

*CENTRO: FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA
o
ESCUELA TECNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACION. SANTANDER*

**TITULO: MEMBRANAS MIXTAS BASADAS EN
BIOPOLÍMEROS PARA SEPARACIÓN DE CO₂ Y CH₄**

**(BIOPOLYMER-BASED MATRIX MIXED MEMBRANES
FOR CO₂ AND CH₄ SEPARATION)**

TRABAJO FIN DE MÁSTER (TFM)

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERIA QUIMICA
POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA Y LA UNIVERSIDAD DEL
PAÍS VASCO/EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA**

Alumno: Jorge Moranchel Pérez

Fecha: 14 de Octubre de 2022

Firma


Firmado digitalmente por
MORANCHEL PEREZ JORGE -
Fecha: 2022.10.14 13:25:21 +02'00'

Director: Clara Casado Coterillo

Curso Académico: 2022/2023

AGRADECIMIENTOS

Lo primero de todo quiero agradecer a mi familia por haberme permitido quedarme en Cantabria para estudiar este máster.

También me gustaría agradecer a mi compañera y futura doctora Andrea Torre por las tantas horas de laboratorio en las que he podido aprender mucho de ella, a parte de brindarme su ayuda cuando lo necesitaba. Seguro que vas a ser una gran científica.

Por supuesto agradecer a la directora de este TFM la doctora Clara Casado, por su dedicación, su esfuerzo y, sobre todo, por su paciencia... además de esas charlas tan culturalmente enriquecedoras.

Finalmente, a mis compañeros y profesores, quienes tan bien me acogieron desde el primer día y de quienes me llevaré un grato recuerdo allá donde vaya... además de esas enseñanzas sobre nuevas tecnologías que no conocía, pero sin duda que intentaré en un futuro aplicar.

A todos muchas gracias por este año

Jorge.

1. ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.2. EL BIOGÁS: RECURSO ENERGÉTICO DE LA ECONOMÍA CIRCULAR	1
1.3. TECNOLOGÍAS PARA LA PURIFICACIÓN DE BIOGÁS.....	3
1.3.1. Absorción	3
1.3.2. Adsorción	4
1.3.3. Destilación criogénica	4
1.3.4. Separación mediante tecnología de membranas.....	4
1.4. TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS PARA SEPARACIÓN DE GASES	6
1.4.1. Membranas poliméricas.....	7
1.4.2. Membranas basadas en biopolímeros	8
1.4.3. Membranas de matiz mixta (MMMs).....	11
1.4.4. Materiales de relleno orgánicos e inorgánicos.	12
2. OBJETIVOS	17
3. MÉTODO EXPERIMENTAL	18
3.1. MATERIALES	18
3.2. SÍNTESIS DE MEMBRANAS.....	18
3.2.1. Preparación de membranas biopoliméricas	18
3.2.2. Fabricación de membranas mixtas (MMMs).	19
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS	20
3.3.1. Separación de mezclas gaseosas de CO ₂ y CH ₄	20
3.3.2. Capacidad de retención de agua “Water Uptake” (WU)	21
3.3.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)	22
3.3.4. Espectroscopía Infrarrojos de Transformada de Fourier (ATR-FTIR).....	22
4. RESULTADOS	24
4.1. MEMBRANAS BIOPOLIMÉRICAS	24
4.2. MEMBRANAS MIXTAS.....	29
4.3. EVALUACIÓN DEL TRANSPORTE DE GASES A TRAVÉS DE MMMS MEDIANTE UN MODELO DE MAXWELL	39
5. CONCLUSIONS AND FUTURE WORK	42
6. BIBLIOGRAFÍA	43
7. NOMENCLATURA	48
8. ANEXOS	49

1. INTRODUCCIÓN

1.1. PROBLEMÁTICA

Desde las últimas 7 décadas se han visto incrementadas ciertas actividades industriales debido al incremento de la población mundial, que traen consigo una mayor utilización energética, así como un aumento de emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera, siendo el dióxido de carbono el gas mayoritario e incrementándose su concentración atmosférica desde las 340 hasta las 418 ppm en el periodo comprendido entre 1980 hasta la actualidad (Global Monitoring Laboratory 2022). Debido al incremento de la concentración de CO₂, Biesbroek et al. (2022) indican en el sexto informe del IPPC que la temperatura superficial terrestre ha aumentado 1°C en ese periodo y, si no se toman medidas de mitigación, se prevé que esa temperatura superficial aumente como mínimo hasta los 3°C para el año 2050.

En Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (COP26) celebrada en Glasgow en noviembre de 2021 se propusieron medidas de intensificación sobre los acuerdos dados en la COP21 celebrada en París en 2015. Las propuestas más destacables de la COP26 fueron el limitar el aumento de la temperatura global en 1,5°C en lugar de 2°C, así como reducir las emisiones a la atmósfera a la mitad en el caso del CO₂ a lo largo de esta década y del 30% en el caso del metano (United Nations 2021). Es por ello que, para cumplir con las medidas de intensificación propuestas en la COP26, se debe instaurar con mayor rapidez el modelo de economía circular propuesto en la COP21, que consiste en la revaloración de aquellos productos que, de forma tradicional, no se les otorgaba valor alguno para obtener provecho de ellos, con la finalidad de no utilizar materias primas de origen no renovable, como el petróleo (United Nations 2019).

1.2. EL BIOGÁS: RECURSO ENERGÉTICO DE LA ECONOMÍA CIRCULAR

En cuanto a aplicaciones potenciales de la economía circular se encuentra el uso del biogás como combustible. Esta aplicación es necesaria en la actualidad debido al incremento de las necesidades energéticas globales y a la disminución de recursos, tanto naturales como por cuestiones sociopolíticas. En la Figura 1 se incluye la tendencia de consumo de energía y las proporciones de los recursos utilizados en la obtención de esa energía (World Energy Consumption Statistics | Enerdata. 2021).

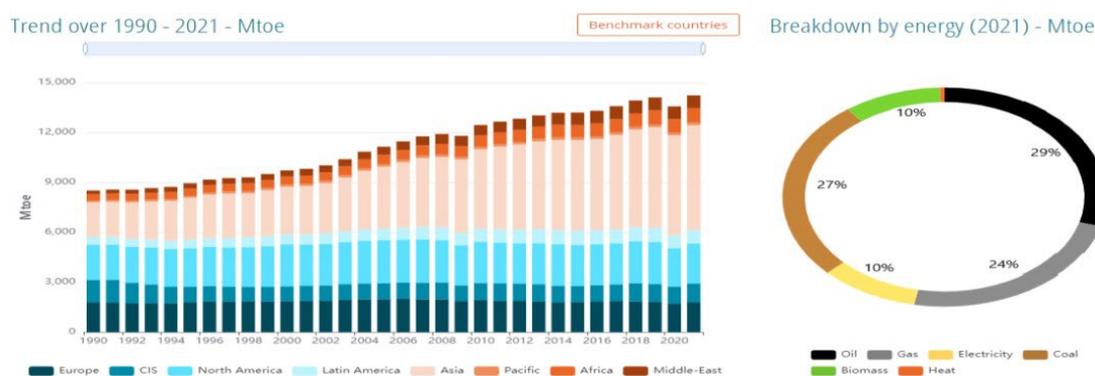


Figura 1. Necesidades energéticas mundiales y fuentes de obtención.

Atelge et al. (2021) comenta que el biogás es un compuesto que actualmente es utilizado como combustible y que se genera de forma natural a partir de la descomposición anaerobia (en ausencia de oxígeno) de la materia orgánica por parte de ciertos microorganismos, siendo su composición más habitual, según su origen, la mostrada en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición del biogás según su origen (%). (Chen et al. 2015)

Componente	Desecho Agrícola	Vertedero	Desecho Industrial
CH ₄	50-80	50-80	50-70
CO ₂	30-50	20-50	30-50
H ₂ S	0,70	0,10	0,80
H ₂	0-2	0-5	0-2
N ₂	0-1	0-3	0-1
O ₂	0-1	0-1	0-1
CO	0-1	0-1	0-1
NH ₃	Trazas	Trazas	Trazas
Siloxanos	Trazas	Trazas	Trazas
H ₂ O	Saturación	Saturación	Saturación

Como se aprecia, no existe una gran diferencia en la composición en base al origen de la formación de este biogás, resumiéndose su composición mayoritaria en CH₄ y CO₂.

En cuanto a la utilización del biogás, este no siempre puede utilizarse con la composición inicial que presenta, dado que muchos compuestos pueden dañar los equipos en los que van a ser utilizados, siendo por ejemplo altamente recomendable la eliminación de CO₂, cuando el biogás destinado se utiliza como combustible para automóviles, e incluso obligatorio cuando el biogás es destinado como gas natural. (Chen et al. 2015)

Por otro lado, esta separación de gases debe realizarse para aumentar la capacidad calorífica del combustible que se emplea para la generación energética, porque, en función de la pureza en metano del gas obtenido, el combustible tendrá una determinada capacidad calorífica, tal y como se plantea en la Figura 2.

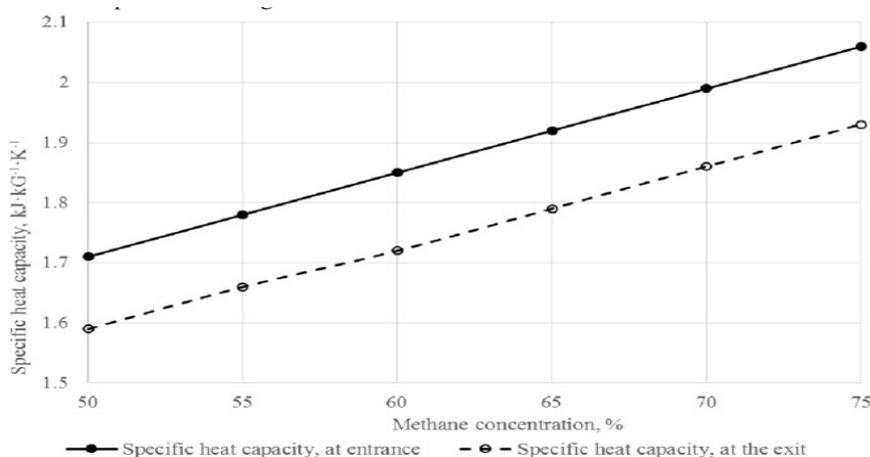


Figura 2. Calor específico del biogás según la concentración de metano (Vardanjan et al. 2015).

Como se observa en la Figura 2, a mayor concentración de metano en el biogás se obtiene una mayor capacidad calorífica, siendo el valor de esta propiedad física para el metano puro (>99%) de 2200 kJ/kg·K.

Ellacuriaga et al. (2021) describen la separación, captura y uso (CCUS, por sus siglas en inglés) de los gases que componen el biogás para la obtención de energía como un método útil en la industria de aplicación del modelo de economía circular. Estas son descritas a continuación.

1.3. TECNOLOGÍAS PARA LA PURIFICACIÓN DE BIOGÁS

1.3.1. Absorción

Los procesos de absorción pueden ser de naturaleza física o química, basándose los primeros en la disolución del gas en otro fluido, como el agua en el “High Pressure Water Swing” (HPWS), o en la absorción de estos gases mediante otros compuestos, como las aminas, en el caso de la absorción química.

El fundamento de la absorción física es la disolución del dióxido de carbono en agua, separándose de esta forma del metano que es insoluble en este líquido. Para ello, el CO₂ y el CH₄ son comprimidos a 10 bares de presión e introducidos a una columna, donde el agua atrapa el CO₂, mientras que el metano sale por la parte superior de la columna. Posteriormente se puede obtener el CO₂ mediante el secado de la corriente y la despresurización de esta hasta presión atmosférica.

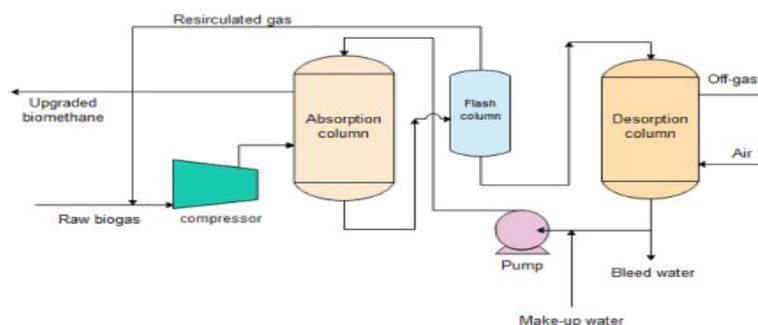


Figura 3. Proceso de purificación de biogás mediante HPWS (Aghel et al. 2022).

En el caso de la absorción química, se utiliza por lo general dietanolamina (DEA), monoetanolamina (MEA), o metildietanolamina (MDEA) como agente absorbente del CO₂. Este proceso consta de una fase de absorción, que se produce en una columna, y en una fase de regeneración del agente absorbente.

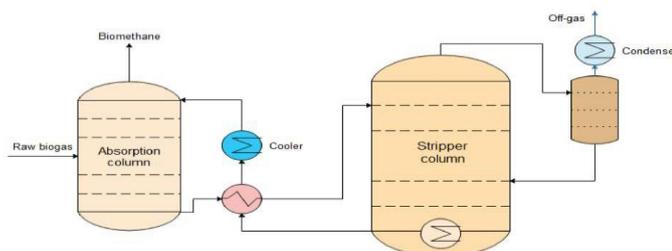


Figura 4. Proceso de absorción química para la purificación de biogás (Aghel et al. 2022).

1.3.2. Adsorción

El fundamento de la adsorción de gases, entre los que destaca el proceso PSA, se basa en las interacciones intermoleculares entre los gases a ser tratados y el material que constituye la superficie del agente adsorbente (carbón activo, zeolitas, etc.), siendo estas interacciones dependientes de ciertas variables, como la temperatura, la presión parcial del gas, el tamaño de poro de las partículas de adsorbente, e incluso si el material se constituye por una o varias capas activas de adsorción.

El proceso consiste en la compresión de gas ya que, a mayor presión, más cantidad se adsorbe. Una vez el lecho está saturado se produce la regeneración de adsorbente descendiendo la presión, liberándose de esta forma el gas atrapado por las partículas.

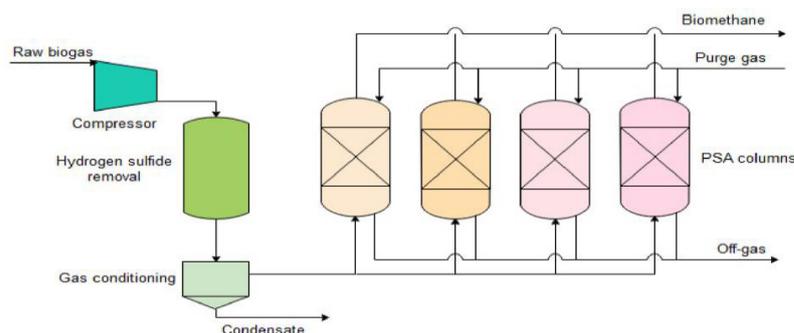


Figura 5. Proceso de purificación de biogás mediante proceso PSA (Aghel et al. 2022).

1.3.3. Destilación criogénica

Este proceso es utilizado generalmente para corrientes con concentraciones de CO_2 mayores al 50%, y consiste en la compresión y enfriamiento del gas a tratar (80 bar y -170°C) de tal forma que se produzca el licuado del CO_2 , con lo que la sencillez de separación es mayor.

El mismo se caracteriza por su alto precio debido a su demanda energética y la cantidad de instrumental.

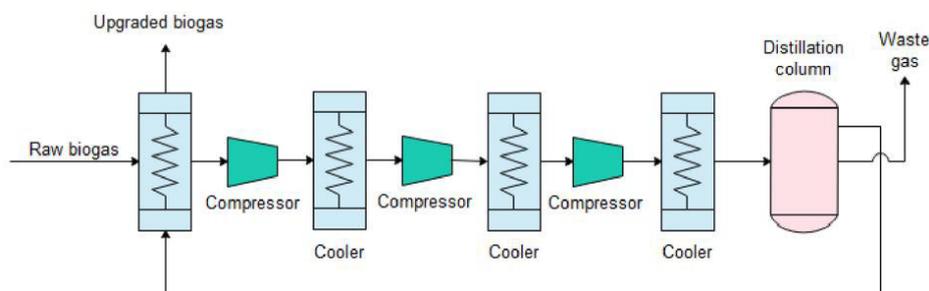


Figura 6. Proceso de purificación de biogás por procesos criogénicos (Aghel et al. 2022).

1.3.4. Separación mediante tecnología de membranas.

La separación por membranas de mezclas gaseosas se basa en el paso del gas a través de una membrana semipermeable debido a la acción de una fuerza impulsora, que se

corresponde con la diferencia de presión parcial del gas a ambos lados de la membrana. La cantidad de gas que atraviese el flujo también dependerá de los coeficientes de solubilidad y difusión del gas en el material.

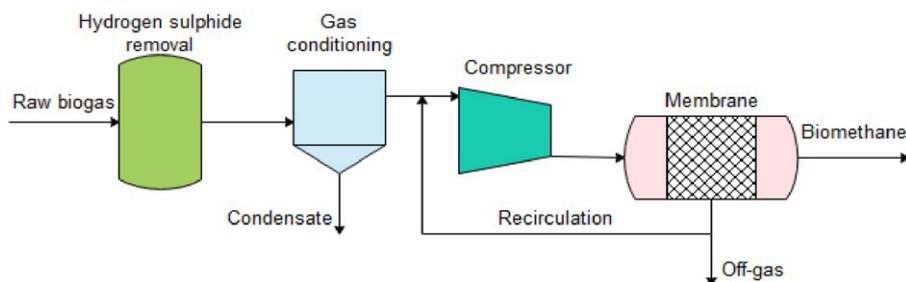


Figura 7. Esquema de purificación de biogás mediante tecnología de membranas (Aghel et al. 2022).

La aplicación industrial de estas tecnologías CCU depende principalmente del cumplimiento de tres requisitos fundamentales: (1) que la tecnología aplicada sea la más eficiente posible, (2) la más económica posible y (3) la más medioambientalmente sostenible posible. Para comparar estas tecnologías, (Mondal et al. 2012), (Chen et al. 2015) y (Florio et al. 2019) realizaron estudios cuyos resultados se resumen en la Tabla 2, en función de las variables anteriormente mencionadas.

En cuanto a los costes de inversión y operación descritos en la tabla comparativa, el primer valor corresponde a una planta con capacidad de 500 m³/h de biometano, mientras que el segundo valor corresponde a una planta con capacidad de 100 m³/h de biometano. Por lo que se puede afirmar que, cuanto mayor es la planta que produce biometano, menores son los costes por unidad de volumen de este, tanto en inversión como en operación.

De este estudio se puede concretar que la tecnología de separación más acorde a cumplir los tres requisitos mencionados es la tecnología de membranas, puesto que no utiliza componentes químicos para su funcionamiento, sus costes de inversión y operación para una capacidad alta son más económicos respecto a las otras tecnologías y, finalmente, el uso energético también es menor. Además de esto, se ha concretado como la tecnología más sostenible medioambientalmente.

Tabla 2. Estudio comparativo entre las distintas tecnologías para obtener biometano.

Parámetro	Absorción Física	Absorción Química	Adsorción	Membranas
Pureza de CH ₄ en biometano (%vol)	95,0 – 99,0	> 99,0	95,0 - 99,0	95,0 - 99,0
Recuperación CH ₄ (%)	98,0	99,96	98,0	80-99,5
Presión (bar)	4 - 8	0	4 - 7	4 - 7
Electricidad (kWh/m ³ biomet)	0,46	0,27	0,46	0,25-0,43

Demanda de temperatura	-	Alta 120-160°C	-	-
Consumibles	Agente secante	Solución de aminas	Carbón activo	-
Flexibilidad de operación	Moderada	Moderada	Moderada	Alta (CO ₂ > 20%)
Requerimiento de control	Alta	Alta	Alta	Baja
Nº plantas de referencia	Alta	Media	Alta	Baja
Costes Inversión (€/m ³ /h biomet)	3500 - 10100	3500 - 9500	3700 - 10400	3500 - 7600
Costes Operación (Ct/ m ³ /h biomet)	9,1 - 14,0	11,2 - 14,4	9,2 - 12,8	6,5 - 15,8
Huella de carbono (kg CO ₂ -eq/m ³ gas)	1,11	1,27	1,11	1,09

A raíz de este análisis, el presente trabajo se centra en la utilización de la tecnología de membranas para separación de gases.

1.4. TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS PARA SEPARACIÓN DE GASES

Las membranas utilizadas en separación de gases son cerámicas y poliméricas. Las membranas cerámicas son las más empleadas en procesos de combustión gracias a su resistencia térmica. Pueden ser porosas o densas (no porosas). Las membranas densas cerámicas están hechas de una pared metálica delgada, mientras que las membranas cerámicas porosas pueden prepararse de muchos materiales tales como zeolitas, materiales carbonosos porosos, sílice, óxidos de titanio y aluminio. Sin embargo, las membranas cerámicas tienen la gran desventaja de los elevados costes de producción comparadas con las membranas poliméricas, que son más baratas y mucho más fáciles de fabricar.

Por este motivo, las membranas más utilizadas a escala industrial para la separación de gases se constituyen en base a polímeros derivados del petróleo, como las polisulfonas y las poliimidadas, existiendo también membranas desarrolladas a partir de fuentes renovables, como las membranas de acetato de celulosa (CA). Algunas de las membranas comerciales utilizadas para la separación de mezclas de gases que contienen CO₂ y CH₄ se ordenan en la Tabla 3 (Iulianelli and Drioli 2020).

Tabla 3. Algunas membranas comerciales utilizadas en separación de biogás.

Material membrana o nombre comercial	Compañía
Poliimida	Medal (Air Liquid)
Acetato Celulosa	W.R.Grace
Acetato Celulosa	Separex (UOP)
Acetato Celulosa	Cynara (Natco)
Polímeros Perfluorados	ABB/MTR
Sepuran®Green	EVONIK Industries AG

1.4.1. Membranas poliméricas

La separación de gases con membranas poliméricas es un proceso dirigido por la diferencia de presiones parciales, donde una sustancia gaseosa en la corriente de alimentación atraviesa la membrana polimérica mediante el mecanismo de disolución - difusión, cuyo esquema es mostrado en la Figura 8. Este consiste en la adsorción del gas en la cara de la alimentación de la membrana, seguida de la difusión de este a través de la matriz polimérica de la membrana para, finalmente, una vez han llegado a la cara del permeado producirse la desorción del gas (Russo et al. 2021).

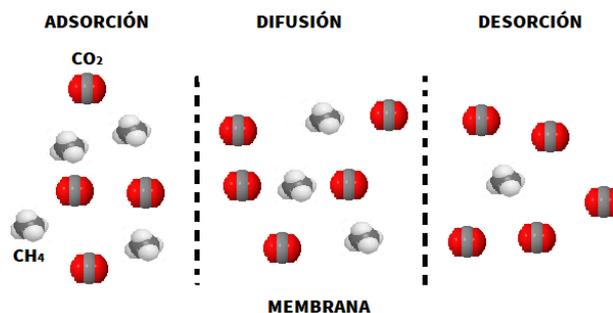


Figura 8. Modelo de disolución-difusión en separación de gases.

De este modelo de disolución-difusión surgen los dos principales parámetros que caracterizan el funcionamiento de la membrana. El primero es la permeabilidad del gas, que consiste en el flujo de gas que atraviesa una membrana con unas características determinadas, mientras que el segundo es la selectividad, que se define como la proporción de un gas que atraviesa la membrana respecto a otro.

En la Tabla 4 se definen valores de permeabilidad y selectividad típicos para algunas membranas según su material de constitución.

Tabla 4. Permeabilidad y selectividad de algunas membranas poliméricas (Chen et al. 2015).

Material membrana	P_{CO_2} (Barrer)	P_{CH_4} (Barrer)	$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
Acetato de celulosa	6,3	0,21	30,0
Policarbonato	4,23	0,13	32,5
Polidimetilsiloxano	2700	800	3,38
Poliimida	10,7	0,25	42,8
Polisulfonas	5,6	0,25	22,4

El comienzo de los avances en el desarrollo de membranas permeables y selectivas en base a los materiales que componen la misma comenzó en 1991 con Robeson. Este científico propuso una relación gráfica entre la permeabilidad y la selectividad de las membranas poliméricas, según un ajuste de tipo $P_x = k \cdot S_{xy}^n$. De su actividad experimental y la relación entre la permeabilidad y la selectividad de sus membranas experimentales Robeson dedujo las membranas formadas a partir de polímeros cristalinos ofrecían valores de selectividad altos, pero de flujo bajos. Sin embargo, en las membranas formadas a partir de polímeros amorfos ocurría lo contrario (Chen et al. 2015). Además, estableció un límite superior a partir de los resultados obtenidos, de tal forma que el objetivo para una membrana comercial ideal sería traspasar ese límite. Debido a esta idea,

la comunidad científica empezó a desarrollar membranas diversas, ya fuesen de naturaleza inorgánica o poliméricas. Más tarde se estableció la hibridación de las membranas poliméricas mediante cargas de material de relleno, denominándose estas membranas de matriz mixta (MMMs), que serán explicadas en apartados posteriores. En base a los nuevos resultados obtenidos a partir de las membranas novedosas, se estableció las posteriores redefiniciones de este límite superior. Él mismo redefinió el límite en 2008 para incluir los desarrollos en materiales de membrana y nuevos datos en la separación de otras mezclas de gases, como CO_2/CH_4 . Este límite ha sido revisado por otros autores, proponiéndose un nuevo límite específico para la recuperación y purificación de biogás en 2019 por (Comesaña-Gándara et al. 2019), tal y como se muestra en la Figura 9. En esta figura, la línea negra se corresponde con el límite superior de Robeson (1991), la azul con el de Robeson (2008) y la línea de puntos, el límite propuesto en 2019, ya que este incorpora los desarrollos en nuevos polímeros altamente permeables que no aplican en este trabajo.

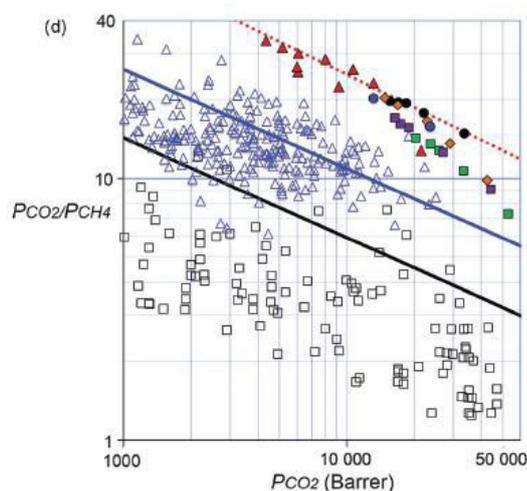


Figura 9. Diagrama de Robeson para la mezcla CO_2/CH_4 (Comesaña-Gándara et al. 2019).

1.4.2. Membranas basadas en biopolímeros

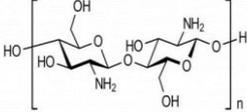
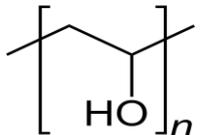
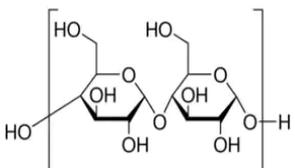
Debido a los problemas medioambientales descritos en la introducción, la comunidad científica está haciendo un esfuerzo en estudiar la síntesis y fabricación de membranas a partir de biopolímeros. Estos son polímeros naturales que surgen de fuentes renovables, animales o vegetales, así como de reacciones que ocurren en la naturaleza, como son las fermentaciones llevadas a cabo por microorganismos (Galiano et al. 2018).

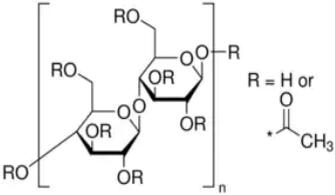
El objetivo del uso de estos materiales en la fabricación de membranas es, por un lado, comenzar con una transición hacia la independencia del uso de materiales obtenidos a partir del petróleo y, por otro lado, utilizar materiales que, en principio, son más susceptibles a ser biodegradados, por lo que la huella de carbono neta producida es cero. Algunos de los polímeros más comunes en la comunidad científica para la síntesis de membranas son el acetato de celulosa, el quitosano, el ácido polivinílico, el ácido poliláctico, el almidón o los polihidroxialcanoatos, entre otros (Russo et al. 2021). A

continuación, se reflejan, en la Tabla 5, algunas propiedades de los materiales mencionados.

En cuanto a los beneficios encontrados del uso de membranas basadas en biopolímeros se pueden encontrar su beneficio medioambiental mediante la aplicación de los principios de la economía circular, ya que su simplicidad en el procesado es similar a las de las membranas basadas en polímeros procedentes de fuentes fósiles. Sin embargo, los polímeros naturales pueden dar lugar a situaciones como que un mismo material presenta diferentes grados de cristalinidad que dan lugar a distintos valores de flujo y selectividad. Además, Las membranas basadas en biopolímeros la hidrofiliidad de los mismos, es decir, la afinidad del material por el agua de la corriente de alimentación es un factor determinante (Russo et al. 2021). Los autores indican que existen biopolímeros que son susceptibles a ser degradados mediante hidrólisis, como es el ácido poliláctico (PLA) y otros que sufren un descenso de sus propiedades mecánicas por esa afinidad hacia la humedad, como es el almidón. Por el lado contrario, existen biopolímeros, como el quitosano, que al estar en contacto con humedad pierde su estructura cristalina, convirtiéndose en un material de tipo amorfo, con lo que se aumenta la permeabilidad del CO₂, pero disminuye la resistencia mecánica (Santos et al. 2016)

Tabla 5. Propiedades de biopolímeros utilizados en la síntesis de membranas.

Material	Propiedades	Estructura química	Ref.
Quitosano (CS)	Módulo de Young: 1100 MPa Resistencia Tracción: 65,1 MPa Elongación Rotura: 8% Densidad: 0,942 g/mL		(Jain et al. 2017; Elhussieny et al. 2020)
Ácido polivinílico (PVA)	Módulo de Young: 120 MPa Resistencia Tracción: 25,6 MPa Elongación Rotura: 105,47% Densidad: 1,19 g/mL		(Jain et al. 2017)
Almidón (S)	Módulo de Young: 116,41 MPa Resistencia Tracción: 4,48 MPa Elongación Rotura: 35,41% Densidad: 1,5 g/mL		(Domene-López et al. 2019)

<p>Acetato de celulosa (CA)</p>	<p>Módulo de Young: 192,7 MPa Resistencia Tracción: 16,2 MPa Elongación Rotura: 35% Densidad: 1,3 g/mL</p>		<p>(Kim et al. 2018)</p>
---------------------------------	--	--	--------------------------

En este trabajo se han sintetizado membranas utilizando los biopolímeros: quitosano (CS), el ácido polivinílico (PVA), el almidón (S) y el acetato de celulosa (CA). Estos materiales son brevemente explicados a continuación.

El quitosano es un material que tiene origen en la valorización de los exoesqueletos de los crustáceos, ya que estos poseen quitina en su estructura, que es su precursor. El quitosano es producido mediante reacciones de deacetilación de la quitina, factor del que dependerá la calidad de quitosano (Antonino et al. 2017). Este polímero se caracteriza por ser un biopolímero biodegradable. El mismo suele hibridarse al utilizarlo en ciertas aplicaciones pues posee limitaciones en cuanto a sus propiedades fisicoquímicas (Elhussieny et al. 2020).

El segundo biopolímero es el PVA, que es un material polimérico hidrofílico capaz de formar termoplásticos completamente biodegradables, caracterizándose por su solubilidad en agua y su capacidad para formar geles. El mismo se obtiene a partir de la reacción de hidrólisis del acetato de polivinilo y es ampliamente utilizado en diversas industrias, como la biomédica por su alta biocompatibilidad, así como en la industria de la producción como material de refuerzo por sus excelentes propiedades mecánicas y térmicas (Jain et al. 2017; Williams et al. 2019).

Por otro lado, el almidón es un biopolímero formado por amilosa y amilopectina, encontrándose de forma natural en alimentos como las patatas, el arroz, el maíz o el trigo. Este material se considera biodegradable y sus propiedades térmicas y mecánicas dependen de las proporciones del producto utilizado como materia prima (Domene-López et al. 2019).

Por último, el acetato de celulosa es un polímero que se sintetiza a partir de la reacción de la celulosa y el ácido acético, resultando un material principalmente semicristalino. Debido a que este polímero tiene como base la celulosa, se puede decir que es el polímero más abundante (Elhussieny et al. 2020). Este material es el primer biopolímero en ser utilizado en la de síntesis de membranas poliméricas comerciales para la purificación de biogás (Chen et al. 2015).

Para mitigar el efecto de estos inconvenientes, se sintetizan MMMs con membranas basadas en biopolímeros. De este modo se pretende obtener mejores prestaciones de la membrana, así como obtener membranas más robustas que proporcionen posibilidades inferiores de fallo. Ello pretende que las propiedades mecánicas de las membranas

basadas en biopolímeros no sean tan limitantes respecto a las membranas poliméricas tradicionales.

1.4.3. Membranas de matriz mixta (MMMs)

Las membranas de matriz mixta son aquellas constituidas por uno o varios polímeros orgánicos como matriz polimérica en combinación con pequeñas cargas de partículas generalmente de carácter inorgánico, aunque también pueden ser de naturaleza orgánica, dispersas homogéneamente en la matriz para otorgar propiedades sinérgicas al material de membrana resultante. Estas partículas son denominadas como fase dispersa. En la siguiente Tabla 6 se presentan ciertos materiales de relleno (Goh et al. 2011; Rezakazemi et al. 2014).

Tabla 6. Algunos materiales de relleno utilizados en la síntesis de MMMs.

Tipo	Ventajas	Inconvenientes
Zeolitas	Estructura cristalina con canales de dimensiones moleculares. Distintos tamaños de cristal que permiten tamizado molecular. Alta compatibilidad con polímeros amorfos. Alta estabilidad térmica y facilidad de procesabilidad.	Su aplicación en polímeros cristalinos genera bajas selectividades debido a la falta de adhesión con el polímero.
Sílices	A cargas altas se genera volumen libre que permite la mejora de la permeabilidad (aumento de región amorfa). Con partículas mesoporosas de sílice sí se incrementa la selectividad por la mejora de las interacciones entre material y polímero.	Las membranas con sílice no rebasan el límite superior de Robeson. Los puentes de hidrógeno en las partículas mesoporosas reducen la permeabilidad.
Óxidos metálicos	Incremento de la permeabilidad por la creación de microhuecos. Afinidad entre ciertos óxidos y gases de interés. No se detectan fallos a concentraciones de carga bajas	No ofrece mejora de la selectividad.
Silicatos y Titanosil Laminares	Área superficial muy alta. Posibilidad de intercambio iónico. Alta capacidad de dispersión. Gran aumento de la selectividad. Bajo coste y medioambientalmente sostenible.	Es un material hidrófobo. Las interacciones con polímeros no polares no son favorables. La permeabilidad suele disminuir en detrimento de la selectividad.
Grafeno y derivados	Formación de canales que permiten una alta permeabilidad frente a un compuesto.	Dificultad a ser afín al material amorfo (membranas discontinuas y con fallos).

Tipo	Ventajas	Inconvenientes
	Separación de gases de tamaño similar.	No aporta mejora de selectividad.
MOFs	Áreas superficiales grandes y poros bien definidos y distribuidos. Alta estabilidad química y térmica. Permeabilidad aumenta con la subida de la concentración.	No es un material que aporte selectividades altas. Material hidrófobo. Dificultad en la síntesis.
ZIFs	Alta estabilidad térmica y resistencia a la humedad. Permeabilidades más altas cuanto mayor es la carga.	La selectividad no se incrementa en demasía. Probabilidades de formación de aglomeraciones.

Las partículas de materiales de relleno porosos mejoran las propiedades de transporte de la membrana mediante el aumento de la selectividad y/o el flujo hacia un gas concreto debido al tamizado molecular. Este fenómeno consiste en la acción barrera de los materiales de relleno por la modificación del tamaño de poro, de tal forma que para el caso del biogás que se compone mayoritariamente de CO_2 y CH_4 , siendo los radios moleculares de ambos 0,33 nm y 0,38 nm, respectivamente, la MMM priorizará el paso del CO_2 a través de la membrana, tal y como se presenta en la siguiente Figura 10 (Basu et al. 2010).

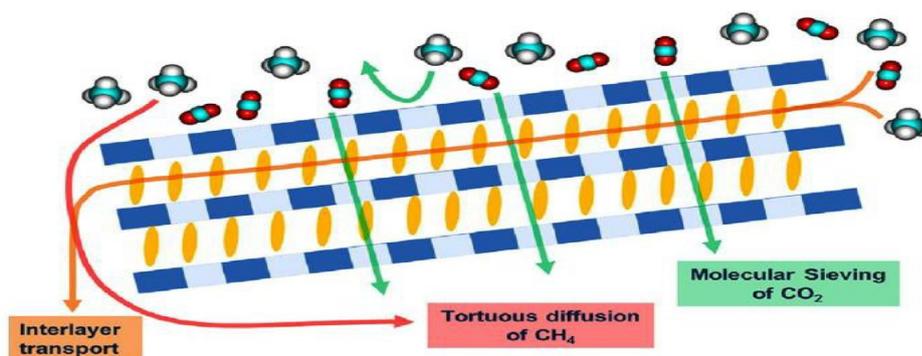


Figura 10. Tamizado molecular en membranas de matriz mixta (Rezakazemi et al. 2014).

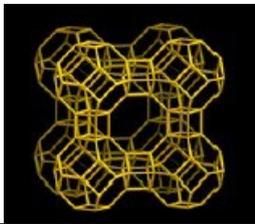
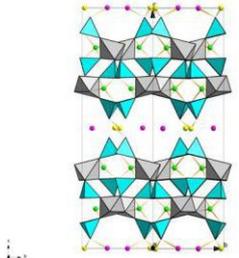
Además de la mejora de las prestaciones que tienen sobre las membranas poliméricas iniciales, se puede concretar que las membranas de matriz mixta (MMMs) se caracterizan por su sencilla procesabilidad, la alta estabilidad mecánica y su bajo coste. Sin embargo, el mayor reto que se encuentra actualmente es el desarrollo de MMMs en las que el material de relleno presente una buena adhesión y afinidad con la matriz polimérica de la membrana, sin producir aglomeraciones que reducirían la heterogeneidad de las membranas y la aparición de defectos (Rico-Martínez et al. 2022).

1.4.4. Materiales de relleno orgánicos e inorgánicos.

En la fabricación de MMMs, los materiales inorgánicos de relleno más habituales son las zeolitas y materiales laminares. Para la separación de mezclas de CO_2/CH_4 se ha comprobado el potencial de los materiales inorgánicos de carácter alcalino, con Na^+ en su estructura (García et al. 2014).

En cuanto a los materiales de relleno, se utilizaron como compuestos inorgánicos la zeolita 4A y el AM-4, cuyas propiedades físico-químicas más relevantes, por su afinidad por el CO₂ en medios húmedos, se recogen en la Tabla 7. La zeolita 4A es un material aluminosilicato que posee estructura tridimensional formada en base a poliedros de (SiO₄)₄ y (AlO₄)₄. Esta zeolita en concreto se caracteriza por tener un tamaño de poro de 4Å y tener cationes sodio (Na⁺) encerrados en las celdas que forman su estructura, siendo uno de los materiales de relleno más utilizados en la fabricación de MMMs para separación de CO₂ (Vinoba et al. 2017). Como se observa en la Figura 11 (izquierda), la zeolita 4A tiene una estructura cúbica, estableciéndose por tanto una cristalinidad clara por esa estructura bien definida (Ashmawy et al. 2012).

Tabla 7. Propiedades y estructura química de la Zeolita 4A y del titanosilicato laminar AM-4 utilizados en este trabajo.

Material	Propiedades	Estructura	Referencia
Zeolita 4A	Tamaño de cristal: 500 nm Tamaño de poro: 0,41 nm Densidad: 1,42 g/cm ³		(Casado-Coterillo et al. 2018)
AM-4	Tamaño de cristal: 50 nm Densidad: 2,74 g/cm ³		(Pérez-Carvajal et al. 2012)

Por su parte, el AM-4 es un compuesto inorgánico constituido a capas a partir de tetraedros de SiO₄ y octaedros de TiO₆, siendo su fórmula molecular Na₃(Na,H)TiO₂O₂(Si₂O₆)₂·2H₂O. El AM-4 contiene iones Na⁺ y moléculas de agua entre las nanoláminas que forman su estructura, como puede verse en la Figura 11 (derecha). Estas láminas se deslaminan parcialmente en medio ácido aumentando la superficie específica y la capacidad de adsorción de CO₂ por cinco respecto el material de partida (Casado et al. 2011).

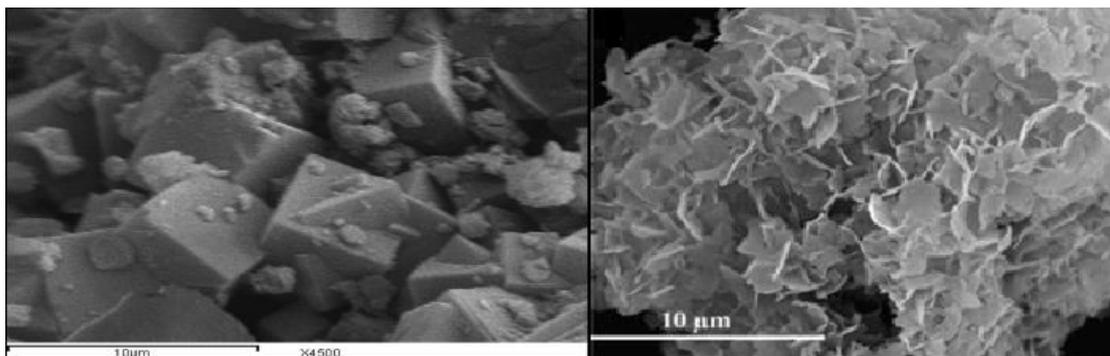


Figura 11. SEM de la zeolita 4A (izquierda, (Ashmawy et al. 2012)) y del titanosilicato AM-4 (derecha, (Pérez-Carvajal et al. 2012)).

La estructura de estos materiales utilizados como material de relleno inorgánicos ha sido ampliamente estudiada en trabajos previos y en este trabajo se seleccionan como rellenos inorgánicos de referencia para tener en cuenta distintas morfologías de partículas (Casado-Coterillo et al. 2018).

En este trabajo, además de dos materiales de estas características, con carácter hidrófilo que permita obtener una buena adhesión con las mezclas biopoliméricas, se han estudiado también son los polímeros orgánicos porosos (POPs), que se corresponden con materiales de naturaleza orgánica aromática con áreas superficiales muy altas, que favorecen mucho la capacidad de adsorción de CO_2 (Xiang and Cao 2013).

Finalmente se utilizaron materiales de relleno constituidos por polímeros orgánicos porosos (POPs). En la Figura 12 se observan las estructuras químicas de las moléculas aromáticas empleadas para la constitución de los polímeros orgánicos porosos.

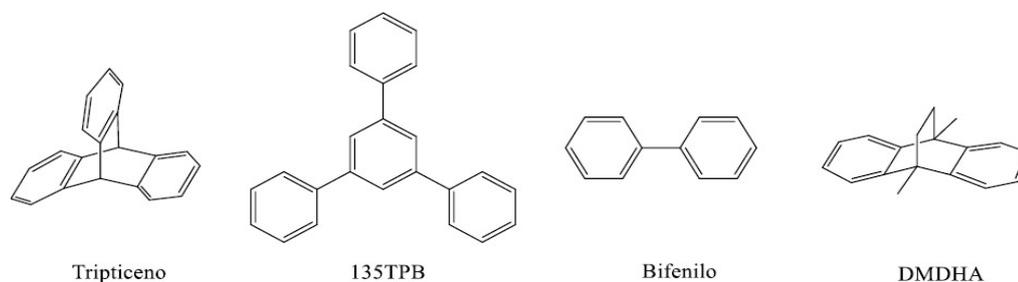


Figura 12. Moléculas aromáticas bi y trifuncionales constituyentes de los POPs.

Estos POPs han sido sintetizados en la Universidad de Valladolid mediante reacciones de sustitución electrófila de moléculas aromáticas trifuncionales (triptíceno y 1,3,5-trifenilbenceno (135-TPB)), solas o bien copolimerizadas con moléculas aromáticas difuncionales (bifenilo y 9,10-dihidro-9,10-dimetil-9,10-etanoantraceno (DMDHA)), con dimetoximetano (DMM), utilizándose cloruro de hierro (III) (FeCl_3) como ácido de Lewis, a una temperatura de reacción de 60°C durante 72 h, a partir de las moléculas aromáticas representadas cuya estructura química se representa en la Figura 12.

En la Tabla 8, se encuentra el resumen de la cantidad empleada de cada compuesto, habiéndose denominado a cada polímero como POP-1, POP-3, POP-4 y POP-6.

Tabla 8. Composición de los componentes en relación molar que constituyen los POPs.

POP	Triptíceno	135-TPB	DMDHA	Bifenilo	DMM	FeCl ₃
POP-1	1	-	-	-	3	3
POP-3	1	-	2/3	-	4,33	4,33
POP-4	1	-	-	2/3	4,33	4,33
POP-6	-	1	-	-	3	3

Además, (Gómez-Rubio 2021) realizó labores de caracterización de estos POPs. En primer lugar, graficó las isotermas de adsorción utilizando nitrógeno como adsorbato a la temperatura de -196°C a una presión relativa de 0.98. Algunas de estas isotermas se reflejan en la Figura A.1. del Anexo en el apartado 8, habiendo sido medidas con un analizador volumétrico Micromeritics, ASAP 2020. Los parámetros calculados a raíz de estas isotermas se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Propiedades texturales de los POPs.

POP	Densidad (g/cm ³)	S _{BET} (m ² /g)	V _{TOTAL} (cm ³ /g)	V _{MICRO} (cm ³ /g)	FFV (%)
POP-1	1,2624	1538	1,281	0,314	38
POP-3	1,2051	No disponible	No disponible	No disponible	No disponible
POP-4	1,1994	1318	0,727	0,368	47
POP-6	1,2014	1638	0,964	0,450	54

Del análisis de las isotermas de adsorción se establece que el material con mayor área superficial es el POP-6, con lo que es un material que puede proporcionar una labor importante a la hora de adsorber los gases a separar. Por otro lado, aquel que mayor volumen libre presenta, calculado como el FFV, también corresponde con el POP-6, estableciéndose como aquel que, en un principio, mayor permeabilidad puede aportar. Por último, en cuanto a la microporosidad, definiendo esta como la relación entre el volumen de microporos y el volumen total, los que mayores valores alcanzan son el POP-4 (50,62%), el POP-6 (46,68%) y, por último, el POP-1 (24,51%).

En este caso se puede suponer que el material que mayor actividad como tamiz molecular es el POP-4. Rodríguez-García (2021) obtuvo imágenes de la superficie de los polímeros orgánicos porosos (POPs) mediante microscopía electrónica de barrido con un filamento de emisión de campo (Hitachi S-8000, Japón). Estas se observan en la Figura 13.

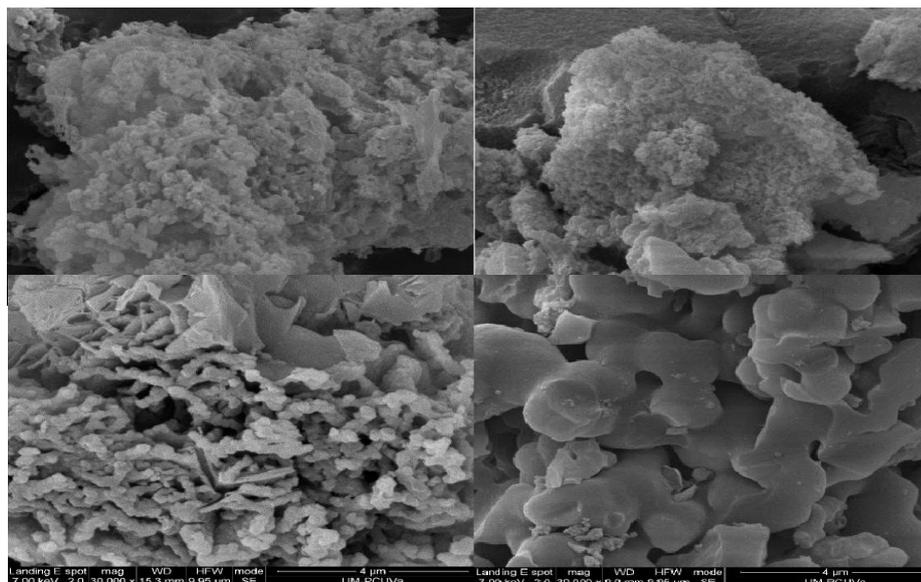


Figura 13. SEM de los distintos POPs. De izquierda a derecha y de arriba abajo: POP-1, POP-3, POP-4 y POP-6 (Rodríguez-García 2021).

En la Figura 13 se observa cómo estos materiales son en general partículas esféricas. La diferencia consiste en el tamaño de estas partículas, siendo menores para el POP-1 y POP-3, y mayores en el caso del POP-4 y en el POP-6. Además, se comprueba que las partículas más pequeñas tienden a formar aglomerados entre ellas en comparación con las partículas más grandes. En este caso, (Rodríguez-García 2021) predice la irregularidad en la distribución de los nódulos para el POP-6, correspondiéndose con los nódulos de mayor tamaño. Además, el autor indica que, al no tener una estructura definida, se pueden considerar a estos materiales como amorfos.

Al tener una naturaleza orgánica y elevada porosidad se espera que estos POPs favorezcan la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica de la membrana, incrementando las propiedades de transporte y separación de gases dado que la MMM será lo más homogénea posible, al reducir la posibilidad de la formación de aglomeraciones y huecos entre las partículas y el polímero.

De manera similar, los POPs pueden mejorar las propiedades mecánicas y térmicas del polímero, dado que, por ejemplo, la temperatura de degradación de estos polímeros orgánicos porosos puede llegar a ser superior a 450°C (Rico-Martínez et al. 2022).

2. OBJETIVOS

Los objetivos establecidos en este trabajo son:

- Síntesis de membranas poliméricas cuya matriz se compone de biopolímeros y membranas de matriz mixta donde la fase dispersa consiste en nanopartículas inorgánicas o de polímeros orgánicos porosos con capacidad de adsorción de CO₂.
- Caracterización dinámica de las membranas sintetizadas en cuanto a sus prestaciones en la separación de mezclas gaseosas de CO₂ y CH₄ en relación con el tipo y la cantidad de material de relleno utilizada.
- Caracterización físico-química de las membranas mediante adsorción de agua, TGA y ATR-FTIR.
- Análisis del comportamiento de las membranas mixtas utilizando modelos basados en las ecuaciones de Maxwell.
- Comparación con otras desarrolladas por la comunidad científica, así como por membranas comerciales mediante el diagrama de Robeson.

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES

El quitosano utilizado posee número CAS 9012-76-4, con un grado acetilénico del 75%, un peso molecular en el rango 310.000 a > 375.000. Comprado a Sigma Aldrich (España).

El PVA utilizado posee número CAS 9002-89-5, hidrolizado al 99% y con un peso molecular en el rango 85.000-124.000. Comprado a Sigma Aldrich (España).

El almidón utilizado se corresponde con el número CAS 9005-84-9. Comprado a Sigma Aldrich (España).

El acetato de celulosa utilizado se identifica con el número CAS 9004-35-7, independientemente de si se corresponde con el producto con masa molecular de 30,000 o 50,000 g/mol. Comprado a Sigma Aldrich (España).

Las partículas de polímeros orgánicos porosos, POPs (POP-1, POP-3, POP-4 y POP-6) han sido suministrados por el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC) y la Universidad de Valladolid.

La Zeolita 4A es un tamiz molecular comprado a Sigma Aldrich (España), con número CAS 770955-01-0.

El titanosilicato laminar AM-4 utilizado fue sintetizado en trabajos previos (Torre-Celeizabal et al. 2022a).

3.2. SÍNTESIS DE MEMBRANAS

3.2.1. Preparación de membranas biopoliméricas

Disolución de quitosano. La obtención de la disolución polimérica de quitosano se consigue mezclando el 1% en peso de polímero base respecto a la masa total de la disolución que se pretende fabricar, agregando un 4% en masa de ácido acético glacial y el resto, hasta el 100%, de agua destilada. Una vez preparada la mezcla, se agita con ayuda de un agitador electromagnético durante 24 h a temperatura ambiente, debiéndose observar la completa homogeneización de la mezcla al cabo de ese tiempo. Una vez obtenida la disolución de la mezcla se puede filtrar la misma para eliminar el contenido de impurezas. Finalmente se almacena la disolución obtenida en un recipiente adecuado a temperatura ambiente.

Disolución de PVA. Para obtener la disolución polimérica de ácido polivinílico (PVA) se procede al mezclado de un 4% en masa del polímero y del 96% restante en masa de agua. Para que la mezcla se pueda disolver de manera correcta, se calienta la misma hasta una temperatura aproximada de 85°C, apoyándose de reflujo y de agitación, manteniendo las mismas durante 24 horas. Pasado este periodo, se enfría la disolución a temperatura ambiente y se almacena en un recipiente que posteriormente será refrigerado para evitar su degradación.

Disolución de almidón. Para la obtención de 100 g de disolución de almidón, se disuelven 4 g de almidón en 96 g de agua a una temperatura de 85°C con presencia de agitación. Este proceso se lleva a cabo en un agitador electromagnético con sensor de temperatura (termopar). El proceso finalizará cuando el almidón disuelto presente la viscosidad adecuada para poder ser mezclado con otros polímeros, en 15 min desde que alcanza la temperatura establecida. Al obtenerse la disolución de almidón, esta se almacena adecuadamente, teniendo en cuenta que si se desea volver a utilizar la misma se debe recalentar. (Saiful et al. 2020).

Disolución de acetato de celulosa. Finalmente, para fabricar 100 g de disolución de acetato de celulosa se disuelven 1,5 g de acetato de celulosa en 98,5 g de acetona, a temperatura ambiente y en presencia de agitación, por lo que el proceso se realiza en un agitador magnético. El recipiente donde se realiza la mezcla debe estar cerrado correctamente para evitar la evaporación del disolvente, ya que la acetona es muy volátil. Una vez se comprueba que el acetato de celulosa se ha disuelto correctamente, en 24 h, se almacena en un recipiente cerrado.

Para sintetizar la membrana pura se procede al mezclado de las disoluciones poliméricas, con la consideración de que el volumen de cada disolución dependerá de la proporción deseada de cada polímero en la matriz. En este caso, la membrana constituida posee proporciones equimolares entre el polímero base (quitosano) y los polímeros de refuerzo (PVA y acetato de celulosa), y el doble de proporción de quitosano al usarse almidón. Para ello se agrega la cantidad correspondiente de cada disolución polimérica para su obtención, siendo el volumen total 10 mL para una estimación de espesor de membrana nominal de 100 μm . Además, se debe tener en cuenta que la mezcla de polímeros se realiza a temperatura ambiente en el caso que los componentes sean CS, PVA y CA, mientras que para la síntesis de membranas de CS:S se debe mezclar el polímero aplicando temperatura, pues la disolución de almidón a temperatura ambiente se solidifica.

Para finalizar con la síntesis de la membrana, se vierte el contenido de la mezcla en una placa Petri, de 5 cm de diámetro, secándose posteriormente a temperatura ambiente bajo actuación de una campana extractora para eliminar el disolvente, estimándose el tiempo de secado en 2 o 3 días.

Una vez evaporado el disolvente de la mezcla polimérica, se obtiene la membrana sólida. Para las membranas cuyo polímero base es el quitosano, se sumerge la misma en una disolución de hidróxido de sodio 1 M. La introducción de esta base fuerte consigue la activación de la membrana, consistiendo esta etapa en la obtención una membrana en forma OH^- mediante el cambio de carga de los grupos funcionales que porta el quitosano en su estructura química. Por otro lado, las membranas basadas en acetato de celulosa, no se sumergen en NaOH porque la membrana se vuelve frágil. Ello puede ser debido al proceso de deacetilación que se lleva a cabo al sumergirla en la base.

3.2.2. Fabricación de membranas mixtas (MMMs).

Para la síntesis de las membranas mixtas, se busca un 5% y un 10% en masa de carga de material de relleno respecto al peso total de polímero. Se calcula en 0,16 g. Una vez obtenida la cantidad correspondiente de material de relleno se introduce el mismo en viales junto con un par de mililitros de agua, para el caso en que la membrana se constituya de la mezcla equimolar de CS:PVA, de la mezcla de proporción 2:1 de CS:S,

o de acetona si la membrana se sintetiza a partir de la mezcla equimolar de CS:CA o de CA puro. La finalidad de juntar el material de relleno en el fluido es ayudar a la dispersión de este. Finalmente, se agrega la mezcla polimérica a la dispersión del material de relleno y se mezcla durante 24 horas mediante la utilización de un agitador magnético.

Al igual que las membranas biopoliméricas, las mezclas que conforman las MMMs se vierten en una placa Petri de 5 cm de diámetro, secándose posteriormente bajo acción de campana extractora y procediendo posteriormente a la activación de estas en caso de que sea necesario.

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS

3.3.1. Separación de mezclas gaseosas de CO₂ y CH₄.

Se procede a medir la capacidad de separación de estos gases de las membranas de matriz mixta sintetizadas anteriormente, teniendo en cuenta que estas membranas tienen un área efectiva de intercambio de 15,55 cm².

En el esquema de la Figura 14 se observa la planta experimental utilizada.

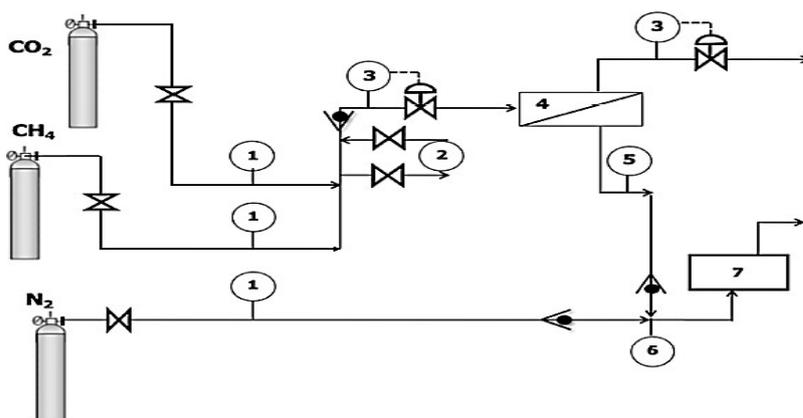


Figura 14. Instalación para separación de gases mediante tecnología de membranas.

Esta planta experimental consta de los siguientes elementos:

- 1. Controlador de flujo másico.
- 2. Borbotador para proveer humedad.
- 3. Indicador de presión de la alimentación y el retenido.
- 4. Módulo de membrana.
- 5. Indicador de presión del permeado.
- 6. Medidor de flujo de permeado.
- 7. Analizador de gases.

Para la medición de la separación de estos gases a través de la membrana, se coloca la misma en el módulo de acero inoxidable que posee una cavidad junto con un disco miroporoso de acero 316L con tamaño de poro de 20 μm. Este módulo recibe las corrientes de alimentación, así como constituye las corrientes de retenido y permeado.

Una vez colocada la membrana en el módulo, se encienden los controladores de la planta. Posteriormente, se ajustan los caudales de cada gas, estableciéndose ambos en 25 mL/min para obtener una mezcla de 50:50% en volumen en la alimentación. Se establece la presión de alimentación en 5 bar.

Estabilizadas las presiones del retenido, permeado y alimentación, en un tiempo de 1 hora, se toman muestras en el permeado en intervalos de 15 min hasta alcanzar el estado estacionario, midiéndose el caudal de permeado y el porcentaje de cada gas en la corriente a través de un analizador de gases BIOGA5000 (Geotech, EEUU).

Para calcular la permeabilidad del gas, que se define como el flujo normalizado de estos a través de la membrana, se utiliza la Ec. (1). Esta permeabilidad es medida en GPU (1 GPU = $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$).

$$P_{CO_2} \text{ (GPU)} = 10^6 \frac{Q_p \cdot y_{A,p}}{p_{feed} \left(\frac{Q_{feed,A}}{Q_{feed,Tot}} - \left(\frac{p_{perm}}{14,7} \right) \cdot y_{A,p} \right) \cdot 15,55 \cdot 60 \cdot 76} \quad (1)$$

Para convertir las unidades de permeabilidad de GPU a barrer, se utiliza la Ec. (2). La medición de la permeabilidad en barrer es característica de cada membrana.

$$P \text{ (barrer)} = P \text{ (GPU)} \cdot 10^4 \cdot \text{espesor (cm)} \quad (2)$$

Para medir el espesor de las membranas se utiliza un micrómetro digital “Mitutoyo (IP 65)” que posee una precisión de 0,001 mm. Para una medición más precisa se toman valores en 3 o 4 puntos distintos de la membrana.

Por otro lado, la selectividad de la membrana es definida como la relación entre el valor de permeabilidad del CO₂ y la permeabilidad del CH₄ a través de la membrana. Ec. (3).

$$S = \frac{\text{Perm}_{CO_2}}{\text{Perm}_{CH_4}} \quad (3)$$

Finalmente, se define el factor de separación de una mezcla de gases como la relación entre la composición de la corriente de permeado que conforman estos gases, Ec. (4).

$$SF = \frac{y_{PCO_2}}{y_{PCH_4}} \quad (4)$$

3.3.2. Capacidad de retención de agua “Water Uptake” (WU).

El Water Uptake o “swelling” consiste en la capacidad de retención de agua de la membrana, considerándose esta propiedad como medida de hidrofiliicidad de la membrana, así como de su robustez mecánica. Para medir la membrana en condiciones húmedas, peso húmedo, se procede a la medida de esta tras la activación y obtención de la membrana, eliminando el exceso de agua mediante el paso de un papel absorbente por la superficie de esta. Por el contrario, para obtener valor del peso seco de la membrana este es medido en una balanza una vez ha finalizado la experimentación de separación de gases, pues la membrana con el paso de la corriente gaseosa pierde humedad, estableciéndose el peso seco constante.

La capacidad de absorción de agua se calcula mediante la Ec. (5), siempre y cuando la membrana a medir no contenga PVA en su composición (García-Cruz et al. 2016).

$$WU (\%) = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \cdot 100 \quad (5)$$

Debido a la alta hidrofiliidad del PVA, se aplica un factor de corrección en la ecuación, siendo este factor de corrección la densidad del agua (1 kg/L) y la densidad del PVA (1.3 kg/L), estableciéndose entonces la Ec. (6). (Marcos-Madrado et al. 2018).

$$WU (\%) = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{\frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{1.0} + \frac{W_{\text{dry}}}{1.3}} \cdot 100 \quad (6)$$

3.3.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La finalidad del análisis termogravimétrico es observar la estabilidad térmica de los materiales que constituyen la membrana.

Para realizar la parte experimental se ha utilizado una termobalanza TGA-DTA Shimadzu (Japón), estableciéndose una atmósfera de nitrógeno mediante un flujo de este gas de 50 mL/min, entre un rango de temperaturas de 25°C a 400°C y una temperatura de calentamiento de 20°C/min. En cuanto a la muestra, se introdujo una masa entre 1 y 5 mg.

Además, esta técnica permite conocer de forma indirecta la cantidad de agua estructural de una determinada muestra. Para ello se contabiliza la masa, m_1 , a una temperatura de 120°C y la masa, m_2 , correspondiente a una temperatura tomada al alcanzarse el mínimo entre los dos picos del espectro diferencial. El cálculo se realiza mediante la Ec. (7) (Franck-Lacaze et al. 2009) y los valores numéricos están recogidos en la Tabla A.1. del Anexo en el apartado 8.

$$WC (\%) = 100 - \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right) \quad (7)$$

3.3.4. Espectroscopía Infrarrojos de Transformada de Fourier (ATR-FTIR)

La espectroscopía por infrarrojos de transformada de Fourier tiene como finalidad la realización del análisis de la superficie del material en base a la consecución de la absorbancia en función de una longitud de onda que es característica de los grupos funcionales que componen la estructura química de los distintos materiales.

Para ello, se utilizó un Espectrómetro PIKE technologies GladiATR-Perkin Elmer Spectrum 65 ubicado en el Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria. En la medición láser se encontraba con una energía superior a los 700. En cuanto al rango de análisis, se estableció un intervalo de longitudes de onda de 4000-400 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y estableciéndose un valor de 8 escaneos para el análisis.

Por tanto, esta técnica aporta información sobre los materiales utilizados en la síntesis de las membranas, que se componen de mezclas de CS:PVA, CS:CA o CS:S (almidón) en comparación con membranas de CA puro y del material de relleno y la proporción

utilizada. Diversos autores recogieron datos de absorbancia en longitudes de onda puntuales, correspondientes a cada biomaterial utilizado. En la Tabla A.2. del Anexo en el apartado 8 se encuentra un listado con los números de onda correspondientes a los grupos funcionales presentes en cada una de las cadenas poliméricas.

4. RESULTADOS

En la siguiente Figura 15 se muestra una colección de las membranas sintetizadas a partir de la metodología explicada. En la primera fila se observan las membranas preparadas a partir de mezclas de biopolímeros, siendo transparentes todas las mezclas que contienen CS, y de color blanco la membrana de CA puro.

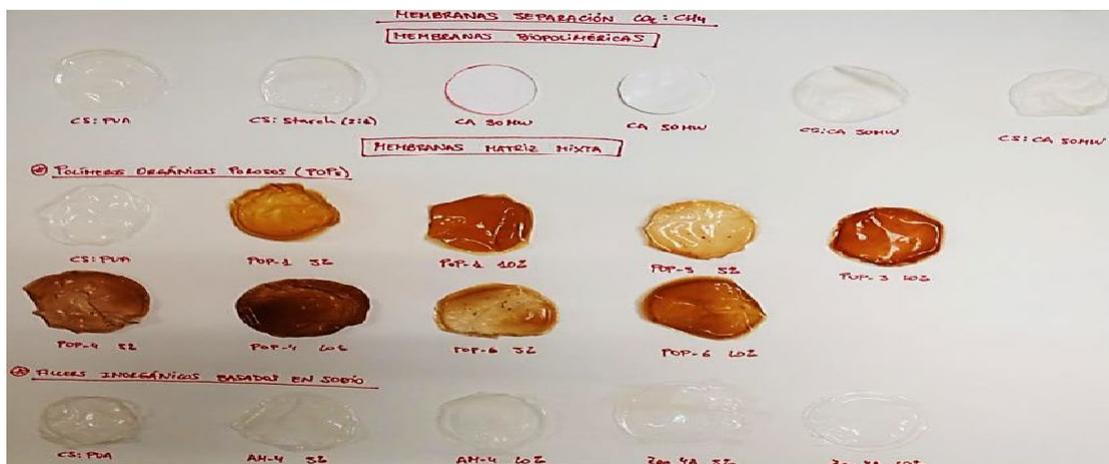


Figura 15. Colección de membranas biopoliméricas y MMMs sintetizadas.

A partir de la segunda fila, se muestran las membranas sintetizadas con distinta carga de POPs, incluyendo a la izquierda de nuevo una de CS:PVA al 0% para observar cómo al aumentar la carga de material de relleno, la tonalidad marrón de la membrana se intensifica, si bien de forma aparentemente homogénea sobre toda la superficie de las MMMs.

A partir de este punto, se comienza con el análisis de resultados obtenidos, comenzando por las membranas biopoliméricas.

4.1. MEMBRANAS BIOPOLIMÉRICAS

La caracterización de las membranas poliméricas comienza con la medida experimental de la separación de mezclas de $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ al 50:50 (%v/v). Los resultados de flujo de permeación de CO_2 y de CH_4 calculados según la Ec. (1) se recogen en la Tabla A.3 del Anexo en el apartado 8. La Figura 16 representa la relación entre la permeabilidad de CO_2 y la selectividad CO_2/CH_4 de las membranas biopoliméricas puras frente según el diagrama de Robeson.

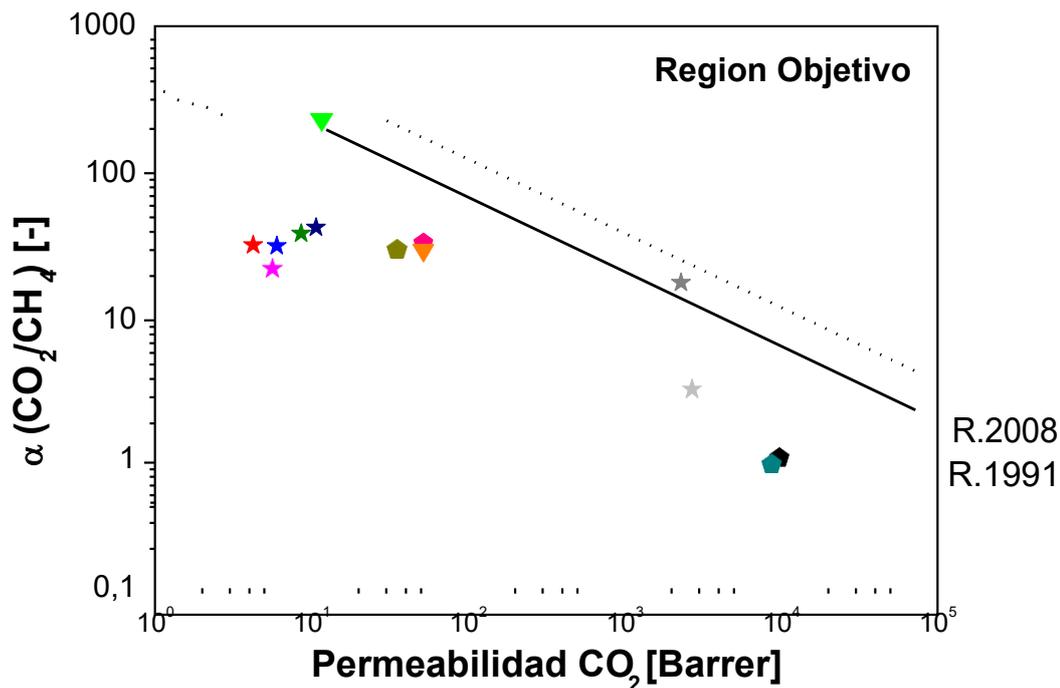


Figura 16. Selectividad CO_2/CH_4 y permeabilidad de CO_2 de membranas puras frente al límite superior de Robeson (1991,2008). ◆ CS:PVA; ◆ CS:S; ◆ CA 50MW; ◆ CS:CA (30MW); ★ CA (Chen et al. 2015); ▼ PLA (Iulianelli et al. 2022); ▼ PVA (Russo et al. 2021); ★ Matrimid (Rico-Martínez et al. 2022); ★ Poliimida (Chen et al. 2015); ★ Policarbonato (Chen et al. 2015); ★ PDMS (Chen et al. 2015); ★ Polisulfona (Chen et al. 2015); ★ PIM-1 (Russo et al.2021).

Analizando la Figura 16 se puede concretar que las membranas biopoliméricas puras sintetizadas en este trabajo fin de máster no superan los límites superiores propuestos por Robeson en los años 1991 y 2008, pero se acercan a los mismos. Las únicas membranas cuyos datos de permeabilidad y selectividad CO_2/CH_4 superan los límites de Robeson para esta mezcla de gases son una membrana biopolimérica formada a partir de ácido poliláctico, que según datos reportados en la bibliografía ofrece una selectividad de 231 y una permeabilidad CO_2 de 11,68 Barrer (Iulianelli et al. 2022). La otra membrana citada en la Figura 16 que alcanza estos límites es una membrana del polímero de microporosidad intrínseca PIM-1, fabricado a partir de compuestos derivados del petróleo, cuyo valor de selectividad es de 18 y de permeabilidad es 2300 Barrer (Russo et al. 2021).

En cuanto a nuestras membranas biopoliméricas preparadas en este trabajo, las que más se acercan a los límites del diagrama de Robeson en la Figura 16 son las membranas de mezclas biopoliméricas de CS:PVA y CS:S, con permeabilidades de CO_2 51,99 Barrer y 35,18 Barrer, y selectividades para la mezcla CO_2/CH_4 de 33,64 y 30, respectivamente.

Por otro lado, se observa como las membranas que tienen CA en su composición, son más permeables y menos selectivas, aportando unos valores de selectividad CO_2/CH_4 de 0,98 y una permeabilidad de CO_2 de 8715,6 Barrer para la membrana CS:CA. Para la membrana de CA pura preparada en el laboratorio se obtiene un valor de permeabilidad de 9740 Barrer y una selectividad de 1,08. Estos valores difieren de los valores de

permeabilidad y selectividad de membranas de acetato de celulosa de la bibliografía, mencionados en la anterior Tabla 4, debido a la distinta morfología de las membranas con respecto a las membranas densas preparadas en el laboratorio y al efecto de la humedad. Una membrana de acetato de celulosa medida en condiciones secas será más selectiva, mientras que la membrana medida en condiciones húmedas destacará por valores altos de permeabilidad (Russo et al. 2021).

Por último, si se comparan las membranas biopoliméricas con las membranas de polímeros convencionales de la Tabla 4 se observa incluso una mejora en la permeabilidad de las membranas biopoliméricas frente a las membranas convencionales. Russo et al. (2021) indican que cuando se utilizan membranas basadas en CS como material base de la matriz polimérica en condiciones húmedas, el polímero transita desde una estructura más cristalina hacia una más amorfa, aumentando por tanto la permeabilidad. Además, los grupos funcionales hidroxilo del CS permiten aumentar la afinidad del CO₂ ácido con este material de la membrana, facilitando el paso del gas a través de esta. Estos resultados pueden indicar un comienzo hacia una transición ecológica mediante esta aplicación de la economía circular.

Continuando con la caracterización de las membranas biopoliméricas puras, en la Figura 17 se reflejan los resultados obtenidos de la capacidad de retención de agua.

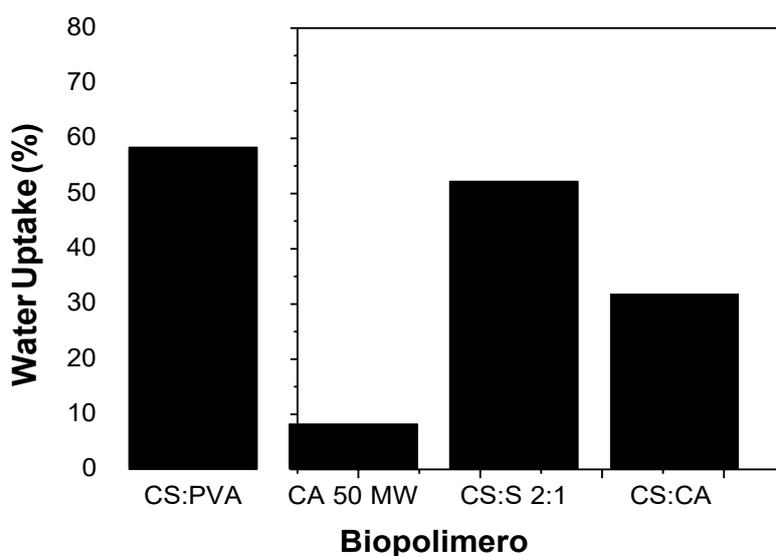


Figura 17. Capacidad de retención de agua de las membranas biopoliméricas puras.

Tal y como se observa en la Figura 17, se puede afirmar que la membrana que mayor capacidad de retención de agua presenta es aquella sintetizada a partir de la mezcla de CS:PVA. En esta membrana se ha obtenido un valor de WU del 58,43%, interpretándose este valor como alto debido al carácter hidrófilo del PVA debido a la afinidad de sus grupos hidroxilo (-OH) con las moléculas de agua. Además, el CS también posee estos grupos hidroxilo en su estructura química, así como grupos amino (-NH₂), siendo ambos afines a las moléculas de agua pues pueden formar enlaces de hidrógeno.

En el caso de la membrana compuesta por CS:S, se ha obtenido un valor de WU de 52,3%. El valor obtenido se explica en base a que el almidón es un polímero semicristalino e

hidrófilo, lo que implica en primer lugar que las moléculas de agua se acoplen entre las redes que forman la estructura parcialmente cristalina y, en segundo lugar, el almidón posee grupos hidroxilo (-OH) que se unen a las moléculas de agua.

Para la membrana de acetato de celulosa de 50MW, se ha obtenido un valor de capacidad de absorción de agua del 8,22%, que es un valor bajo pero coherente, dado que el acetato de celulosa es un material principalmente cristalino o semicristalino lo que dificulta que las moléculas de agua puedan penetrar en su estructura y acoplarse, tal y como si ocurre con el almidón. Además, este valor bajo concuerda con su estructura molecular, pues es un compuesto que posee grupos funcionales afines al agua, como los grupos hidroxilo, pero también posee grupos éster que no son afines.

Por último, la membrana formada por la mezcla de CS:CA, presenta una mayor capacidad de retención de agua que aquella formada únicamente por CA, estableciéndose un valor de 31,9% pero menor que aquellas que poseen en su composición PVA o almidón. Ello es debido a que, mediante la modificación de la membrana por la adición de acetato de celulosa, esta se vuelve más hidrófoba, dado que la capacidad de retención de agua, como se ha observado en la membrana de CA pura, es muy baja.

En cuanto a la estabilidad térmica de los materiales de las membranas biopoliméricas puras, se reflejan, en la Figura 18, las curvas derivadas de los resultados obtenidos. Los resultados numéricos derivados se recogen en la Tabla A.1. en el apartado 8.

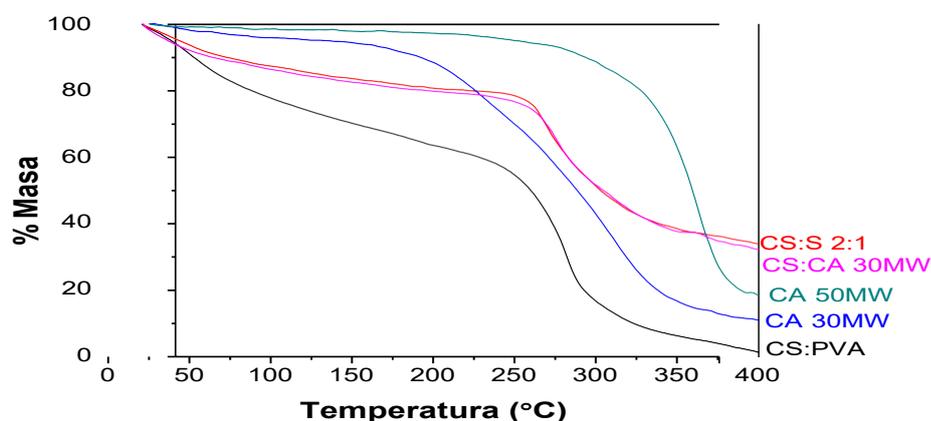


Figura 18. Análisis termogravimétrico de las membranas biopoliméricas puras.

Como se aprecia en la Figura 18, el análisis termogravimétrico permite obtener varias conclusiones sobre las características del polímero que forma la matriz de la membrana. En concreto, estas conclusiones hacen referencia a la estabilidad térmica de material, es decir, su degradación al aplicar temperatura, y a la hidrofiliicidad del material, es decir, la afinidad que posee el material por el agua.

En cuanto a la temperatura inicial de degradación del polímero, esta se contabiliza como aquella en la que la membrana pierde un 5% de masa sobre la del polímero una vez se ha evaporado el agua. En cuanto a los polímeros puros, esta temperatura inicial de degradación ronda los 180-190°C para aquellas sintetizadas con CS:S, CS:CA 30MW y CA 30MW, mientras que para la membrana de CA 50MW, la temperatura de degradación asciende hasta los 273°C. En cambio, para la membrana de CS:PVA la temperatura de

degradación es la más baja, estableciéndose en los 131°C. Estos resultados presentan coherencia ya que en el caso del acetato de celulosa, a mayor masa molecular, mayor temperatura de degradación soporta.

En cuanto al residuo, se observa como no necesariamente aquella con mayor temperatura de degradación es la que más residuo genera. Estableciéndose las membranas de CA:S y CS:CA como aquellas que presentan una mayor cantidad de residuo. Ello puede ser debido a que tanto el almidón como el acetato de celulosa son moléculas muy grandes y que pueden tener carácter semicristalino, existiendo zonas que soporten una mayor temperatura.

Además, tanto la forma de la curva del análisis de TGA así como la temperatura de degradación del CS:PVA concuerda con los valores observados anteriormente en el grupo de investigación (Marcos-Madrado et al. 2018).

Por otro lado, el análisis termogravimétrico proporciona resultados de forma indirecta sobre el contenido de agua de la membrana. Se obtienen resultados de la primera pérdida mayoritaria de masa a la temperatura de 119°C, correspondiente al exceso de agua superficial de la membrana. Comparando con los valores obtenidos de WU, se observa la membrana biopolimérica que más masa pierde es aquella formada por CS:PVA, que se corresponde con aquella que ha dado un mayor valor de WU. Correspondientemente, a la membrana de CS:PVA le siguen las membranas de CS:CA y CS:S. En este caso los valores están alternados, ya que la membrana CS:S presenta un mayor valor de WU que la membrana de CS:CA. Esta alteración puede ser debida a la presencia de humedad residual superficial en la membrana de CS:CA. Por último, se observa como la membrana de CA 50MW no presenta prácticamente variación másica a temperaturas cercanas a los 100°C, correspondiéndose de forma coherente con su muy baja capacidad de retención de agua.

Para finalizar con la caracterización de las membranas biopoliméricas puras, se obtuvieron los espectros correspondientes a los materiales que conforman la superficie de la membrana mediante la técnica ATR-FTIR. En la Figura 19 se reflejan los resultados obtenidos.

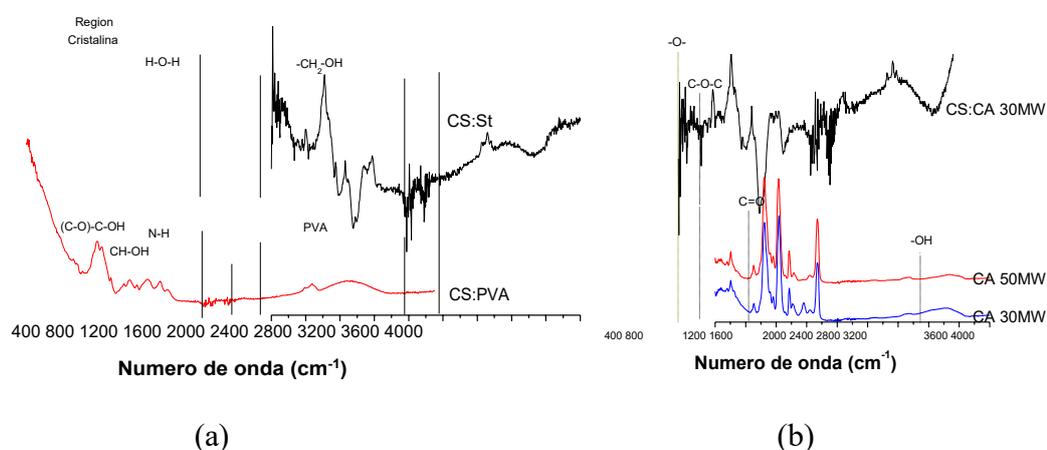


Figura 19. Espectros de ATR-FTIR correspondientes a las membranas biopoliméricas puras. (a) CS:PVA y CS:S; (b) CA y CS:CA.

En la Figura 19 se muestran los espectros de las distintas membranas sin material de relleno. Empezando el análisis con la membrana de CS:S, se observan distintos espectros característicos de este material, como aquellos derivados del grupo hidroxilo (-OH) a una longitud de onda de 3300 cm^{-1} , el grupo metilo (-CH₂) a 2933 cm^{-1} , e incluso se observa un pico bastante intenso en la región de los 1000 cm^{-1} , correspondiéndose este con la respuesta que se obtiene de la zona cristalina del material. Por otro lado, se aprecia la presencia de ruido ($2000\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$) debido a que la membrana porta humedad. Las longitudes de onda asociadas a los distintos espectros proporcionados por los materiales concuerdan con lo indicado en (Shivaraju et al. 2019; Ji et al. 2022)

En la membrana de CS:PVA, se observan los espectros de los grupos funcionales hidroxilo (-OH), del espectro del grupo metilo del PVA que se corresponde con una longitud de onda de 2906 cm^{-1} , y de los grupos amino y acetilo residual, resaltándose estos a una longitud de onda de 1557 y 1027 cm^{-1} , respectivamente (Ji et al. 2022).

Finalmente, respecto a las membranas de acetato de celulosa se reflejan de forma muy nítida los tres espectros característicos de este material, referidos a la longitud de onda correspondiente a 3478 cm^{-1} , grupo -OH, a 1730 cm^{-1} referido al grupo C=O, 1220 cm^{-1} que se ajusta al grupo funcional C-O-C y, por último, el espectro formado a la longitud de onda de 1030 cm^{-1} , perteneciente al grupo -O-. Si se comparan los espectros obtenidos del acetato de celulosa con la membrana formada por CS:CA, se observa como destacan ciertos espectros del acetato de celulosa en la membrana mixta, aunque con menor intensidad que las membranas de CA. Estos espectros corresponden a los grupos -O- y C-O-C. En cuanto al grupo C=O, este no se destaca en la membrana CS:CA, bien por el ruido generado de la humedad de la membrana, por ello los espectros no son nítidos, o bien porque la concentración de quitosano provoca la disminución de este espectro al no poseer en su estructura este grupo funcional. Esta explicación concuerda con lo indicado en los artículos de Song et al. (2012) y Nunes et al. (2020).

4.2. MEMBRANAS MIXTAS

Para comprobar la influencia de la carga y tipo de material de relleno sobre el comportamiento de las membranas biopoliméricas puras, se caracterizaron de igual manera las membranas de matriz mixta (MMMs) en la separación de la mezcla CO₂/CH₄ 50:50 (%v/v). Se muestran los resultados de permeabilidad de CO₂ y selectividad CO₂/CH₄ en el correspondiente diagrama de Robeson mostrado en la Figura 20.

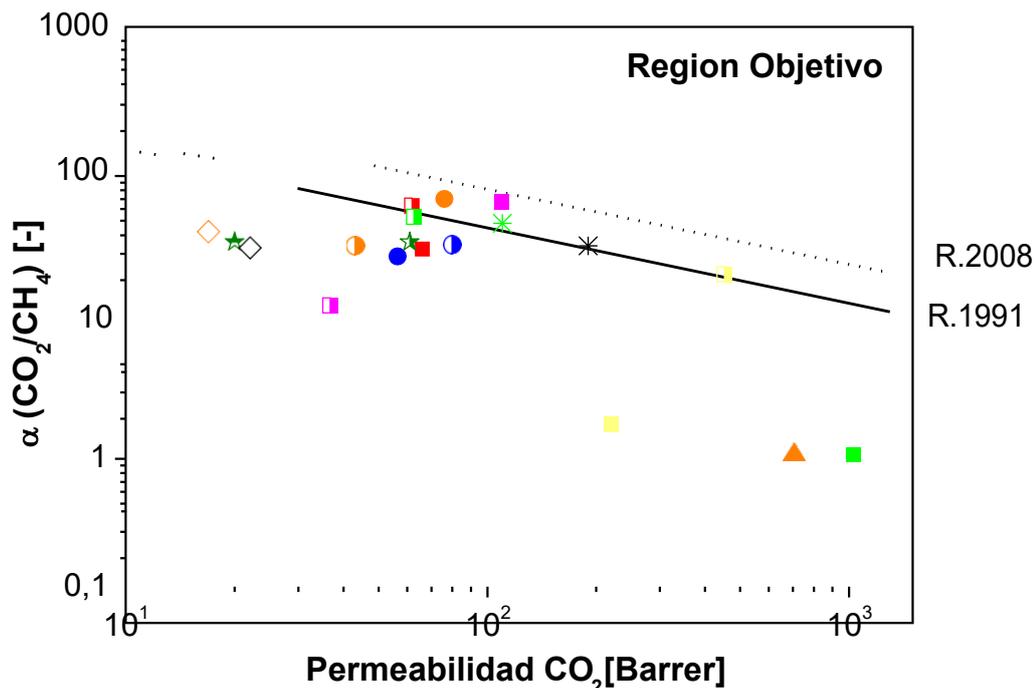


Figura 20. Selectividad CO_2/CH_4 y permeabilidad de CO_2 de MMMs y membranas comerciales frente al límite superior de Robeson (1991,2008). 5% POP-1/CS:CA; 5%wt POP-1/CS:PVA; 10% POP-1/CS:PVA; 5% POP-3/CS:PVA; 10% POP-3/CS:PVA; 5% POP-4/CS:PVA; 10% POP-4/CS:PVA; 5% POP-6/CS:PVA; 10% POP-6/CS:PVA; 5% AM-4/CS:PVA; 10% AM-4/CS:PVA; 5% Zeolite 4A/CS:PVA; 10% Zeolita 4A/CS:PVA; 15% PPN-1/Matrimid (Rico-Martínez et al. 2022); 30% PPN-1/Matrimid (Rico-Martínez et al. 2022); 15% POP-1/Matrimid (Gómez-Rubio 2021); 15% POP-4/Matrimid (Gómez-Rubio 2021); Sepuran® Green (Evonik, Alemania); Carborex® MS (DMT, Países Bajos); Medal™ (Air Liquide, EE.UU.).

Comenzamos el estudio con las MMMs basadas en los POPs como material de relleno. Se puede confirmar que las membranas MMMs ofrecen mayores prestaciones en cuanto permeabilidad y selectividad que la membrana de CS:PVA pura, observándose MMMs que traspasan los límites superiores propuestos tanto en 1991 como en 2008. Esta mejora general puede ser atribuida al efecto de tamizado molecular que otorga la porosidad de los distintos materiales de relleno a las MMMs. Según los resultados experimentales obtenidos, aquellas MMMs con POPs como material de relleno que mejores resultados ofrecen por aproximarse al límite superior propuesto en el año 2008 son aquellas constituidas por 10% POP-1/CS:PVA (permeabilidad de 62,06 Barrer y selectividad de 63), por 5% POP-3/CS:PVA (permeabilidad de 109,8 Barrer y selectividad de 66,59) y por 10% POP-4/CS:PVA (permeabilidad de 62,81 Barrer y selectividad 53).

Los resultados deben tener en cuenta la relación entre la carga de relleno utilizado y las propiedades de permeación. Algunas membranas incrementan su permeabilidad a menor carga de relleno, como son las membranas de POP-3/CS:PVA, estableciéndose la permeabilidad para la carga al 10% en 36,86 Barrer, mientras que para la carga al 5% se

encuentra en 109,8 Barrer. También ocurre con las membranas POP-1/CS:PVA, que establecen un valor de permeabilidad de 62,06 Barrer para una carga del 10% y de 66,15 barrer para la carga del 5%, así como para las membranas POP-4/CS:PVA, obteniéndose una permeabilidad de 62,81 Barrer si la carga es del 10% y de 1029 si se encuentra al 5%. De mismo modo, existen otras membranas que tienen valores de permeabilidad más elevados a mayor cantidad de material de relleno, como ocurre con las membranas POP-6/CS:PVA, que ofrecen unos valores de 453,8 Barrer a una concentración del 10% y de 219,8 Barrer para el 5%. Esto se puede asociar tanto a las distintas propiedades texturales de los POPs (Tabla 9) como a las propiedades de la mezcla biopolimérica como la capacidad de retención de agua, que ejerce un efecto de transporte facilitado (Borghain et al. 2021).

Por un lado, en base al análisis de caracterización de los POPs, se conoce que el material que mayor fracción de volumen libre tiene es el POP-6, que corresponde con la membrana más permeable. De hecho, se observa como en la membrana POP-6/CS:PVA al aumentar la carga de material de relleno tanto la permeabilidad como la selectividad de la membrana aumentan, estableciéndose los valores de permeabilidad en los mencionados anteriormente. En cuanto a la selectividad en la membrana 5% POP-6/CS:PVA esta es de 1,57, mientras que al aumentar la carga de POP-6 hasta 10% respecto de la mezcla polimérica de CS:PVA, el valor alcanza los 21,87.

Comparando estos resultados con las membranas de POP-1/Matrimid (permeabilidad de 17 Barrer y selectividad de 42) y POP-4/Matrimid (permeabilidad de 22 Barrer y selectividad de 33) con una carga de material de relleno al 15% en masa respecto del polímero (Gómez-Rubio 2021), observamos que las prestaciones de POP-1/CS:PVA y POP-4/CS:PVA superan las de base Matrimid cuando el material de relleno de estos POPs es del 10% en masa respecto del total de polímero. Tampoco las membranas POP-1/Matrimid y POP-4/Matrimid sobrepasan el límite de Robeson para la separación CO₂/CH₄, aunque mejoran las prestaciones de la membrana de Matrimid pura (permeabilidad de 8,6 barrer y selectividad de 39). Se observa como el POP-1 funciona mejor que POP-4 tanto para la membrana con base de Matrimid como para la membrana de CS:PVA, pues en ambos casos el POP-1 proporciona mayor selectividad hacia el CO₂ que el POP-4, siendo las permeabilidades similares. Ello supone que las membranas con POP-1 estén más cerca del límite superior propuesto en el Diagrama de Robeson. Finalmente, el hecho que la hibridación con POPs aumenten la permeabilidad es coherente, pues el Matrimid es un polímero cristalino, mientras que los POPs confieren ese carácter amorfo que es favorece la permeabilidad.

Por otro lado, se observa que el funcionamiento de las MMMs experimentales con algunas membranas comerciales es muy similar. Por ejemplo, en la Figura 20 la membrana comercial Sepuran®Green, de poliimida en configuración de fibras huecas presta una permeabilidad de 110 Barrer y una selectividad para la mezcla CO₂/CH₄ de 48, valores que la sitúan a la misma distancia del límite superior marcado en 2008 que las membranas mixtas 10% POP-1/CS:PVA y 10% POP-4/CS:PVA preparadas en este trabajo.

En cuanto a las MMMs con rellenos inorgánicos (AM-4 y Zeolita 4A) se observa en la Figura 20 un mejor comportamiento de la membrana Zeolita 4A/CS:PVA, destacando la membrana 5% Zeolita 4A/CS:PVA (permeabilidad de 76,13 Barrer y selectividad de 70) dado que supera el límite superior propuesto por Robeson (2008). En este caso se comprueba cómo al disminuir la carga de Zeolita 4A se favorece su funcionamiento,

obteniéndose los valores de permeabilidad y selectividad anteriormente mencionados para la membrana con carga al 5%, mientras que cuando este material de relleno se encuentra a una carga de 10% la membrana ofrece una permeabilidad de 43,27 Barrer y selectividad de 34. Este resultado puede ser atípico, produciéndose fallas en la membrana que posee mayor concentración de material de relleno, sobre todo por la formación de aglomeraciones de las partículas del material. En cuanto a la membrana AM-4/CS:PVA, se establece la mejora al aumentar la cantidad de relleno, observándose tanto el aumento de la selectividad como el de la permeabilidad. En cambio, en la membrana AM-4/CS:PVA tanto la permeabilidad como la selectividad aumentan al incrementarse la carga, siendo las permeabilidades para las membranas 5% AM-4/CS:PVA y 10% AM-4/CS:PVA de 56,56 y 80,04 Barrer, con valores de selectividad CO₂/CH₄ de 29 y 35, respectivamente.

Explicar la variabilidad de resultados ofrecidos por las membranas, incluso habiendo sido sintetizada mediante la misma metodología, se ha intentado explicar muchas veces atendiendo a los factores que afectan al comportamiento de las membranas (Scholes et al. 2012). Algunos de estos factores son: el tipo de disolvente utilizado, ya que la utilización del disolvente con una alta tensión superficial genera un alto impacto en la estructura del polímero al evaporarse; el proceso de evaporación y secado, pues el disolvente puede quedar retenido en los huecos del polímero o poros de la membrana disminuyendo la permeabilidad de esta; la temperatura de evaporación del disolvente; la susceptibilidad a la plastificación, generada fundamentalmente al trabajar a elevadas presiones de CO₂, entre otros.

Se observa una relación entre la capacidad de retención de agua con los resultados de separación de gases. Las membranas que mejor resultado de separación y mejora tuvieron respecto a la matriz polimérica son la POP-1/CS:PVA y POP-3/CS:PVA, que son las que mayor capacidad de retención de agua tienen. La relación directa entre la capacidad de retención de agua y la permeabilidad tiene coherencia dado que el CO₂ es soluble en agua, que tiene un efecto facilitador del transporte de gas a través de la membrana, como se ha mencionado anteriormente (Jahan et al. 2018). Esta relación se puede encontrar en la Tabla 10.

Como se observa en la Tabla 10, únicamente las membranas POP-6/CS:PVA y AM-4/CS:PVA aumentan su permeabilidad al disminuir la capacidad de retención de agua. Ello puede interpretarse como que ambas membranas no actúan ayudadas por el transporte facilitado de las moléculas de agua, sino que, debido al pequeño tamaño de poro de estos materiales de relleno, actúan mayormente como tamiz molecular.

Por otro lado, recapitulando sobre los fenómenos que pueden influir en las propiedades de transporte y separación de las membranas recopilados por (Scholes et al. 2012), uno de ellos es el exceso de humedad, ya que, si la membrana estuviese demasiado húmeda, las moléculas de agua podrían obstruir los microporos del relleno entorpeciendo el paso del gas, ocasionando una disminución de la permeabilidad. Esto es más relevante en materiales hidrófobos que en biopolímeros hidrófilos. Sin embargo, un exceso de humedad puede producir hinchamiento y pérdida de selectividad y resistencia mecánica. Es por ello por lo que se necesita controlar la capacidad de retención de agua dentro de unos valores razonables para que la membrana se encuentre en un estado húmedo óptimo sin llegar a saturarse de agua.

Tabla 10. Relación entre la composición, espesor, WU, permeabilidad de CO₂ y selectividad CO₂/CH₄ de las membranas preparadas en este trabajo.

Membrana	Composición	Espesor (μm)	WU (%)	P _{CO2} (Barrer)	S _{CO2:CH₄} (-)
CS:PVA	1:1 % CS:PVA	141	39,8	51,99	34
CS:S	2:1% CS:almidón	117	73,0	35,18	30
CA	Acetato de celulosa	167	8,22	9740	1,1
CS:CA	1:1,5 % CS:Ac.Celulosa	120	18,1	8716	0,98
5% POP-1/CS:PVA	5 % POP-1 en CS:PVA	147	47,9	66,15	32
10% POP-1/CS:PVA	10% POP-1 en CS:PVA	123	38,2	62,06	63
5% POP-3/CS:PVA	5% POP-3 en CS:PVA	97	37,2	109,8	67
10% POP-3/CS:PVA	10% POP-3 en CS:PVA	137	16,8	36,86	14
5% POP-4/CS:PVA	5% POP-4 en CS:PVA	107	28,7	1029	1,1
10% POP-4/CS:PVA	10% POP-4 en CS:PVA	119	18,2	62,81	53
5% POP-6/CS:PVA	5% POP-6 en CS:PVA	149	28,3	219,8	1,6
10% POP-6/CS:PVA	5% POP-6 en CS:PVA	133	14,52	453,8	22
5% Zeolita 4A/CS:PVA	5% Zeolita 4A en CS:PVA	109	37,74	76,13	70
10% Zeolita 4A/CS:PVA	10% Zeolita 4A en CS:PVA	127	18,94	43,27	34
5% AM-4/CS:PVA	5% AM-4 en CS:PVA	179	27,87	56,56	29
10% AM-4/CS:PVA	10% AM-4 en CS:PVA	116	23,45	80,04	34

En la Figura 21 se puede observar cómo una carga del 5% de POP-1 afecta de diferente manera a la capacidad de retención de agua en dos matrices biopoliméricas, CS:PVA y CS:CA .

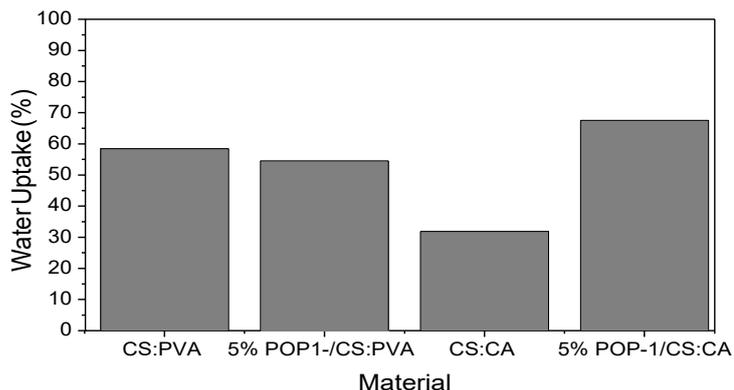


Figura 21. Capacidad de retención de agua de MMMs según el biopolímero base, para el material de relleno POP-1 con una carga del 5% en peso respecto a la matriz polimérica.

Por un lado, la membrana basada en CS:PVA puro tiene una mayor capacidad de retención de agua que aquella sintetizada a partir de CS:CA, por razones principalmente estructurales y de grupos funcionales.

En la Figura 22 se observa una relación entre la capacidad de retención de agua de las MMMs y la carga de material de relleno adicionada a la matriz polimérica. A mayor carga de material de relleno inorgánico, menor es la capacidad de retención de agua, al contrario de lo que sucede con el POP-1. La membrana 5% POP-1/CS:CA, para la cual la capacidad de retención de agua aumenta de forma considerable hasta alcanzar un 47,9%, valor superior al CS:PVA puro (39,8%)

Este resultado puede explicarse acudiendo a las propiedades texturales del material de relleno, ya que los POPs se clasifican como materiales de naturaleza orgánica aromática, por lo que la separación se llevará principalmente por tamizado molecular y el transporte facilitado con el CO₂ y la molécula de agua tendrá menos influencia. Por otro lado, el AM-4 y la Zeolita 4A son materiales inorgánicos que contienen moléculas de agua en el interior de sus galerías y canales, respectivamente.

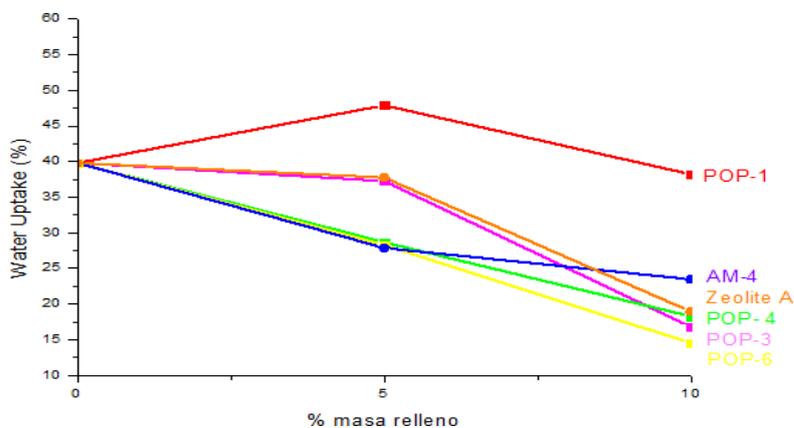


Figura 22. Capacidad de absorción de agua de las MMMs con CS:PVA como matriz polimérica.

En cuanto al análisis termogravimétrico de las MMMs formadas por los POPs en CS:PVA, permite analizar la estabilidad térmica de los materiales, así como el contenido de agua estructural. En las MMMs con materiales de relleno, el análisis termogravimétrico da una idea de la dispersión del material de relleno en la matriz se ha realizado de forma homogénea o no. Los resultados de las curvas proporcionadas por el ensayo TGA se muestran en la Figura 23, mientras que los resultados numéricos de las distintas variables se encuentran en la Tabla A.1. del Anexo.

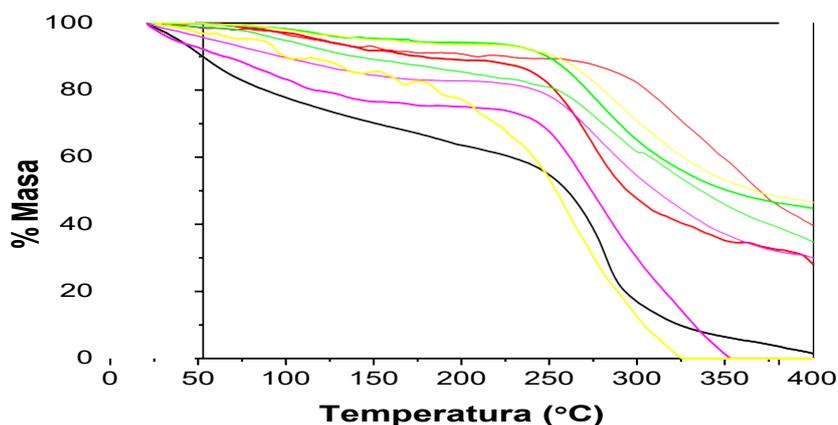


Figura 23. Análisis termogravimétrico de las MMMs basadas en CS:PVA con POPs. Negro: CS:PVA; Rojo: POP-1; Rosa: POP-3; Verde: POP-4; Amarillo: POP-6. Línea gruesa, 5 % en peso de carga de material de relleno. Línea fina: 10 % de carga de material de relleno.

Comenzando con la cantidad estructural de agua, se obtienen resultados similares a los de la capacidad global de retención de agua, observándose una primera pérdida de masa a los 119°C de forma general y en la que la membrana CS:PVA sin adición de material de relleno se ajusta con aquella que mayor capacidad de retención de agua posee. De mismo modo se observa como el mayor contenido en agua de las MMMs que tienen POPs como material de relleno se corresponde con aquellas en las que el material de relleno se encuentra a una concentración del 5% en masa. A pesar de ello, es más fiable calcular esta propiedad tal y como se realiza en la capacidad de retención de agua.

En cuanto a la estabilidad térmica del material, se observa que la temperatura de degradación (T_d) se encuentra en el intervalo 157-242°C, de acuerdo a otras membranas de CS:PVA como matriz polimérica (Marcos-Madrado et al. 2018). Además, se puede concluir de forma clara que las membranas POP-1/CS:PVA, POP-3/CS:PVA, POP-4/CS:PVA y POP-6/CS:PVA cuando el material de relleno se encuentra a una concentración del 10% en masa poseen mayor estabilidad térmica que la membrana de CS:PVA puro, pues estas membranas tienen mayor porcentaje de residuo que la membrana CS:PVA puro. Además, independientemente de la carga de relleno se obtiene que las MMMs poseen una T_d mayor que la de la membrana CS:PVA. Sin embargo, la membrana 5% POP-4/CS:PVA posee mayor temperatura de degradación que si el material de relleno se encuentra al 10%, resultado que difiere del resto de membranas. Ello indica que la membrana puede ser heterogénea, es decir, las proporciones en cada región de la membrana son diferentes y, a la hora de realizar el ensayo se ha tomado la alícuota de una región con mayor concentración de POP en la membrana del 5% que en la de 10%, por lo que es posible que la distribución de las partículas de relleno en la matriz

polimérica no haya sido completamente homogénea. Además, Por ejemplo, en las muestras de membranas 5% POP-3/CS:PVA y 5% POP-6/CS:PVA no parece verse este residuo en la curva termogravimétrica. Ello es debido a que la dispersión no ha sido tan homogénea como se esperaba y no se encuentra suficiente material de relleno en el trozo de muestra analizado.

De mismo modo que con los POPs, en la Figura 24 se muestra el análisis termogravimétrico de las MMMs con materiales de relleno inorgánicos.

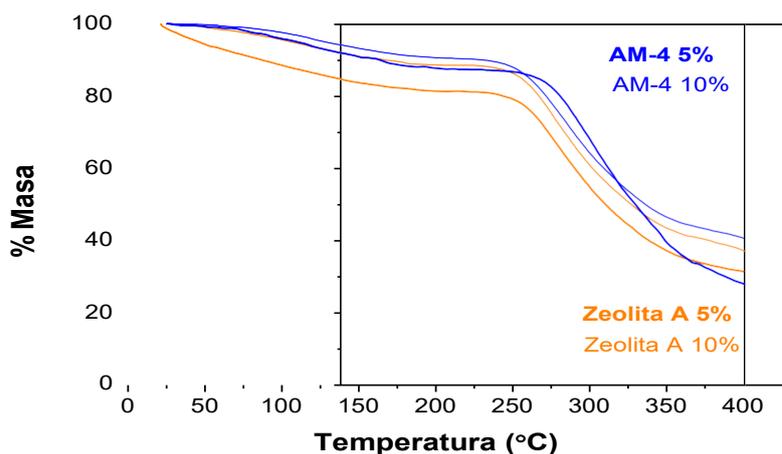


Figura 24. Análisis termogravimétrico de las MMMs basadas en CS:PVA con las partículas inorgánicas como material de relleno.

En primer lugar, se identifica que el mayor contenido de agua (WC, Tabla A.1) presente en las MMM con relleno inorgánico la presenta aquella que contiene Zeolita 4A como material de relleno debido a la alta hidrofiliidad de esta zeolita (Fernández-Barquín et al. 2018). En particular, se observa en la Figura 24 como la membrana de 10% Zeolita A/CS:PVA con mayor contenido de agua, cuando en la Figura 22 antes habíamos observado que al incrementar la carga de relleno la capacidad de retención de agua de las MMMs disminuía, lo cual se cumple en el caso de la membrana 10%AM-4/CS:PVA, siendo AM-4 el material de relleno más hidrófilo (Torre-Celeizabal et al. 2022b). La explicación a este resultado es que la Zeolita 4A contuviese humedad en su estructura porosa durante el proceso de fabricación de la membrana.

En cuanto a la temperatura de degradación de estas MMMs, esta se encuentra en todos los casos en un intervalo entre 177 y 187°C, en el rango superior de las de las membranas biopoliméricas, pero mucho más estrecho. El valor de peso residual es menor para las muestras con menor carga de relleno inorgánico, lo cual da una idea de la menor homogeneidad debido a la dispersabilidad de la Zeolita A en la matriz de CS:PVA a pesar de los buenos resultados de separación (Fernández-Barquín et al. 2015).

Por este motivo, se puede concluir que la dispersión y afinidad de los polímeros orgánicos porosos, POPs en la matriz de CS:PVA es mejor que la de AM-4 y Zeolita A (Casado-Coterillo et al. 2015). Esta mayor afinidad de los POPs por la mezcla polimérica CS:PVA respecto a los materiales inorgánicos es resultado de su semejante naturaleza orgánica y la mayor porosidad de los POPs en relación con las partículas inorgánicas (Tabla 9) que

hace esperar que las cadenas de polímero se integren más fácilmente con el material de relleno evitando la aparición de defectos en la interfaz entre ambos (Chung et al. 2007).

Por último, se realiza el análisis superficial a las MMMs basadas en CS:PVA mediante la técnica de ATR-FTIR. Los espectros obtenidos se observan en la Figura 25.

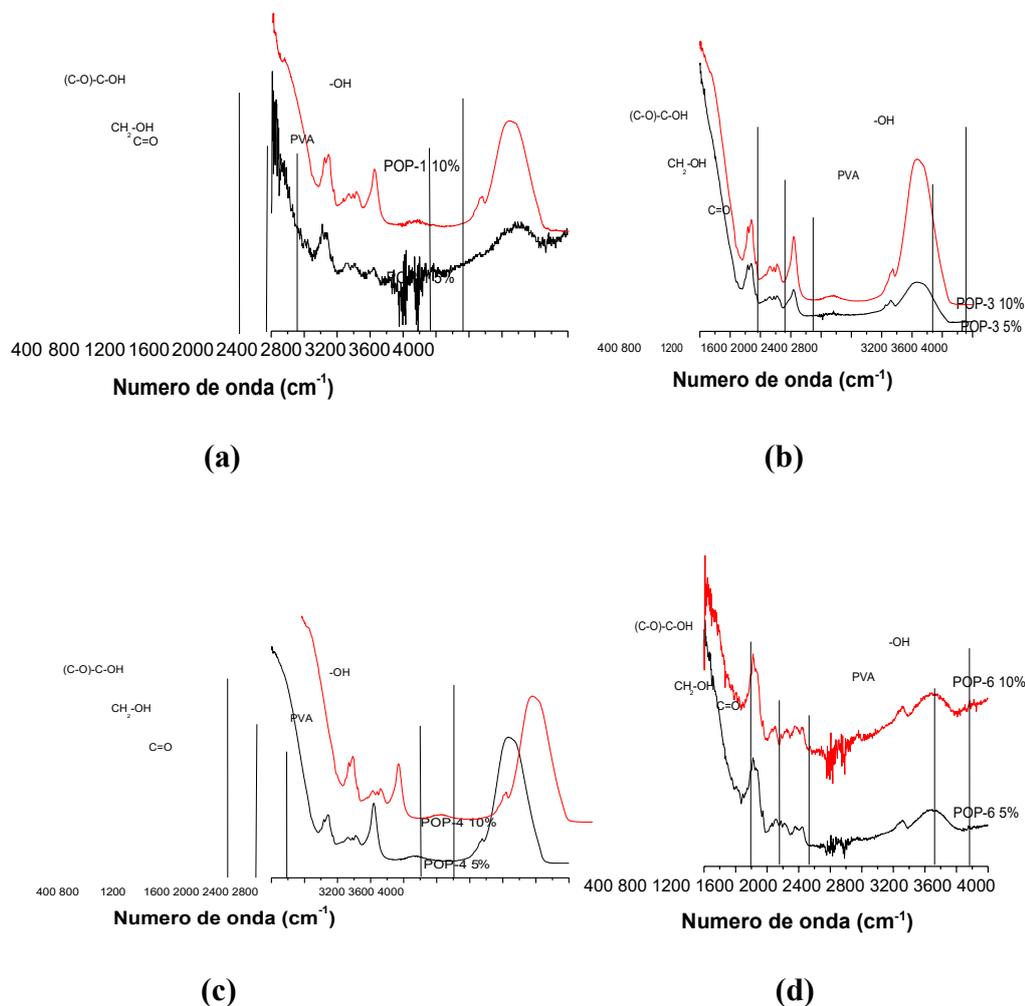


Figura 25. Resultados de ATR-FTIR de las MMMs basadas en CS:PVA con (a) POP-1, (b) POP-3, (c) POP-4 y (d) POP-6 como material de relleno.

Analizando los espectros generados del análisis ATR-FTIR a las membranas biopoliméricas que tienen POPs como material de relleno, se observa que posee los espectros característicos de los biomateriales pertinentes.

Además, al aumentar la concentración de material de relleno existen diferencias entre la longitud de los espectros de ciertos grupos funcionales. En el caso de la membrana POP-1/CS:PVA, al aumentar la concentración de la fase dispersa se observa como los espectros relacionados con una longitud de onda de 3261 y 1646 cm^{-1} aumentan su tamaño. Para la membrana POP-3/CS:PVA, los espectros que aumentan son los referidos a la longitud de onda de 1027 y 3300 cm^{-1} . Finalmente, en la membrana POP-6/CS:PVA los espectros que se destacan son aquellos correspondientes a los 1027 y 1376 cm^{-1} .

Finalmente cabe destacar que, debido a la composición de los POPs, siendo el compuesto orgánico principal del POP-1, POP-3 y POP-4 el bifenilo, mientras que del POP-6 es el 135-TPB, en este último no se aprecia el espectro que se genera a la longitud de onda de 1646 cm^{-1} , correspondiente al grupo funcional $\text{C}=\text{O}$. Debido a que en la membrana de CS:PVA puro tampoco resalta este espectro, se puede decir que posiblemente este espectro es causado por el bifenilo.

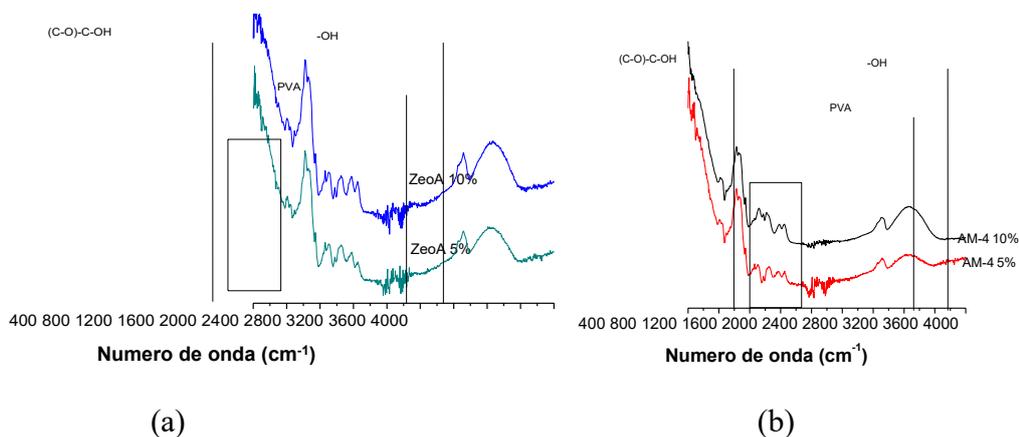


Figura 26. Espectros de ATR-FTIR de MMMs basadas en CS:PVA con partículas inorgánicas alcalinas: (a) Zeolita 4A y (b) Titanosilicato laminar AM-4.

Tal y como se aprecia en la Figura 26, los ATR muestran en ambos casos los espectros típicos de la membrana basada en CS:PVA, constando con el grupo hidroxilo ($-\text{OH}$), 3300 cm^{-1} , el espectro que considera al PVA (2900 cm^{-1}), así como el espectro generado del grupo acetilo en cantidades residuales en la membrana (1000 cm^{-1}).

De mismo modo que ocurría con las membranas que tienen POPs, al aumentar la carga de material de relleno existen diferencias entre la longitud de los espectros de ciertos grupos funcionales. En la membrana de Zeolita 4A/CS:PVA, al aumentar la carga del material de relleno se observa como el espectro relacionado con una longitud de onda de 1027 cm^{-1} aumentan su tamaño. Para la membrana AM-4/CS:PVA, el espectro que aumenta es el referido a la longitud de onda de 3300 cm^{-1} .

En cuanto a las diferencias, se puede observar como en el rango de longitud de onda de $1200\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ existen diferencias entre los distintos espectros, correspondiéndose con las diferencias en composición y estructura del AM-4 y la Zeolita 4A.

Se ha demostrado de forma experimental que las membranas biopoliméricas con materiales de relleno con afinidad y porosidad adecuada poseen potenciales prestaciones de permeabilidad y selectividad equivalentes a las membranas convencionales fabricadas a partir de materiales derivados del petróleo, obteniéndose además membranas a partir de materias primas más sostenibles y con procesos de fabricación menos contaminantes

4.3. EVALUACIÓN DEL TRANSPORTE DE GASES A TRAVÉS DE MMMS MEDIANTE UN MODELO DE MAXWELL

Una vez finalizada la caracterización de las MMMS se estudia si el comportamiento de estas membranas es o no ideal mediante el modelo de Maxwell. La finalidad de este modelo es la de obtener valores de permeabilidad ideal en una pseudo-interfase formada por el contacto entre el material de relleno y la matriz polimérica de la membrana (Chung et al. 2007). Con se pretende corregir los problemas asociados a la no idealidad de la membrana, como son la compatibilidad entre el material de relleno y el material de la matriz, la aglomeración de las nanopartículas de material de relleno o la rigidez de las cadenas poliméricas (Casado-Coterillo et al. 2018). En este trabajo se utiliza el modelo de Maxwell modificado de la movilidad reducida, calculándose la permeabilidad ideal de la MMM según la Ec. (8) (Rodríguez-Jardón et al. 2021).

$$P_{MMM} = P_p \left[\frac{P_f + 2P_p - 2\varphi_s(P_p - P_f)}{P_f + 2P_p + \varphi_s(P_p - P_f)} \right] \quad (8)$$

Esta expresión puede reordenarse y expresarse tal y como indica la Ec.9.

$$P_{MMM} = P_p \frac{1 + 2\beta\varphi_s}{1 - \beta\varphi_s} \quad (9)$$

Siendo β una expresión que relaciona las permeabilidades de la fase continua y la fase discontinua, tal y como se muestra en la Ec.10.

$$\beta = \frac{P_f - P_p}{P_f + 2P_p} \quad (10)$$

Los autores indican que el parámetro β varía entre los valores -0,5 y 1, correspondiéndose el valor de -0,5 para materiales de relleno no permeables, el valor de 1 para materiales totalmente permeables y, en el caso en que el valor de β sea 0, se tiene que las permeabilidades de ambas fases son iguales.

Este punto se enfoca de dos formas, siendo la primera la identificación de las MMMS experimentales en una gráfica que relaciona el cociente de la permeabilidad de la MMM y la permeabilidad de la membrana polimérica pura con la fracción volumétrica de material de relleno. Para ello, se construyen un conjunto de curvas aplicando a β distintos valores y se observa si los valores experimentales de MMMS se encuentran en la curva perteneciente a un valor de β igual a 1, ya que los POPs se consideran materiales porosos y, por tanto, materiales totalmente permeables. Aplicando este método se obtienen los resultados mostrados en la Figura 27.

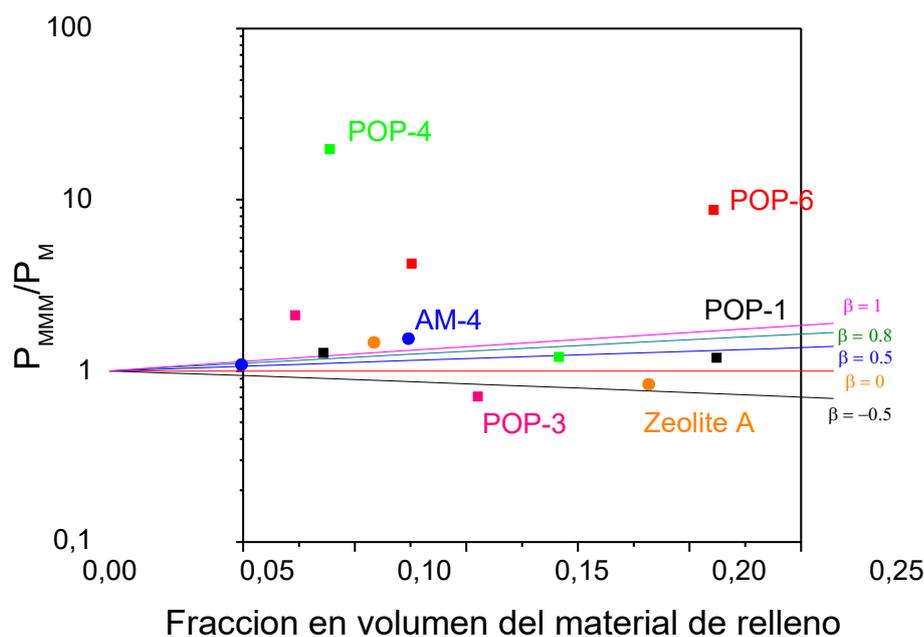


Figura 27. Comportamiento de las MMMs sintetizadas en base de CS:PVA según el modelo de Maxwell.

Tal y como se muestra en la Figura 27, se puede confirmar que las membranas mixtas de CS:PVA con POPs no se comportan de forma ideal, ya que los datos no se ajustan a la recta perteneciente a $\beta = 1$, valor de referencia de los autores para los materiales de relleno permeables como son, en un principio, los POPs. Sin embargo, se puede considerar como correctos los resultados que se encuentran por encima de la recta mencionada, dado que los materiales de relleno que constituyen las membranas son totalmente porosos (Rodríguez-Jardón et al. 2021).

Por otro lado, se conoce que las membranas POP-1/CS:PVA, POP-3/CS:PVA y POP-4/CS:PVA disminuyen su permeabilidad al aumentar la carga de material de relleno y que cuando la carga es del 10% en peso respecto de la matriz polimérica, los valores de la permeabilidad normalizada se encuentran por debajo de la línea perteneciente a $\beta = 1$, encontrándose incluso el valor de la permeabilidad normalizada de la membrana 10% POP-3/CS:PVA por debajo de la línea $\beta = -0,5$. Estos resultados pueden ser consecuencia de defectos en la interfase entre la matriz polimérica y las partículas de POPs, al utilizar POPs con menores prestaciones de área específica y volumen de microporosos, que impidan la interacción y penetración de las cadenas poliméricas en la estructura porosa del material de relleno (Rodríguez-Jardón et al. 2021). Estos defectos son los habituales en la preparación de MMMs: aparición de huecos interfaciales, la aparente rigidez de la cadena polimérica o el taponamiento de los poros causado por el taponamiento de los poros debido a la aglomeración de las partículas o por la existencia de disolvente que no se ha terminado de evaporar.

Finalmente, se puede afirmar que, el modelo de Maxwell modificado seleccionado ajusta de manera más real el comportamiento de la membrana POP-6/CS:PVA, ya que aumenta la permeabilidad normalizada al aumentar la carga de material de relleno, debido seguramente a que el aumento de permeabilidad mencionada está directamente

relacionado con que este material es el que mayor volumen libre presenta. Por otro lado, es la membrana POP-1/CS:PVA aquella en la que, indistintamente de la carga de material de relleno, posee ambas membranas entre los límites delimitados por las distintas rectas de β , por lo que el modelo ajusta de forma más ideal el comportamiento de esta membrana, aunque la membrana 10% POP-1/CS:PVA se encuentre en una zona delimitada del modelo que no se corresponde con la recta $\beta=1$.

Mediante la Tabla 11 se comprueba el ajuste del modelo de Maxwell de los datos experimentales en función de la carga y tipo de POP seleccionado en una matriz de CS:PVA. Este ajuste está basado en la diferencia entre la permeabilidad de las membranas obtenidas de forma experimental y la permeabilidad ideal calculada con este modelo.

Tabla 11. Relación entre la permeabilidad experimental y la ideal calculada por el modelo de Maxwell para las MMMs basadas en POPs sintetizadas.

Membrana	P _{CO2} exp (Barrer)	P _{CO2} Mod (Barrer)	Error (%)
5% POP-1/CS:PVA	66,15	63,37	4,20
10% POP-1/CS:PVA	62,06	89,26	-43,83
5% POP-3/CS:PVA	109,80	61,77	43,74
10% POP-3/CS:PVA	36,86	72,66	-97,12
5% POP-4/CS:PVA	1028,79	63,66	93,81
10% POP-4/CS:PVA	62,81	77,97	-24,14
5% POP-6/CS:PVA	219,78	68,55	68,81
10% POP-6/CS:PVA	453,80	89,05	80,38

En base a los resultados de la Tabla 11, se puede afirmar que el modelo ajusta de forma más ideal a las membranas POP-1/CS:PVA, dado que el error calculado en conjunto es menor que para cualquier otra membrana. Este resultado era de esperar ya que, como se ha mencionado anteriormente, estas membranas sí se sitúan entre los límites de las rectas que definen el modelo. De hecho, las membranas POP-1/CS:PVA son aquellas que mejor resultado han proporcionado en base al diagrama de Robeson, acercándose la membrana 5% POP-1/CS:PVA al límite superior propuesto en 1991 y la membrana 10% POP-1/CS:PVA se encuentra prácticamente encima del límite superior actualizado en 2008. Este resultado puede significar que según el modelo es el POP-1 el que mayor adhesión a la base polimérica de CS:PVA tiene respecto al conjunto de materiales de relleno estudiados (Rodríguez-Jardón et al. 2021).

Por otro lado, a pesar del aumento en los valores de permeabilidad al incrementar la carga en membrana POP-6/CS:PVA, se observa como esta no se adapta al modelo de Maxwell, teniendo un porcentaje de error muy grande. Esto parece indicar que, aunque los resultados de permeabilidad y selectividad obtenidos al utilizar POP-6 como material de relleno de CS:PVA son buenos en comparación con los demás, para describir su comportamiento, dada su elevada microporosidad, consideraciones de no idealidad deben ser tenidas en cuenta a la hora de usar modelos basados en la ecuación de Maxwell (Casado-Coterillo et al. 2018).

5. CONCLUSIONS AND FUTURE WORK

Once the results have been explained, the following conclusions have been reached:

- Membranes were prepared from biopolymer blends of chitosan and polyvinyl alcohol, chitosan and cellulose acetate, and chitosan and starch have been prepared by solution casting. The performance in the separation of CO₂/CH₄ mixtures has been evaluated.
- Mixed matrix membranes with CS:PVA as polymer matrix and different organic (POP-1, 3, 4, 6) and inorganic fillers (AM-4, Zeolite A) has been likewise evaluated. The CO₂ permeability and CO₂/CH₄ selectivity has been generally improved by the addition of the different porous fillers, as a function of porosity and water content.
- The MMMs increase the performance of pure CS:PVA-based membranes with increasing filler loading, closer to the 2008 Robeson's upper bound due to the increase of molecular sieving. The best results have been observed for POP-1/CS:PVA, POP-3/ CS:PVA and Zeolite 4A/CS:PVA MMM at 10wt% loading.
- Regarding water uptake effect, the lower the filler loading used, the higher the water uptake of the membrane.
- TGA curves confirms the structural water content of the biopolymer and mixed matrix membranes, as well as allows estimating the material thermal degradation. Besides, the differences in residual weight allows concluding that the dispersion of the fillers in the CS:PVA matrix is better for the POPs than the inorganic fillers. The structural water content of the POP/CS:PVA MMMs approaches the same value of the global water uptake of the MMMs, due to the dispersability and highly porous nature of the fillers.
- Comparison of the ATR-FTIR spectra of the MMMs allow estimating the close interaction between the porous filler and the biopolymer matrices.
- Maxwell model suggesting an ideal interaction between dispersed and continuous phases describe correctly the POP-1/CS:PVA MMM's performance, and predicts some non-ideality when POP fillers with higher microporosity are employed as fillers. This could give insight in the control of the synthesis of the membranes to prevent the agglomeration of fillers particles and the affinity of the materials to have results close to ideal values.

Further work could also be focused to the understanding of the structural-functional relationship of the MMM by completing the textural and morphological characterization with new sorption isotherms and electron microscopy analysis, among other techniques, to apply complex phenomenological models that allow obtaining a simple equation predicting the permeability of a MMMs as a function of filler loading and type.

Nevertheless, all these conclusions indicate that, it is possible to synthesise sustainable membranes from sustainable materials components providing similar permeability and CO₂/CH₄ separation than conventional gas separation membranes.

6. BIBLIOGRAFÍA

Aghel, B., Behaein, S., Wongwises, S. and Shadloo, M.S. 2022. A review of recent progress in biogas upgrading: With emphasis on carbon capture. *Biomass and Bioenergy* 160. doi: 10.1016/j.biombioe.2022.106422.

Antonino, R.S.C.M.D.Q. et al. 2017. Preparation and characterization of chitosan obtained from shells of shrimp (*Litopenaeus vannamei* Boone). *Marine Drugs* 15(5). doi: 10.3390/md15050141.

Ashmawy, A.M., Ibrahim, H.S., Moniem, S.M.A. and Saleh, T.S. 2012. Immobilization of some metals in contaminated sludge by zeolite prepared from local materials. *Toxicological and Environmental Chemistry* 94(9), pp. 1657–1669. doi: 10.1080/02772248.2012.727819.

Atelge, M.R. et al. 2021. A critical overview of the state-of-the-art methods for biogas purification and utilization processes. *Sustainability (Switzerland)* 13(20). doi: 10.3390/su132011515.

Basu, S., Khan, A.L., Cano-Odena, A., Liu, C. and Vankelecom, I.F.J. 2010. Membrane-based technologies for biogas separations. *Chemical Society Reviews* 39(2), pp. 750–768. doi: 10.1039/b817050a.

Biesbroek, R., Bowen, K. and Lawrence, J. 2022. Kanungwe Kalaba (Zambia), Wolfgang Kiessling (Germany). *IPCC 6th Assessment Cycle: Technical Summary*. doi: 10.1017/9781009325844.002.

Borgohain, R., Pattnaik, U., Prasad, B. and Mandal, B. 2021. A review on chitosan-based membranes for sustainable CO₂ separation applications: Mechanism, issues, and the way forward. *Carbohydrate Polymers* 267. doi: 10.1016/j.carbpol.2021.118178.

Casado, C., Ambroj, D., Mayoral, Á., Vispe, E., Téllez, C. and Coronas, J. 2011. Synthesis, swelling, and exfoliation of microporous lamellar titanosilicate AM-4. *European Journal of Inorganic Chemistry* (14), pp. 2247–2253. doi: 10.1002/ejic.201100152.

Casado-Coterillo, C., Fernández-Barquín, A., Valencia, S. and Irabien, Á. 2018. Estimating CO₂/N₂ permselectivity through Si/Al = 5 small-pore zeolites/PTMSP mixed matrix membranes: Influence of temperature and topology. *Membranes* 8(2). doi: 10.3390/membranes8020032.

Casado-Coterillo, C., Fernández-Barquín, A., Zornoza, B., Téllez, C., Coronas, J. and Irabien, Á. 2015. Synthesis and characterisation of MOF/ionic liquid/chitosan mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation. *undefined* 5(124), pp. 102350–102361. doi: 10.1039/C5RA19331A.

Chen, X.Y., Vinh-Thang, H., Ramirez, A.A., Rodrigue, D. and Kaliaguine, S. 2015. Membrane gas separation technologies for biogas upgrading. *RSC Advances* 5(31), pp. 24399–24448. doi: 10.1039/c5ra00666j.

Chung, T.S., Jiang, L.Y., Li, Y. and Kulprathipanja, S. 2007. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Progress in Polymer Science (Oxford)* 32(4), pp. 483–507. doi: 10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2007.01.008.

Comesaña-Gándara, B. et al. 2019. Redefining the Robeson upper bounds for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separations using a series of ultrapermeable benzotriptycene-based polymers of intrinsic microporosity. *Energy and Environmental Science* 12(9), pp. 2733–2740. doi: 10.1039/c9ee01384a.

Domene-López, D., García-Quesada, J.C., Martin-Gullon, I. and Montalbán, M.G. 2019. Influence of starch composition and molecular weight on physicochemical properties of biodegradable films. *Polymers* 11(7). doi: 10.3390/polym11071084.

Elhussieny, A., Faisal, M., D'Angelo, G., Aboulkhair, N.T., Everitt, N.M. and Fahim, I.S. 2020. Valorisation of shrimp and rice straw waste into food packaging applications. *Ain Shams Engineering Journal* 11(4), pp. 1219–1226. doi: 10.1016/j.asej.2020.01.008.

Ellacuriaga, M., García-Cascallana, J. and Gómez, X. 2021. Biogas Production from Organic Wastes: Integrating Concepts of Circular Economy. *Fuels* 2(2), pp. 144–167. doi: 10.3390/fuels2020009.

Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Palomino, M., Valencia, S. and Irabien, A. 2015. LTA/Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) Mixed-Matrix Membranes for High-Temperature CO₂/N₂ Separation. *Chemical Engineering & Technology* 38(4), pp. 658–666. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ceat.201400641> [Accessed: 12 October 2022].

Fernández-Barquín, A., Rea, R., Venturi, D., Giacinti-Baschetti, M., Grazia De Angelis, M., Casado-Coterillo, C. and Irabien, A. 2018. Effect of relative humidity on the gas transport properties of zeolite A/PTMSP mixed matrix membranes †. doi: 10.1039/c7ra13039b.

Florio, C., Fiorentino, G., Corcelli, F., Ulgiati, S., Dumontet, S., Güsewell, J. and Eltrop, L. 2019. A life cycle assessment of biomethane production from waste feedstock through different upgrading technologies. *Energies* 12(4). doi: 10.3390/en12040718.

Franck-Lacaze, L., Sistat, P. and Huguet, P. 2009. Determination of the pK_a of poly (4-vinylpyridine)-based weak anion exchange membranes for the investigation of the side proton leakage. *Journal of Membrane Science* 326(2), pp. 650–658. doi: 10.1016/j.memsci.2008.10.054.

Galiano, F., Briceño, K., Marino, T., Molino, A., Christensen, K.V. and Figoli, A. 2018. Advances in biopolymer-based membrane preparation and applications. *Journal of Membrane Science* 564, pp. 562–586. doi: 10.1016/j.memsci.2018.07.059.

García, E.J., Pérez-Pellitero, J., Pirngruber, G.D., Jallut, C., Palomino, M., Rey, F. and Valencia, S. 2014. Tuning the adsorption properties of zeolites as adsorbents for CO₂ separation: Best compromise between the working capacity and selectivity. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 53(23), pp. 9860–9874. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie500207s> [Accessed: 14 October 2022].

García-Cruz, L., Casado-Coterillo, C., Iniesta, J., Montiel, V. and Irabien, Á. 2016. Chitosan: Poly (vinyl) alcohol composite alkaline membrane incorporating organic ionomers and layered silicate materials into a PEM electrochemical reactor. *Journal of Membrane Science* 498, pp. 395–407. doi: 10.1016/j.memsci.2015.08.040.

Global Monitoring Laboratory 2022. Global Monitoring Laboratory - Carbon Cycle Greenhouse Gases. Available at: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/global.html> [Accessed: 31 July 2022].

Goh, P.S., Ismail, A.F., Sanip, S.M., Ng, B.C. and Aziz, M. 2011. Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation. *Separation and Purification Technology* 81(3), pp. 243–264. doi: 10.1016/j.seppur.2011.07.042.

Gómez-Rubio, J. 2021. *Trabajo de Fin de Máster*. Universidad de Valladolid.

Iulianelli, A. and Drioli, E. 2020. Membrane engineering: Latest advancements in gas separation and pre-treatment processes, petrochemical industry and refinery, and future perspectives in emerging applications. *Fuel Processing Technology* 206. doi: 10.1016/j.fuproc.2020.106464.

Iulianelli, A., Russo, F., Galiano, F., Manisco, M. and Figoli, A. 2022. Novel bio-polymer based membranes for CO₂/CH₄ separation. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 117. doi: 10.1016/j.ijggc.2022.103657.

Jahan, Z., Niazi, M.B.K., Hägg, M.B. and Gregersen, Ø.W. 2018. Cellulose nanocrystal/PVA nanocomposite membranes for CO₂/CH₄ separation at high pressure. *Journal of Membrane Science* 554, pp. 275–281. doi: 10.1016/J.MEMSCI.2018.02.061.

Jain, N., Singh, V.K. and Chauhan, S. 2017. A review on mechanical and water absorption properties of polyvinyl alcohol based composites/films. *Journal of the Mechanical Behavior of Materials* 26(5–6), pp. 213–222. doi: 10.1515/jmbm-2017-0027.

Ji, W., Takeno, H., Sadiq, N.M., Aziz, S.B. and Kadir, M.F.Z. 2022. Development of Flexible Plasticized Ion Conducting Polymer Blend Electrolytes Based on Polyvinyl Alcohol (PVA): Chitosan (CS) with High Ion Transport Parameters Close to Gel Based Electrolytes. Available at: <https://doi.org/10.3390/gels>.

Kim, I.C., Kim, T.H., Lee, S.H. and Kim, B.S. 2018. Extremely Foldable and Highly Transparent Nanofiber-Based Electrodes for Liquid Crystal Smart Devices. *Scientific Reports* 8(1). doi: 10.1038/s41598-018-29940-3.

Marcos-Madrado, A. et al. 2018. Preparation and identification of optimal synthesis conditions for a novel alkaline anion-exchange membrane. *Polymers* 10(8). doi: 10.3390/polym10080913.

Mondal, M.K., Balsora, H.K. and Varshney, P. 2012. Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review. *Energy* 46(1), pp. 431–441. doi: 10.1016/j.energy.2012.08.006.

Nunes, S. et al. 2020. A diagnostic tool for assessing the conservation condition of cellulose nitrate and acetate in heritage collections: quantifying the degree of substitution by infrared spectroscopy. *Heritage Science* 8(1). doi: 10.1186/s40494-020-00373-4.

Pérez-Carvajal, J., Lalueza, P., Casado, C., Téllez, C. and Coronas, J. 2012. Layered titanosilicates JDF-L1 and AM-4 for biocide applications. *Applied Clay Science* 56, pp. 30–35. doi: 10.1016/j.clay.2011.11.020.

Rezakazemi, M., Ebadi Amooghin, A., Montazer-Rahmati, M.M., Ismail, A.F. and Matsuura, T. 2014. State-of-the-art membrane based CO₂ separation using mixed matrix membranes (MMMs): An overview on current status and future directions. *Progress in Polymer Science* 39(5), pp. 817–861. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2014.01.003.

Rico-Martínez, S., Álvarez, C., Hernández, A., Miguel, J.A. and Lozano, Á.E. 2022. Mixed Matrix Membranes Loaded with a Porous Organic Polymer Having Bipyridine Moieties. *Membranes* 12(6), p. 547. doi: 10.3390/membranes12060547.

Rodríguez-García, C. 2021. *Trabajo de Fin de grado*. Universidad de Valladolid.

Rodríguez-Jardón, L., López-González, M., Iglesias, M. and Maya, E.M. 2021. Effect of porous organic polymers in gas separation properties of polycarbonate based mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science* 619. doi: 10.1016/j.memsci.2020.118795.

Russo, F., Galiano, F., Iulianelli, A., Basile, A. and Figoli, A. 2021. Biopolymers for sustainable membranes in CO₂ separation: a review. *Fuel Processing Technology* 213. doi: 10.1016/j.fuproc.2020.106643.

Saiful, S., Ajrina, M., Wibisono, Y. and Marlina, M. 2020. Development of chitosan/starch-based forward osmosis water filtration bags for emergency water supply. *Membranes* 10(12), pp. 1–13. doi: 10.3390/membranes10120414.

Santos, E., Rodríguez-Fernández, E., Casado-Coterillo, C. and Irabien, Á. [no date]. Hybrid Ionic Liquid-Chitosan Membranes for CO₂ Separation: Mechanical and Thermal Behavior. Available at: <http://orcid.org/0000-0002-4454-7652> [Accessed: 12 October 2022].

Scholes, C.A., Stevens, G.W. and Kentish, S.E. 2012. Membrane gas separation applications in natural gas processing. *Fuel* 96, pp. 15–28. doi: 10.1016/j.fuel.2011.12.074.

Shivaraju, V.K., Vallayil Appukuttan, S. and Sunny Kumar, S.K. 2019. The Influence of Bound Water on the FTIR Characteristics of Starch and Starch Nanocrystals Obtained from Selected Natural Sources. *Starch/Staerke* 71(5–6). doi: 10.1002/star.201700026.

Song, J., Birbach, N.L. and Hinestroza, J.P. 2012. Deposition of silver nanoparticles on cellulosic fibers via stabilization of carboxymethyl groups. *Cellulose* 19(2), pp. 411–424. doi: 10.1007/s10570-011-9647-3.

Torre-Celeizabal, A., Casado-Coterillo, C. and Garea, A. 2022a. Biopolymer-Based Mixed Matrix Membranes (MMMs) for CO₂/CH₄ Separation: Experimental and Modeling Evaluation. *Membranes* 12(6), p. 561. doi: 10.3390/membranes12060561.

Torre-Celeizabal, A., Garea, A. and Casado-Coterillo, C. 2022b. Chitosan: Polyvinyl alcohol based mixed matrix sustainable coatings for reusing composite membranes in

water treatment: Fouling characterization. *Chemical Engineering Journal Advances* 9. doi: 10.1016/J.CEJA.2021.100236.

United Nations 2019. Circular Economy Crucial for Paris Climate Goals | UNFCCC. Available at: <https://unfccc.int/news/circular-economy-crucial-for-paris-climate-goals> [Accessed: 31 July 2022].

United Nations 2021. COP26 | Naciones Unidas. Available at: <https://www.un.org/es/climatechange/cop26> [Accessed: 28 August 2022].

Vardanjan, R., Laizans, A., Jakovics, A. and Gendelis, S. 2015. *BIOGAS SPECIFIC HEAT CAPACITY VARIATIONS DURING UPGRADING*.

Vinoba, M., Bhagiyalakshmi, M., Alqaheem, Y., Alomair, A.A., Pérez, A. and Rana, M.S. 2017. Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO₂ separation: A review. *Separation and Purification Technology* 188, pp. 431–450. doi: 10.1016/J.SEPPUR.2017.07.051.

Williams, J.K., Yoo, J.J. and Atala, A. 2019. Regenerative Medicine Approaches for Tissue Engineered Heart Valves. In: *Principles of Regenerative Medicine*. Elsevier, pp. 1041–1058. doi: 10.1016/b978-0-12-809880-6.00059-x.

World Energy Consumption Statistics | Enerdata. 2021. Available at: <https://yearbook.enerdata.net/total-energy/world-consumption-statistics.html> [Accessed: 23 August 2022].

Xiang, Z. and Cao, D. 2013. Porous covalent–organic materials: synthesis, clean energy application and design. *Journal of Materials Chemistry A* 1(8), pp. 2691–2718. Available at: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2013/ta/c2ta00063f> [Accessed: 12 October 2022].

7. NOMENCLATURA

CA	Acetato de celulosa (por su nombre en inglés, cellulose acetate)
CCU	Captura de carbono, almacenamiento y uso (por sus siglas en inglés)
CS	Quitosano (por su nombre en inglés, chitosan)
HPWS	Absorción por agua a alta presión (por sus siglas en inglés)
MMMs	Membranas de matriz mixta
MOF	Compuestos orgánicos con estructura metálica (por sus siglas en inglés)
P_{CO_2}	Permeabilidad del CO_2 (Barrer)
PDMS	Poli dimetil siloxano
P_f	Permeabilidad a través de la fase dispersa, o material de relleno (Barrer)
P_{feed}	Presión de alimentación (bar)
P_{MM}	Permeabilidad de la membrana de matriz mixta (Barrer)
POPs	Polímeros orgánicos porosos
P_p	Permeabilidad experimental a través de la fase continua, o matriz polimérica (Barrer)
P_{perm}	Presión de permeado (psi)
PVA	Alcohol polivinílico
$Q_{f,A}$	Caudal de alimentación experimental de CO_2 (mL/min)
$Q_{f,tot}$	Caudal de alimentación total experimental (mL/min)
Q_p	Caudal de permeado experimental (mL/min)
S_{CO_2/CH_4}	Selectividad del CO_2 frente al CH_4
S	Almidón (por su nombre en inglés, starch)
WC	Contenido en agua intrínseco en la membrana (por sus siglas en inglés), (%)
W_{dry}	Peso seco de la membrana (g)
WU	Capacidad de retención de agua (%)
W_{wet}	Peso húmedo de la membrana (g)
$y_{A,p}$	Composición del CO_2 en el permeado

Letras griegas

φ_s	Fracción volumétrica de la fase dispersa o material de relleno.
β	Polarizabilidad de permeabilidad reducida.

8. ANEXOS

8.1. ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

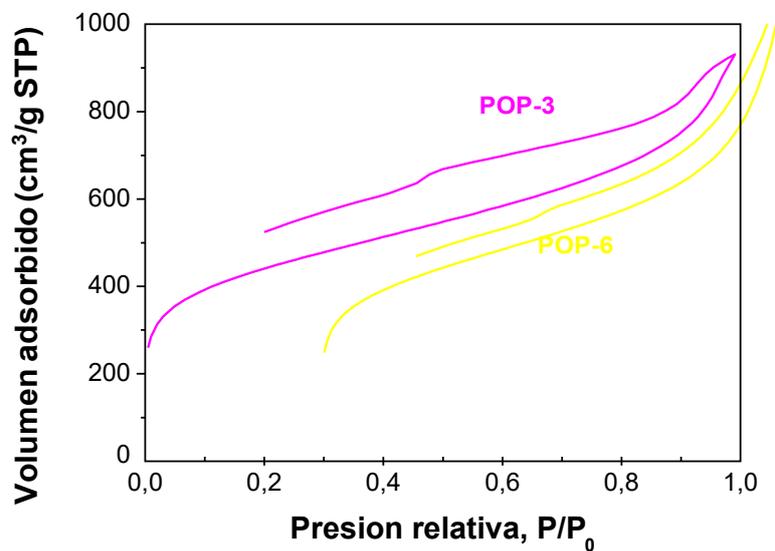


Figura A.1. Curvas de adsorción-desorción de dos de los POPs utilizados en este trabajo, POP-3 y POP-6.

8.2. ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO TGA

Tabla A.1. Parámetros calculados a partir del análisis TGA.

Membrana	WC (%)	T _d (°C)	T ₂ (°C)	Residuo (%)
CS 50MW	54,70	273	362,73	18,74
CS 30MW	63,48	188	311,81	11,69
CS:S 2:1	16,81	183	267,37	39,58
CS:CA 30MW	21,53	185	274,46	38,15
CS:PVA	41,59	131	278	24
5% POP-1/CS:PVA	33,48	172	275,43	28
10% POP-1/CS:PVA	6,9	226	260,54	39
5% POP-3/CS:PVA	40,11	172	276,62	0
10% POP-3/CS:PVA	22,73	179	276,08	30
5% POP-4/CS:PVA	33,29	228	280,40	19
10% POP-4/CS:PVA	22,73	172.07	277,61	34,62
5% POP-6/CS:PVA	52,27	157	261,43	0
10% POP-6/CS:PVA	16,95	242	280,24	46
5% AM-4/CS:PVA	22,66	187.4	282,31	42,52
10% AM-4/CS:PVA	38,34	170	315,42	29,72
5% Zeolita 4A/CS:PVA	18,78	182	273,40	39,42
10% Zeolita 4A/CS:PVA	23,59	177	279,30	36,36

8.3. ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO ATR-FTIR

Tabla A.2. Espectros correspondientes a grupos funcionales de distintos materiales.

Compuesto	Número de Onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Tipo	Referencia
CS:PVA	3261	O-H	Stretching	(Ji et al. 2022)
	2906	C-H	Stretching	
	1646	C=O	-	
	1557	N-H	-	
	1405	CH-OH	-	
	1376	CH ₂ -OH	-	
	1027	(C-O)-C-OH	-	
	834	C-C	-	
CA	3478	O-H	-	(Song et al. 2012; Nunes et al. 2020)
	1730	C=O	Stretching	
	1368	-CH ₃	Bending	
	1220	C-O-C	Stretching	
	1030	-O-	Stretching	
Almidón	3300	O-H	Stretching	(Shivaraju et al. 2019)
	2933	CH ₂	Stretching	
	1644	H-O-H	Bending	
	1415	CH ₂ y C-O-O	Bend y Str	
	1300	C-O	Stretching	
	1246	CH ₂ -OH	Stretching	
	1048 – 1016	Región cristalina	-	
	995	Región amorfa	-	
	765	C-C	Stretching	

8.4. INSTRUMENTACIÓN UTILIZADA



Figura A.2. Termobalanza TGA-DTA Shimadzu.



Figura A.3. Espectrómetro PIKE technologies GladiATR-Perkin Elmer Spectrum 65.



Figura A.4. Micrometro digital Mitutoyo (IP65).

8.5. DATOS EXPERIMENTALES DE PERMEACIÓN DE CO₂ y CH₄

Tabla A.3. Datos experimentales de permeación de las membranas sintetizadas.

Membrana	Permeabilidad de CO ₂ (GPU)	Permeabilidad de CH ₄ (GPU)
CA	58,24	54,14
CS:CA	72,63	74,29
CS:S 2:1	0,30	0,010
CS:PVA	0,37	0,011
5% POP-1/CS:PVA	0,45	0,014
10% POP-1/CS:PVA	0,63	0,010
5% POP-3/CS:PVA	1,13	0,017
10% POP-3/CS:PVA	0,27	0,020
5% POP-4/CS:PVA	9,66	9,09
10% POP-4/CS:PVA	0,53	0,010
5% POP-6/CS:PVA	28,29	0,940
10% POP-6/CS:PVA	14,52	0,156
5% AM-4/CS:PVA	27,87	0,011
10% AM-4/CS:PVA	23,45	0,020
5% Zeolita 4A/CS:PVA	37,74	0,010
10% Zeolita 4A/CS:PVA	18,94	0,010