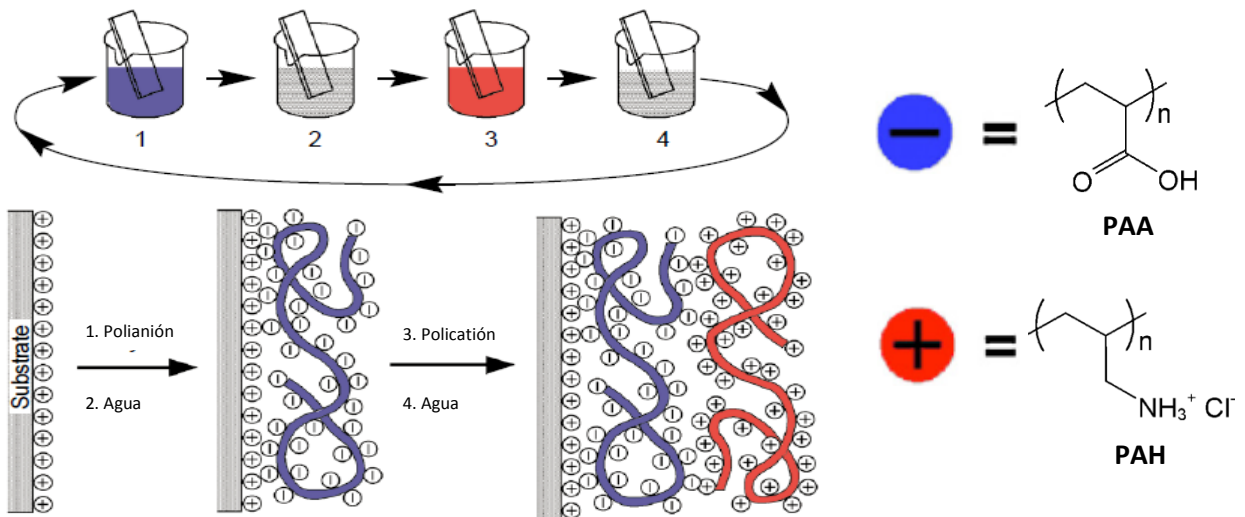
Figura 3. Esquema pretratamiento con PMAG.



1.7 ENSAMBLE CAPA POR CAPA (LBL)

El ensamble capa por capa fue llevado a cabo usando un teñidor de portaobjetos automático (HMS Series, Carl Zeiss, Inc.). Dos muestras con soporte de alúmina fueron sumergidas en la solución de PAH por 15 minutos, seguido por tres baños de agua desionizada por 2, 2 y 1 minuto(s). Posteriormente, las muestras fueron sumergidas en la solución de APA por 15 minutos, seguido por los lavados con agua desionizada como se describió anteriormente (Figura4). Este procedimiento fue repetido 125 veces para construir 125 pares de capas sobre el sustrato. Estas muestras serán denotadas como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(APA}_7\text{/PAH}_9\text{)}_{125}$, donde los subíndices 7, 9 y 125 denotan el pH del APA, el pH del PAH y el número de pares de capas respectivamente.

Figura 4. Descripción gráfica de la técnica capa por capa (LbL)



(Lost & Crespilho, 2012).

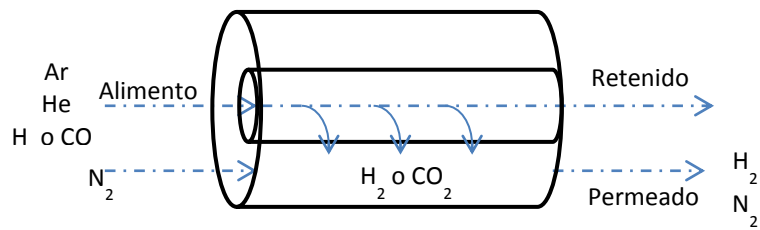
A diferencia de las primera y segunda muestras (descritas anteriormente), las demás denotadas como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-APTES (APA}_7\text{/PAH}_9\text{)}_{125}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMAG}$

(APA₇/PAH₉)₁₂₅ fueron tratadas de forma diferente, depositando una capa extra como se describió en la sección de pretratamientos. Esta nueva capa ayuda a mantener unido el sustrato a las capas de polímero construidas con la técnica LbL, evitando así las grietas y los hoyos en la superficie. Debido a esta primera capa depositada, hay una inversión en el orden de las cargas (von Klitzing, 2006), de forma que el orden en que la muestra es sumergida en las soluciones de polímero cambia. Esto significa que será sumergida primero en la solución polianiónica de APA y después en la solución policatiónica de PAH, seguido por los correspondientes baños de agua (Lutkenhaus, *et al.*, 2008).

1.8 MEDICIÓN DE LA PERMEACIÓN DEL GAS

Los soportes de alúmina y sílice cubiertos con las láminas de APA₇/PAH₉ fueron puestos en un ensamble tubo-coraza en el que la parte externa del soporte fue llenada con nitrógeno (100ml/min) y la parte interna del sistema fue ocupada alimentando gases como Ar, He, H₂ o CO₂ (Figura 5). El porcentaje molar de CO₂, He y H₂ fue variado de 0% a 10%, 20%, 30% y 40%, cambiando el porcentaje molar de Ar en la corriente total de alimento. El gas del permeado fue suministrado a un espectrómetro de masa (modelo QMS100, Stanford Research Systems) para analizar la composición del gas. El mismo test de permeación del gas fue llevado a cabo con las muestras de alúmina y sílice antes de depositar las capas de APA₇/PAH₉ con el fin de poder caracterizar la influencia del ensamble en la tasa de permeación. Todas las mediciones de permeación del gas fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Figura 5. Esquema de las pruebas de separación de gas.



1.9 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA DE CONTROL PARA EL ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL pH SOBRE LOS SOPORTES

Un soporte de sílice fue sumergido en agua a los mismos valores de pH en que se llevó a cabo el ensamble capa por capa ya descrito. La muestra fue introducida en cuatro baños de agua por 15, 2, 2 y 1 minuto(s) a pH=7. Seguidamente fue sumergida en el mismo número de baños durante los mismos tiempos pero con pH=9.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

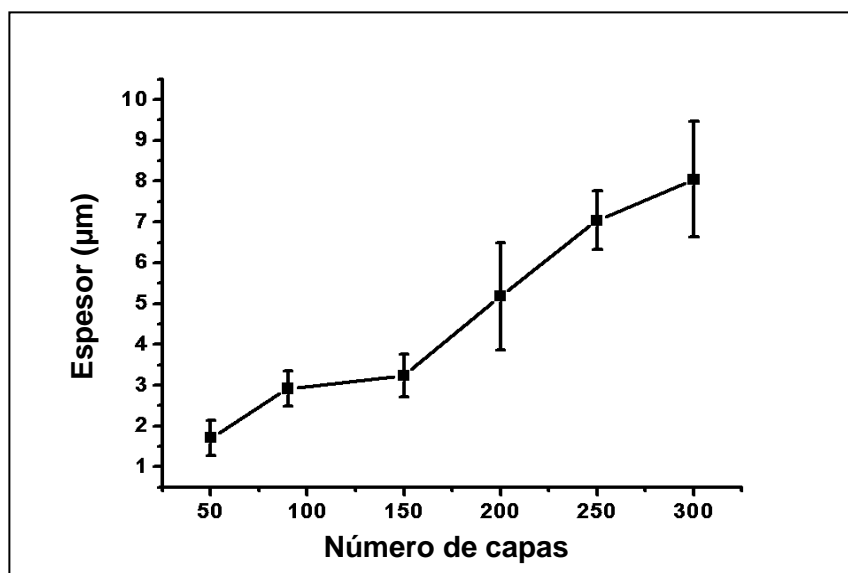
2.1 CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR DE ENSAMBLES

Con el objeto de caracterizar los ensambles, las capas de polielectrolitos fueron depositadas sobre delgadas películas de vidrio y sometidas a las siguientes técnicas de análisis superficial (perfilometría) y espectroscopía ATR-FTIR.

2.1.1 Perfilometría.

La Figura 6 muestra el perfil de crecimiento de las capas de APA₇/PAH₉ depositadas sobre películas de vidrio que fueron medidas usando la técnica de la perfilometría. El grosor de las capas secas fue medido variando los pares de capas; los resultados que se presentan sólo hacen referencia al espesor de las capas de polielectrolitos. El espesor crece linealmente con el número de capas con una pendiente $0.02428 \frac{\mu\text{m}}{\text{Pares de capas}}$.

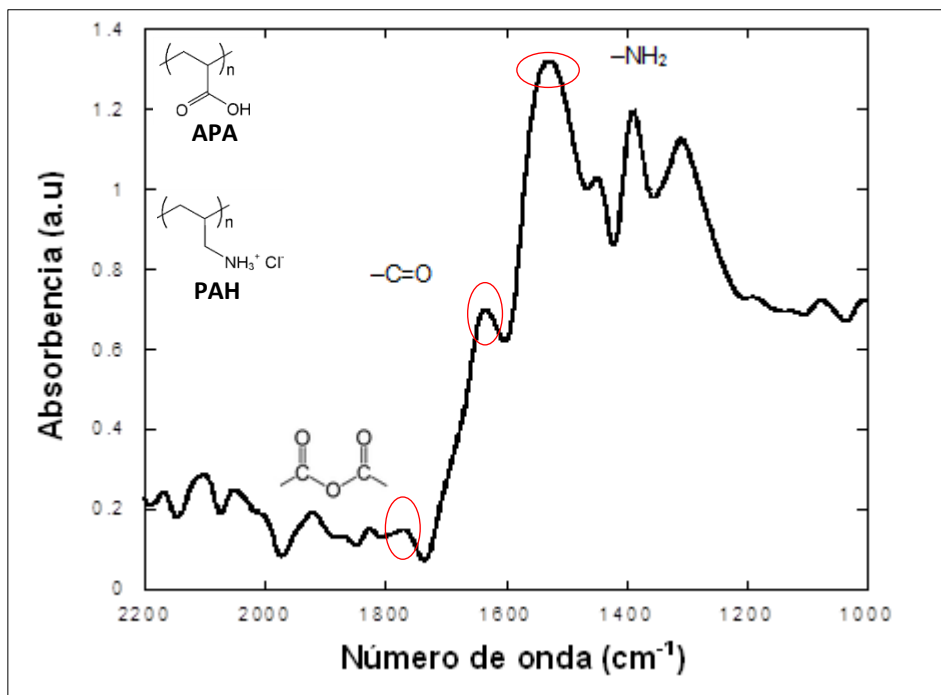
Figura 6. Perfil de crecimiento para capas APA₇/PAH₉.



2.1.2 Estudio por espectroscopía infrarrojo a transformada de fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR)

En la Figura 7 se muestra el espectro dado por la técnica ATR-FTIR para una muestra de 300 pares de capas de APA₇/PAH₉ depositadas sobre soportes de vidrio. Tres bandas 1520 cm⁻¹, 1650 cm⁻¹, 1770 cm⁻¹ indican la presencia de grupos amino, carbonilo y anhídrido respectivamente, presentes en las estructuras de los polímeros utilizados. Vale la pena resaltar que en el caso de las multicapas de APA₇/PAH₉, el PAH presenta unas bandas de absorbancia que se superponen a las del APA. A 1517–1523 cm⁻¹ y 1626 cm⁻¹ se identifica la presencia de grupos funcionales amino (Choi & Rubner, 2005). La banda observada a 1697 cm⁻¹ corresponde a grupos C=O mientras que los grupos anhídrido se presentan a 1017 cm⁻¹ y 1770 cm⁻¹ (Shao & Lutkenhaus, 2010). Con los resultados del espectro se confirma la presencia de los grupos funcionales característicos del APA y el PAH en el ensamble construido.

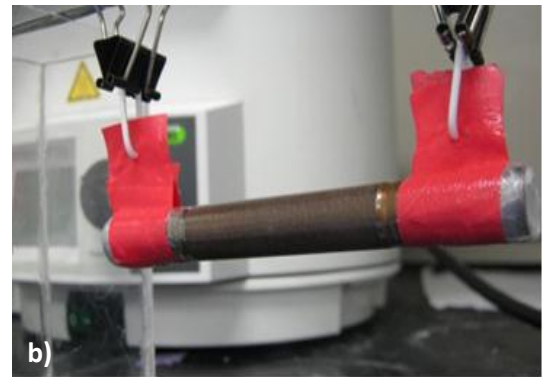
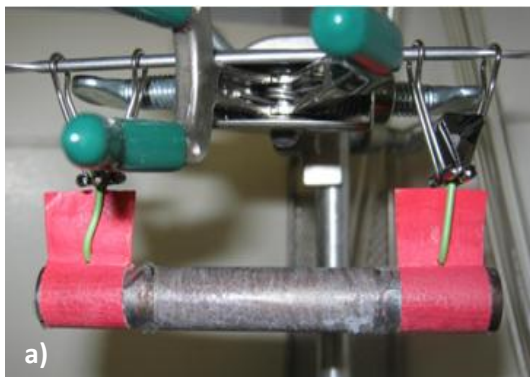
Figura 7. Espectro ATR-FTIR de las capas APA₇/PAH₉ sobre soportes de vidrio.



2.2 ENSAMBLE CAPA POR CAPA SOBRE SOPORTE DE ALÚMINA

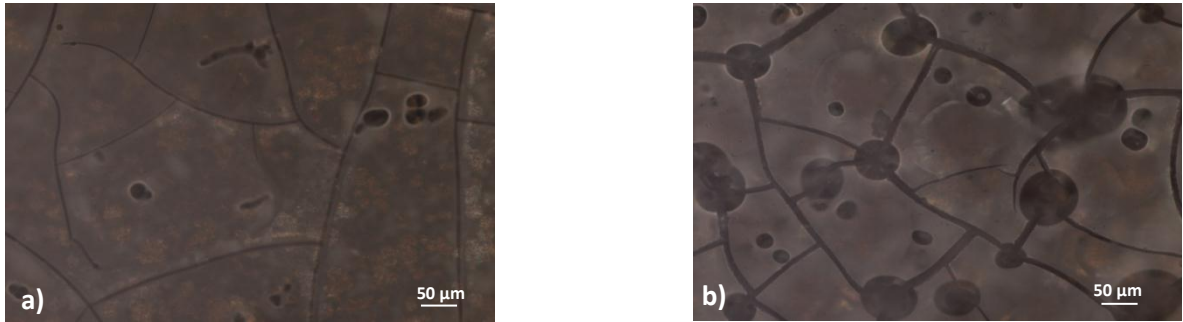
La Figura 8a muestra una de las membranas denominadas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(APA}_7\text{/PAH}_9\text{)}_{125}$ la cual presenta muchos defectos: un gran número de grietas y hoyos. Esto se debe probablemente al largo periodo de exposición de 72 horas de secado de la membrana. Por esta razón el test de esta membrana no pudo llevarse a cabo. Por otra parte, la otra membrana del mismo tipo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(APA}_7\text{/PAH}_9\text{)}_{125}$ fue expuesta a un menor tiempo de secado (36 horas), lo que permitió obtener una membrana de mejor calidad que pudo ser testeada (Figura 8b).

Figura 8. Imágenes de las membranas a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(APA}_7\text{/PAH}_9\text{)}_{125}$ defectuosa, tiempo de secado de 72 horas. b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(APA}_7\text{/PAH}_9\text{)}_{125}$ probada, tiempo de secado 36 horas.



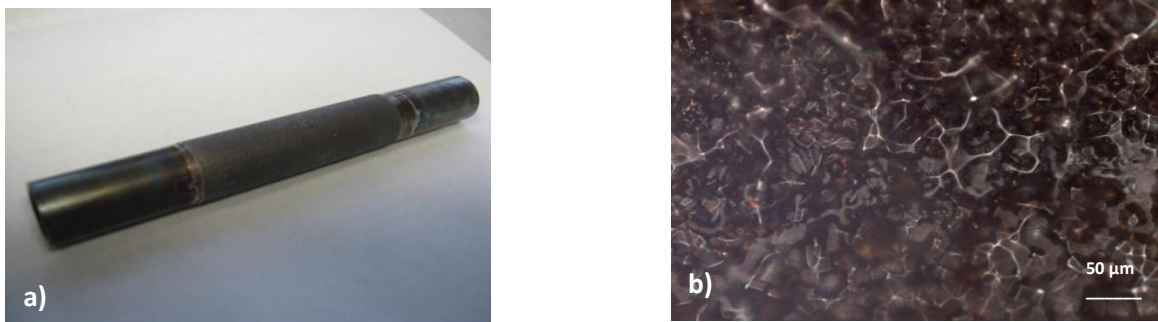
Aunque la segunda muestra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(APA}_7\text{/PAH}_9\text{)}_{125}$ no tenía defectos a simple vista, las imágenes microscópicas muestran pequeños hoyos y delgadas fisuras sobre la superficie (Figura 9a). Después de practicar las pruebas con CO_2 y H_2 , nuevos hoyos y fisuras aparecen y los que ya estaban se hicieron más grandes como se muestra en la Figura 9b.

Figura 9. Microestructura de la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(APA}_7\text{/PAH}_9\text{)}_{125}$, tomada con microscopio óptico modelo Zeiss microscope (Axio Imager) a) antes del test y b) después del test.



Se propusieron dos diferentes pretratamientos con el fin de evitar la deficiencia de las anteriores muestras. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-APTES (APA}_7\text{/PAH}_9\text{)}_{125}$ es una de las membranas tratadas (Figura 10a): esta presenta una superficie rugosa en vez de una plana, sin embargo, la muestra tratada con el APTES no muestra grietas ni agujeros (Figura 10b) tal como lo mostraron las membranas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(APA}_7\text{/PAH}_9\text{)}_{125}$.

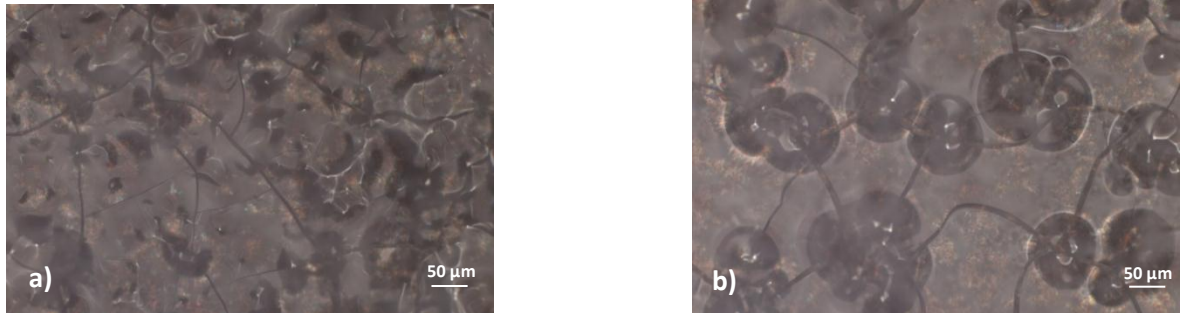
Figura10. Imágenes de la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-APTES (APA}_7\text{/PAH}_9\text{)}_{125}$ a) soporte con el ensamble de polielectrolitos b) Microestructura de la muestra tomada con microscopio óptico.



El tratamiento con PMAG fue aplicado a la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMAG (APA}_7\text{/PAH}_9\text{)}_{125}$ con el mismo propósito de prevenir las fisuras y los agujeros, pero las imágenes

microscópicas mostraron que dichos defectos aparecieron incluso antes de las pruebas, como se muestra en la Figura 11.

Figura 11. Microestructura de la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMAG (APA}_7\text{/PAH}_9\text{)}_{125}$, tomada con microscopio óptico a) antes del test y b) después del test.



2.2.1 Separación del gas

Con respecto a las pruebas de separación del gas, la Figura 12 muestra los resultados de la densidad de flujo de H_2 . En esta gráfica, es posible determinar los valores de permeabilidad para cada una de las membranas hechas con el soporte de alúmina, así como los valores de permeabilidad para el soporte sin ningún ensamble. El permeado de hidrógeno a través de la membrana es mayor en las muestras tratadas con respecto a la no tratada, excepto por aquella con el pretratamiento de PMAG que presenta los valores más bajos.

La Figura 13 muestra la razón H_2/Ar que la membrana permite permear, observando que el flujo de hidrógeno es mayor que el de argón. Todas las muestras tratadas presentaron mejores valores respecto al soporte sin tratar, menos la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMAG (APA}_7\text{/PAH}_9\text{)}_{125}$, que reporta baja selectividad comparada con las otras muestras y el soporte sin ensambles. En este caso la membrana $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMAG (APA}_7\text{/PAH}_9\text{)}_{125}$ reportó los valores más bajos de selectividad: este valor es menor que uno, lo que significa que el argón permea más fácilmente a través de la membrana que el hidrógeno.

Figura 12. Resultados de densidad de flujo de H₂ - soporte de alúmina.

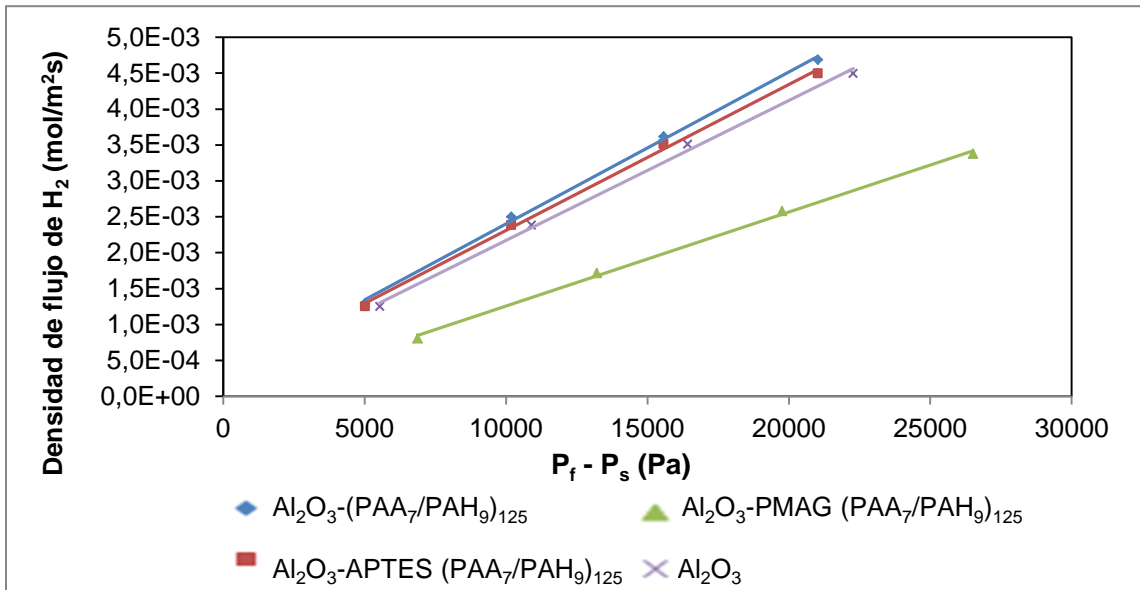
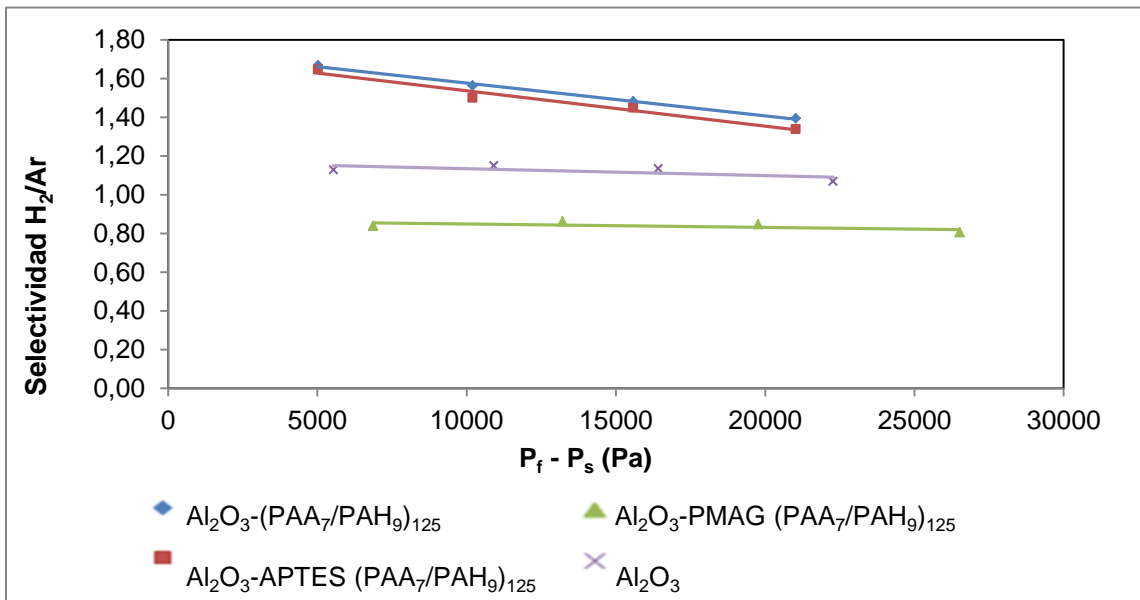


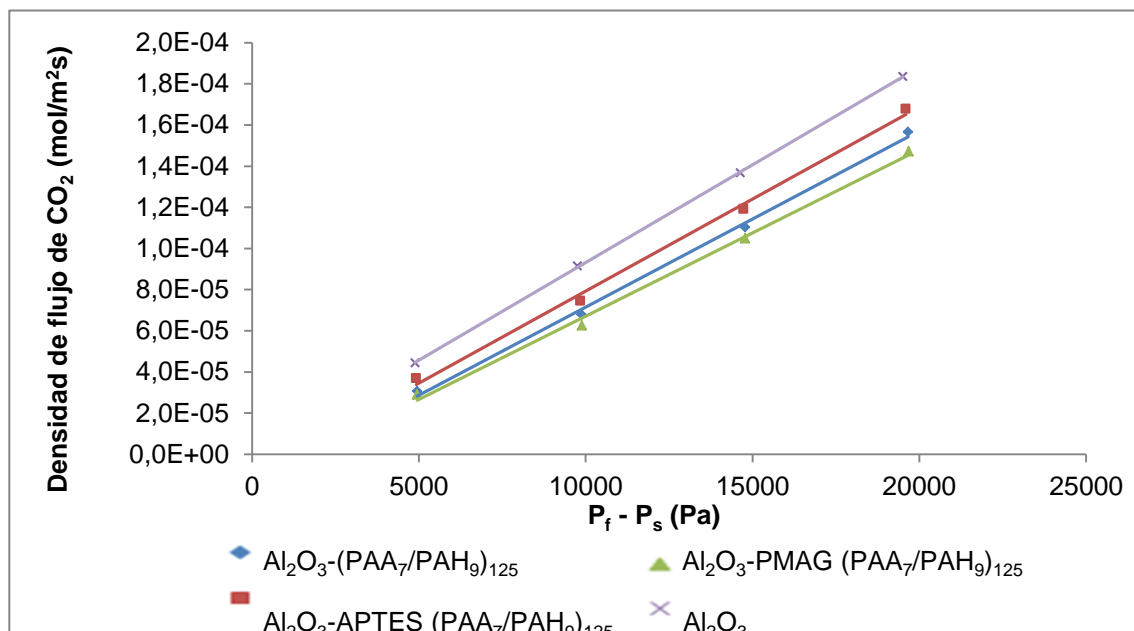
Figura 13. Resultados de selectividad H₂/Ar – soporte de alúmina.



Las diferentes muestras fueron testeadas para evaluar la separación del dióxido de carbono de los otros gases; los resultados se muestran en la Figura 14. Todas las muestras con o sin pretratamiento tuvieron valores de densidad de flujo de CO₂

menores a las del soporte sin ensambles. El ensamble Al_2O_3 -PMAG $(\text{APA}_7/\text{PAH}_9)_{125}$ muestra de nuevo la densidad de flujo más baja, seguido por los valores que reportan las muestras Al_2O_3 - $(\text{APA}_7/\text{PAH}_9)_{125}$ y Al_2O_3 -APTES $(\text{APA}_7/\text{PAH}_9)_{125}$.

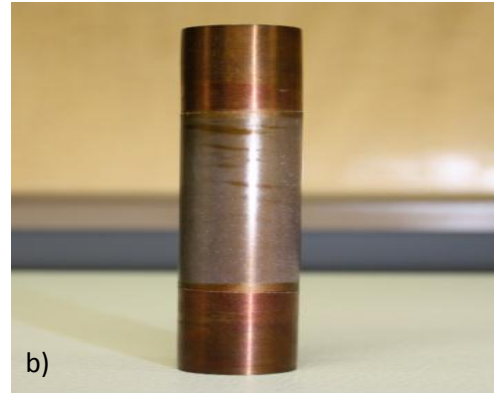
Figura 14. Resultados test dióxido de carbono-soporte de alúmina.



2.3 ENSAMBLE CAPA POR CAPA SOBRE SOPORTE DE SÍLICE

Como el pretratamiento con PMAG no funcionó sobre los soportes de alúmina, se optó por sólo aplicar el pretratamiento con APTES sobre los soportes de sílice. Es entonces cuando el ensamble $\text{APA}_7/\text{PAH}_9$ es construido como se describió para el soporte de alúmina. La Figura 15a muestra la membrana SiO_2 -APTES $(\text{APA}_7/\text{PAH}_9)_{125}$. Por razones inexplicadas, algunas partes del soporte no fueron cubiertas ni por la capa extra de APTES ni por las capas de $\text{APA}_7/\text{PAH}_9$, (Figura 15b). Al presentarse defectos como este, el ensamble se ve afectado y por tanto la medida de la permeabilidad y la selectividad de los gases a través de la membrana.

Figura 15. Imágenes del ensamble $\text{SiO}_2\text{-APTES (APA}_7\text{/PAH}_9\text{)}_{125}$ a) parte frontal b) partes no cubiertas por el polielectrolito.



Las imágenes microscópicas de las películas de polímero antes del test de permeación del gas muestran la superficie de $\text{SiO}_2\text{-APTES (APA}_7\text{/PAH}_9\text{)}_{125}$ con algunas burbujas (Figura 16a). En cambio, no hay evidencia de fisuras o agujeros (Figura 16b) lo que significa que el pretratamiento está funcionando para este tipo de soportes.

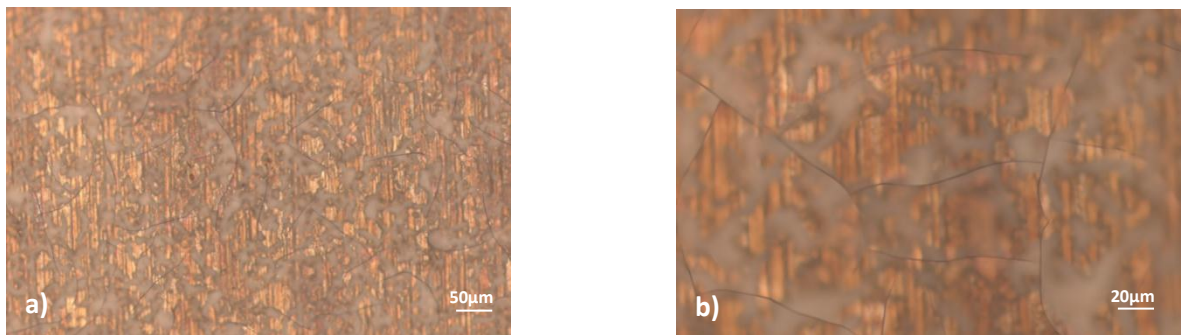
Figura 16 Microestructura de la muestra $\text{SiO}_2\text{-APTES (APA}_7\text{/PAH}_9\text{)}_{125}$ a) burbujas presentes en el ensamble b) burbujas presentes en el ensamble aumentado 10x.



La muestra $\text{SiO}_2\text{-APTES (APA}_7\text{/PAH}_9\text{)}_{125}$ fue probada para medir la densidad de flujo de H_2 , la selectividad de H_2/Ar y la densidad de flujo de CO_2 . Después de las

pruebas, las imágenes microscópicas mostraron evidencia de grietas, las cuales son consecuencia probable del estallido de las burbujas al entrar en contacto con el flujo de gas. Estas pueden ser identificadas en la fotografía como delgadas líneas que cortan la superficie de la estructura (Figuras 17a y 17b).

Figura 17. Microestructura de la muestra $\text{SiO}_2\text{-APTES (APA}_7\text{/PAH}_9\text{)}_{125}$ a) fisuras en la muestra b) fisuras en la muestra aumentadas 2.5x.



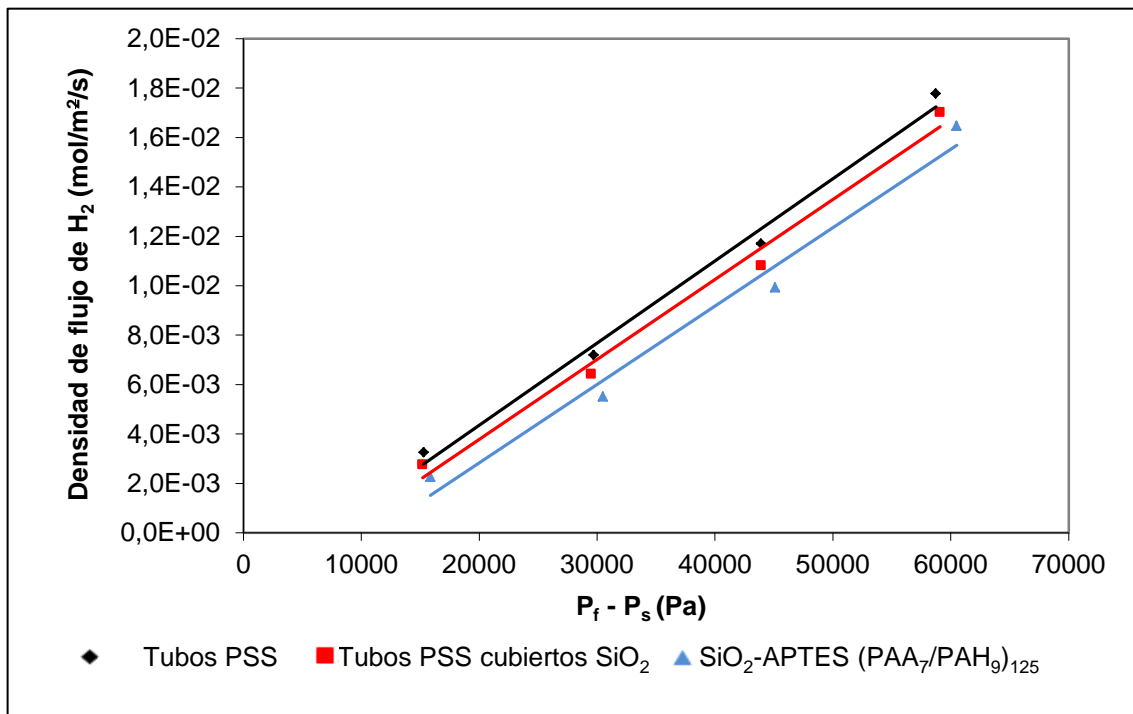
2.3.1 Separación del gas

A diferencia de las muestras con soporte de alúmina, por las cuales la densidad de flujo de H_2 incrementa con las capas de polímero, la muestra con el soporte de sílice tiene un comportamiento diferente. Dado que sólo se aplicó uno de los pretratamientos a este tipo de soporte, en las Figuras 18, 19 y 20 son comparados los valores para el tubo PSS (acero inoxidable poroso), material sobre el cual se construye el soporte; el tubo PSS con el recubrimiento de sílice y el soporte con el ensamble $\text{SiO}_2\text{-APTES (APA}_7\text{/PAH}_9\text{)}_{125}$. La Figura 18 muestra la medición de la densidad de flujo de H_2 contra la diferencia entre las presiones parciales del gas, dentro y fuera del soporte.

La muestra denotada como $\text{SiO}_2\text{-APTES (APA}_7\text{/PAH}_9\text{)}_{125}$, hecha usando la técnica capa por capa (LbL), proporcionó los valores más bajos de densidad de flujo de H_2 desde la parte interna a la externa de la membrana. En este caso, el tubo PSS permitió el mayor paso de hidrógeno, lo que significa que puede existir una

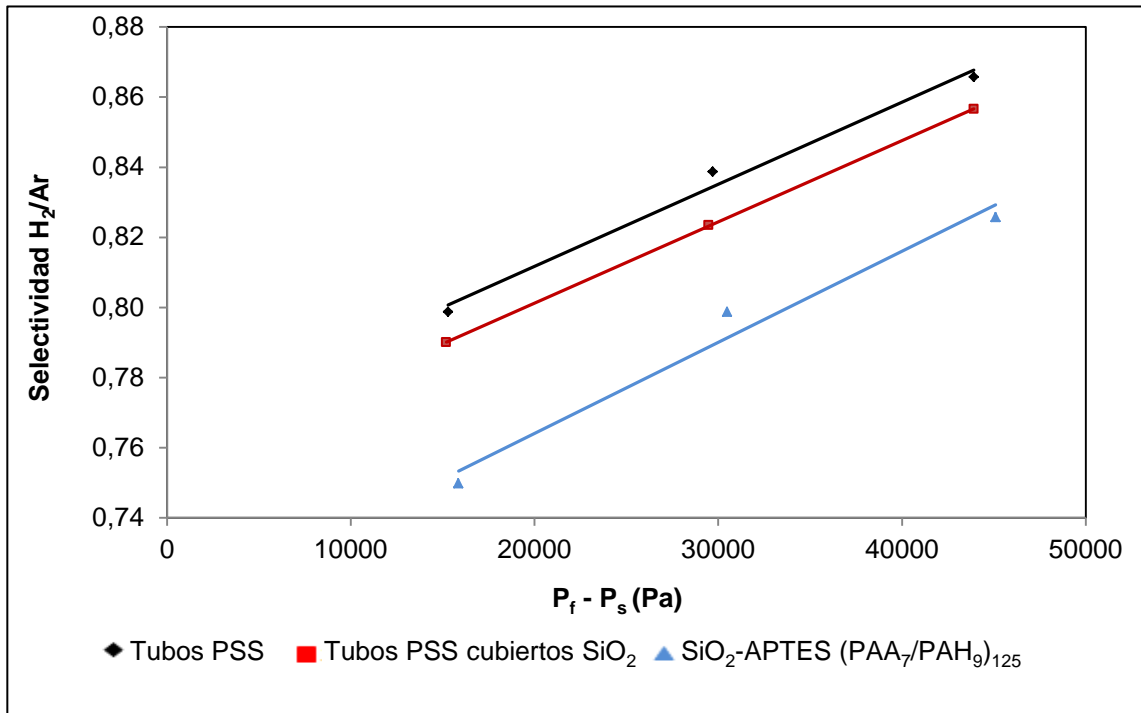
posible interacción entre la mezcla de gases y el recubrimiento de sílice o de polímero.

Figura 18. Resultados densidad de flujo de H₂ - soporte de sílice.



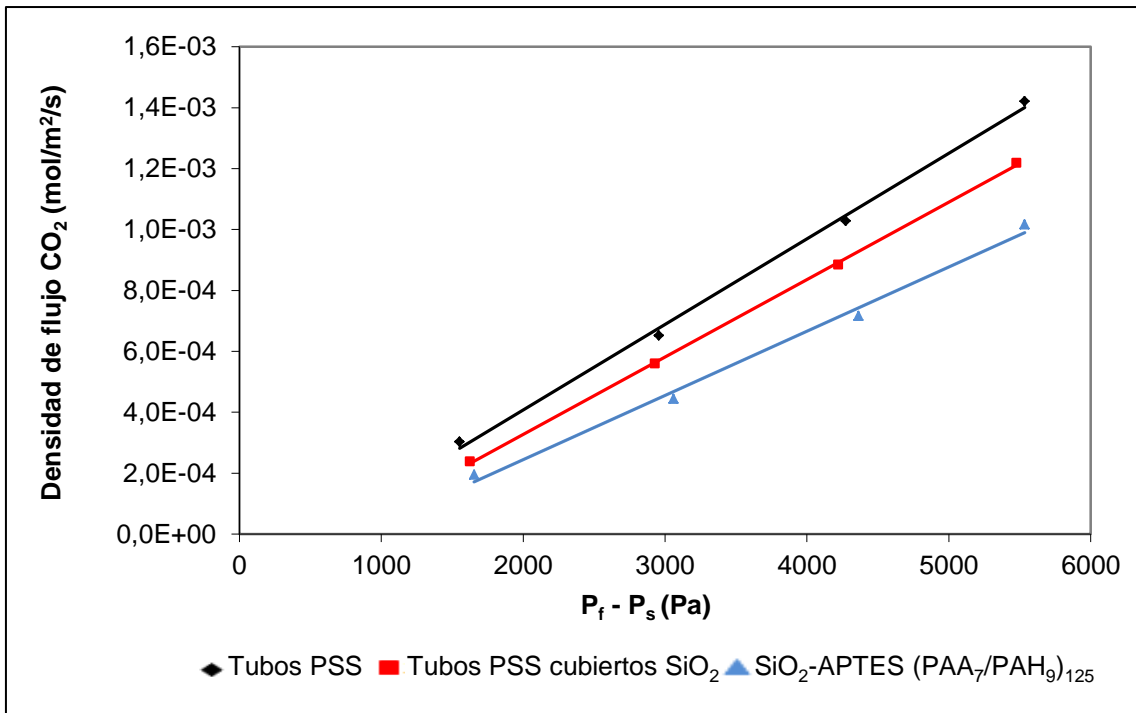
Las pruebas de selectividad de hidrógeno con respecto a Ar muestran básicamente el mismo comportamiento (Figura 19). En este caso, la muestra tratada con la técnica LbL tiene la más baja selectividad, pero esta vez la diferencia entre la muestra tratada con respecto a los tubos PSS y el soporte es mayor. Vale la pena resaltar que todas las selectividades son menores que uno. De manera que para esta clase de soporte, la densidad de flujo de argón será mayor que la de hidrógeno, incluso si el tubo PSS tiene el recubrimiento de SiO₂ o las capas de polielectrolitos.

Figura 19. Resultados de selectividad H_2/Ar – soporte de sílice.



La Figura 20 muestra los resultados de densidad de flujo de CO_2 ; el ensamble SiO_2 -APTES (APA_7/PAH_9)₁₂₅ permite la densidad de flujo más baja a través de sus paredes, seguido por el tubo PSS con el recubrimiento de SiO_2 y finalmente el tubo PSS sin recubrimiento. Cuando la diferencia de presión parcial es baja, la densidad de flujo a través de la membrana no es muy diferente para las muestras, pero en cuanto la diferencia en la presión parcial aumenta, los valores para el flux de CO_2 se incrementan y empiezan a distanciarse unos de otros.

Figura 20. Resultados de densidad de flujo de dióxido de carbono - soporte de sílice.

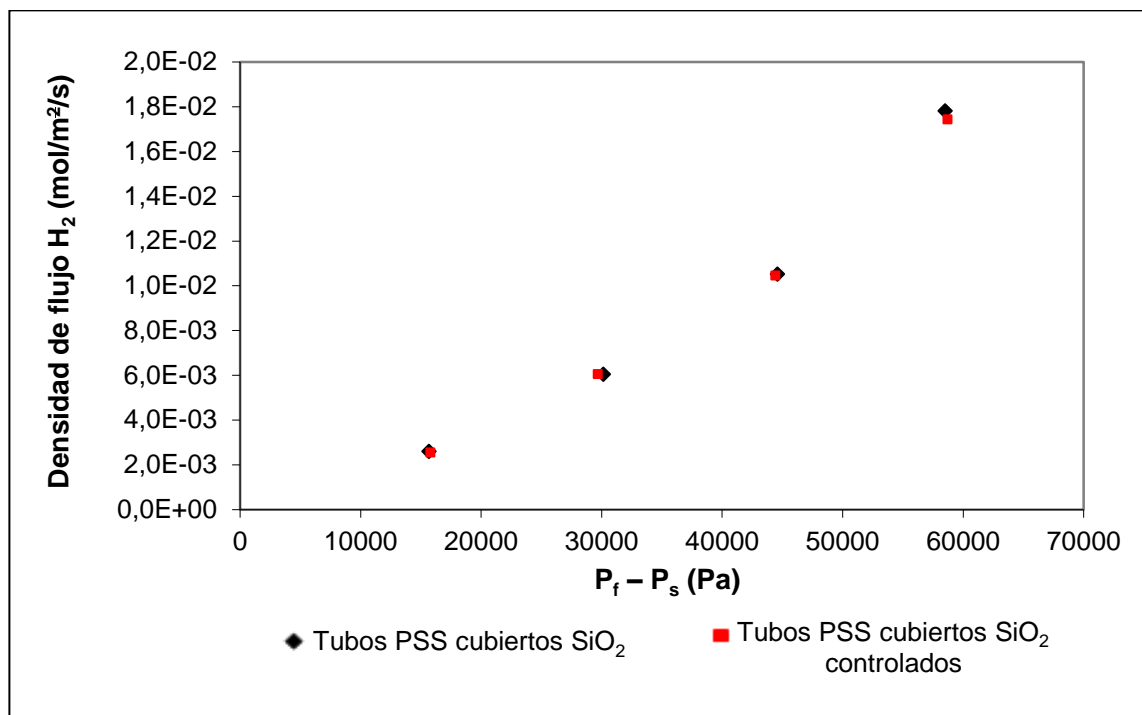


2.4 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL pH SOBRE EL SUSTRATO

Debido a que los resultados para las muestras no han sido como se esperaban, se pensó que los soportes podrían haber sido afectados en su microestructura por el pH de las soluciones utilizadas para la elaboración capa por capa (LbL). Por esta razón, el gas no podría ser separado con mayor eficiencia y de esta manera obtener mejores resultados. Se propuso entonces hacer una muestra que sería sólo sumergida en agua sin los polielectrolitos o las capas extra de APTES o PMAG, es decir una muestra de control. El pH del agua, como se describió en la sección experimental, fue ajustado a los mismos valores en que se usaron las soluciones para la construcción del ensamble.

Sin embargo, los resultados mostrados en la Figura 21, ponen en evidencia que los soportes no se ven afectados por el pH de las soluciones. Los valores obtenidos para las diferentes muestras son los mismos, de manera que la hipótesis de un posible daño en la microestructura de las muestras debido al carácter básico de la solución se puede rechazar.

Figura 21. Comparación densidad de flujo de hidrógeno: tubo PSS recubierto de SiO₂ y tubo PSS recubierto de SiO₂ sumergido en los baños de agua.



CONCLUSIONES

1. Se puede afirmar que cuando el soporte está recubierto de alúmina, el pretratamiento con APTES funciona para evitar los defectos mencionados (fisuras y agujeros), sobre la superficie. El pretratamiento no funcionó de la misma forma para los soportes de sílice. En este último caso, los defectos se evitaron pero aparecieron después de las pruebas de permeación.
2. El pretratamiento con PMAG no muestra ninguna ventaja evitando defectos, pues estos aparecen incluso antes de las pruebas.
3. El flujo de hidrógeno a través de la muestra Al_2O_3 -APTES ($\text{PAA}_7/\text{PAH}_9$)₁₂₅ es menor que cuando se trabaja con el ensamble sin el pretratamiento. Sin embargo, el APTES sobre los soportes de alúmina permite un mayor flujo de hidrógeno en comparación con el sustrato, con la muestra Al_2O_3 -PMAG ($\text{PAA}_7/\text{PAH}_9$)₁₂₅ y con el ensamble con APTES construido sobre el soporte de sílice.
4. En general, las selectividades reportadas por los ensamblajes construidos sobre soportes de alúmina son mayores que los valores de los ensamblajes con soportes de sílice, siendo para el primer caso mayores que uno y para el segundo menores que uno. Comparando estos resultados para las muestras Al_2O_3 -APTES ($\text{PAA}_7/\text{PAH}_9$)₁₂₅ y SiO_2 -APTES ($\text{PAA}_7/\text{PAH}_9$)₁₂₅, el primer ensamble permite el paso de un mayor flujo de hidrógeno, mientras que el segundo permite mayor flujo de argón.
5. Todos los ensamblajes construidos sobre los soportes de alúmina muestran descensos en la densidad de flujo de CO_2 , siendo Al_2O_3 -PMAG ($\text{PAA}_7/\text{PAH}_9$)₁₂₅ el mayor retenedor. Comparando los ensamblajes sobre los dos diferentes soportes, se puede concluir que los construidos sobre alúmina retienen más CO_2 que los construidos sobre sílice.

6. Del estudio realizado a partir de la muestra control se demuestra que los valores de pH no afectan la microestructura de los soportes ya que no se evidencian cambios en el flujo de hidrógeno.

BIBLIOGRAFÍA

ARIGA, K; HILL, J.P AND JI, Q.M.. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application. En: Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. p. 2319-2340.

BAKER, R.W.. Future directions of membrane gas separation technology. En: Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002. vol. 41. no. 6. p. 1393-1411.

CHOI, J. AND RUBNER, M.F.. Influence of the degree of ionization on weak polyelectrolyte multilayer assembly. En: Macromolecules, 2005. vol. 38. no. 1. p. 116-124.

FARHAT, T. R. AND HAMMOND, P.T.. Designing a new generation of proton-exchange membranes using layer-by-layer deposition of polyelectrolytes. En: Adv. Funct. Mater. Junio, 2005. vol. 15. no. 6. p. 945– 954.

GORDILLO, F.J. Plasmas frios. En: Revista Investigación y Ciencia. Junio, 2008. vol. 381. p. 70-79.

HILLER J. A; MENDELSON J. D. AND RUBNER M. F. Reversibly erasable nanoporous anti-reflection coatings from polyelectrolyte multilayers. En: nature materials. 2002. vol. 1. p. 59-63.

KANE, S. R; ASHBY, P. D; PRUITT, L. A.. ATR-FTIR as a thickness measurement technique for hydrated polymer-on-polymer coatings. En: Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. November, 2009. vol. 91B. no. 2. p. 613–620.

LEE, H; MENSIRE, R; COHEN, R. E. AND RUBNER, M. F.. Strategies for Hydrogen Bonding Based Layer-by-Layer Assembly of Poly(vinyl alcohol) with Weak Polyacids. En: Macromolecules, 2012. vol. 45. no. 1. p. 347-355.

LOST R. M. AND CRESPILO F. N. Layer-by-layer self-assembly and electrochemistry: Applications in biosensing and bioelectronics. En: Biosensors and Bioelectronics. 2012. p. 1– 10.

LOTOTSKY M.V; WILLIAMS M; YARTYS V.A; KLOCHKOA V. YE AND LINKOV V.M; Surface-modified advanced hydrogen storage alloys for hydrogen separation and purification. September, 2011. vol. 509. no. 2. p. 555-561.

LUTKENHAUS, J.L; MCENNIS, K. AND HAMMOND, P.T. Nano and Microporous Layer-by-Layer Assemblies Containing Linear Poly(ethylenimine) and Poly(acrylic acid). En: Macromolecules, 2008. p. 6047-6054.

SHAO L; JEON J.W. AND LUTKENHAUS J. L. Polyaniline / Vanadium Pentoxide Layer-by-Layer Electrodes for Energy Storage. En: Chem. Mater. 2012. vol. 24. no. 1. p. 181–189.

SHAO, L. AND LUTKENHAUS, J.L.. Thermochemical properties of free-standing electrostatic layer-by-layer assemblies containing poly(allylamine hydrochloride) and poly(acrylic acid).En: Soft Matter, 2010. vol. 6. no. 14. p. 3363-3369.

SHIRATORI S. S. AND RUBNER M. F. pH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes. En: Macromolecules. 2000. vol. 33. no. 11. p. 4213-4219.

TANG, Z. Y; WANG, Y; PODSIADLO, P; KOTOV, N. A.. Biomedical applications of layer-by-layer assembly: From biomimetics to tissue engineering. En: Adv. Mater. 2006. vol. 18. no. 24. p. 3203– 3224.

VON KLITZING, R.. Internal structure of polyelectrolyte multilayer assemblies.En: Physical Chemistry Chemical Physics. 2006. vol. 8. no. 43. p. 5012-5033.

WANGA. Y; QIANA W; TAN Y; DING S; ZHANG H.. Direct electrochemistry and electroanalysis of hemoglobin adsorbed in self-assembled films of gold nanoshellsEn: Talanta. 2007. vol. 72. no. 3. p. 1134-1140.

WOOD K. C; ZACHARIA N. S; SCHMIDT D. J; WRIGHTMAN S. N; ANDAYA B. J. AND HAMMOND P. T.. Electroactive controlled release thin films.En: Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2008. vol. 105. no. 7. p. 2280-2285.

YOO P. J; ZACHARIA N. S; DOH J; NAM K. T; BELCHER A. M. AND HAMMOND P. T. Controlling Surface Mobility in Interdiffusing Polyelectrolyte Multilayers. En: ACSNANO. Marzo, 2008. vol. 2. no. 3. p. 561-571.

YUN, S. AND OYAMA, S.T..Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review.En: Journal of Membrane Science. 2011. vol. 375. no. 1-2. p. 28-45.