



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

SÍNTESIS MEDIANTE SOL-GEL DE PELÍCULAS DELGADAS DE SÍLICE CON NANOPARTÍCULAS DE COBRE

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE
MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA, MENCIÓN QUÍMICA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVÍL QUÍMICO

RODRIGO IGNACIO VARELA THIERMANN

PROFESOR GUÍA:
HUMBERTO PALZA CORDERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
CRISTIAN COVARRUBIAS GALLARDO
FRANCISCO GRACIA CAROCA
SAMUEL HEVIA ZAMORA

SANTIAGO DE CHILE

2014

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE: Magister en Ciencias de la Ingeniería, Mención Química y al título de Ingeniero Civil Químico
POR: Rodrigo Ignacio Varela Thiermann
FECHA: 10/12/2014
PROF. GUÍA: Humberto Palza Cordero

SÍNTESIS MEDIANTE SOL-GEL DE PELÍCULAS DELGADAS DE SÍLICE CON NANOPARTÍCULAS DE COBRE

Las películas delgadas cerámicas se pueden utilizar como recubrimiento y como membranas para la separación de gases. Por otro lado, nanopartículas de cobre poseen variadas funcionalidades, como propiedades anti-bacterianas o capacidad catalítica para el reformado de metanol, que aportarían a las películas estas propiedades específicas. En este contexto, el objetivo del presente trabajo es desarrollar una metodología capaz de producir películas delgadas de sílice, con nanopartículas de cobre metálico en el material resultante.

La síntesis de estas películas delgadas se logra por medio de la técnica Sol-Gel, utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor de la sílice y basándose en el método de dos pasos: hidrólisis del TEOS y envejecido del Sol. Durante este segundo paso se realizan modificaciones que afectan a la película resultante: presencia de un surfactante (CTAB) para producir mesoporos, y síntesis *in-situ* de nanopartículas de cobre metálico.

Se utilizó un proceso de *dip-coating*, el cual fue corregido debido a que los soportes no eran recubiertos en toda su superficie. Para ello, se adoptó la aplicación de recubrimientos múltiples en cada muestra junto con la optimización de la viscosidad del Sol. También se eliminó la presencia de micropartículas, presentes debido al uso de soluciones básicas en la síntesis. A pesar de esto las membranas aún presentan grietas en su superficie, asociadas a defectos internos presentes debido al mayor espesor de película, limitando su uso en separación de gases. Las películas de sílice obtenidas cuentan con un espesor controlado del orden de los 1-3 μm .

En cuanto a las nanopartículas de cobre, se comprobó por medio de UV-vis que en el Sol estas se encuentran en estado reducido, presentando un pico en los 570 nm. Por medio tanto de SEM como de TEM se observó la distribución de tamaño de estas partículas, entre los 50 y 600 nm. Con respecto a las membranas nanocompuestas, por medio de Reducción por Temperatura Programada (TPR) se estimó su potencial catalítico. Este indicó que cerca de un décimo del cobre cargado en la síntesis sería cobre activo en el nanocompuesto. Sin embargo, en las pruebas de reformado no se logró medir hidrógeno como producto de reacción, indicando baja o nula actividad, que puede deberse al corto tiempo de contacto con el catalizador dentro del reactor. Por otro lado, se realizaron pruebas para conocer su capacidad anti-bacteriana. En la prueba de liberación de iones de cobre se observó potencial actividad, sin embargo la prueba de halo inhibitorio no indicó diferencia medible entre las muestras cargadas con cobre y las de control.

Se concluye que, aunque la cantidad de cobre resultante sea muy baja para las aplicaciones planteadas (en su máximo de 340 μg , 3,6% de la masa de las películas), la metodología planteada es apropiada para formar películas de 1 μm de sílice con nanopartículas de cobre metálico con la metodología planteada.

Para mi Papá;

*Porque heredarme esta paciencia y
amor por aprender fue más que tu legado:
Fue tu bendición.*

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer primero a mi núcleo familiar: a mi papá y mi mamá, porque la educación que me dieron es la que me ha traído hasta acá, y porque me apoyaron aún en el peor de mis momentos; y a mis hermanos Francisca, Gonzalo y Felipe, que siempre estuvieron atentos y listos para acompañar en buenas y malas por igual. Ha sido excelente criarme con ustedes.

A mi familia inmediata: mi Aket y primas, porque siempre me trae infinita alegría verlas; y a mis primos y tíos Varela, porque siempre aprendo mucho cuando los veo, por muy poco que suceda. De paso quiero agradecer a todos los amigos de la familia, en especial Patty, Maca y Benja. Me han tratado de forma increíble, y ojalá podamos seguir ayudándonos a futuro.

Agradezco también a todos los profesores del DIQBT por compartir conmigo lo que saben de esta hermosa carrera. Sobretudo quiero agradecer al profesor Humberto Palza, por esta increíble oportunidad de hacer un aporte a la ciencia bajo su tutela. Aprecio también toda la ayuda y los conocimientos que mi comisión me brindó durante el desarrollo de esta tesis.

A los funcionarios de la universidad que me ayudaron con mi investigación y formación. Indispensable fue la ayuda de los encargados de los varios laboratorios, incluyendo a Francisco, Paulina, Nancy y Marta. Por otro lado, difícilmente hubiese pasado la carrera sin la buena disposición de las secretarías del departamento: Gina, Irene y Erika. Necesito, eso sí, destacar a nuestro gran Juan Benavides, cuya infinita paciencia, incontables palabras de apoyo y tremenda preocupación no pueden compensarse con unas cuantas palabras.

A todos los compañeros con los que compartí durante la universidad; desde los próceres del plan común (Francisco, Gabriel, Rodrigo, Román, David y Felipe) hasta los ilustres colegas con los hicimos ciencia en el laboratorio (Jorge, Julián, Darío, Omar, Made, Moisés, Yusty y todo el resto). Quiero destacar a otros grandes ingenieros que conocí en el intertanto, sin orden en especial: Harris, Solari, Camila y Daniel, Patiño, Porras, Cami W. y tantos, tantos más.

A la gente de la Deutsche Schule, en especial al IV^oB, quienes fueron mi segundo set de hermanos y hermanas durante 12 años; a aquellos que me pilló en el gimnasio, sobre todo a Jorge y Harald; pero principalmente a mis notables amigos de la adolescencia: *Mono* Henríquez, *Gorila* Schulz, *Barbequeman* Axelito, *Braumeister* Chuler, *Lieutenant* Melko, *Keeper of The Status Quo* Klapp y los primos Binder en sus dos colores: *Kite-Instructor-Yellow* y *Rojo-Emprendedor*.

Un párrafo especial les tengo que dedicar a mis queridísimos compañeros de magíster: Francisco, Javier, y Diego: sin su ayuda no habría llegado hasta acá, tan simple como eso. Agradecimientos no bastan para expresar cuanto aprecio las horas y aventuras que hemos compartido y que seguiremos compartiendo. Quiero agradecerle también a los increíbles amigos que ellos trajeron a mi vida: Marce, Daniela, Martín, Felipe y Juan Pablo. Mi vida ha sido TANTO mejor gracias a todos ustedes.

Por último, la mejor: mi queridísima Hermosa Increíble; mi Sol, Luna, Estrellas y Firmamento: Alessandra Cristina Misad Saide. Tú que aguantas todas mis mañas, tú que me apoyas en todo, tú que durante 3 años y medio me has soportado y esperado, por fin terminé este proceso. Tengo que admitir que no sé cómo lo hubiera hecho sin ti, sin todo tu cariño y el de tu familia. Eres lo máximo y poco he hecho por merecer tan increíble compañera en mi vida. Espero que no te moleste si intento retribuírtelo en cada oportunidad que se me presente.

TABLA DE CONTENIDO

Tabla de Contenido.....	IV
Índice de Figuras.....	VI
Índice de Tablas.....	IX
Capítulo 1: Introducción.....	1
1.1 Antecedentes Generales.....	1
1.2 Separación por Membrana.....	2
1.2.1. Membranas Sintéticas: Films para la Separación.....	3
1.2.2. Membranas Sintéticas: Síntesis Según Material.....	4
1.2.3. Membranas: Usos.....	7
1.2.4. Reactores de Membrana Catalítica.....	9
1.3 Materiales Nanocompuestos.....	10
1.4 Marco Teórico.....	16
1.4.1. Sol-Gel.....	16
1.4.2. Films Delgados por Sol-Gel.....	17
1.4.3. Síntesis Nanopartículas metálicas.....	20
1.4.4. Catálisis: Reformado de Metanol.....	21
1.5 Hipótesis y Objetivos.....	22
1.5.1. Hipótesis.....	22
1.5.2. Objetivo Principal.....	22
1.5.3. Objetivos Específicos.....	22
Capítulo 2: Metodología.....	23
2.1 Técnicas Utilizadas en la Síntesis de Membranas.....	23
2.1.1. Confección de Soportes de Alúmina.....	23
2.1.2. Síntesis de los Soles Precursores de Membranas.....	23
2.1.3. Coating de Membranas.....	24
2.2 Metodologías de Síntesis.....	25
2.2.1. A0: Dilución 1:255, 1 coating (Metodología inicial).....	25
2.2.2. A1: Dilución 1:3, 4 coatings.....	25
2.2.3. A2: Método de pH corregido, Dilución 1:3, 2-4 coatings.....	26
2.2.4. Cu0: basada en A1, con 10% de cobre.....	26
2.2.5. Cu10, Cu5 y Cu2: Basada en A2, con 10%, 5% y 2% de Cobre.....	26

2.2.6. X10, X5 y X2: Xerogel de Soles de 10%, 5% y 2% de Cobre.....	27
2.3 Pruebas de Caracterización.....	27
2.3.1. Permeación	27
2.3.2. Medición viscosidad.....	29
2.3.3. Metalizado/SEM.....	30
2.3.4. TEM.....	30
2.3.5. Microscopía óptica.....	30
2.3.6. UV-vis.....	31
2.3.7. DRX.....	31
2.3.8. TPR.....	31
2.3.9. Pruebas catalíticas.....	32
2.3.10. Calibración Burbujeador/Cromatógrafo.....	35
2.3.11. Lixiviación de iones.....	36
2.3.12. Microbiología	36
Capítulo 3: Resultados.....	37
3.1 Efecto Dilución.....	37
3.2 Coating Múltiple.....	42
3.3 Efecto Control pH.....	45
3.4 Efecto Viscosidad	48
3.5 Síntesis: Nanopartículas de Cobre.....	51
3.6 Adición de Cobre a los Soles Precursores de Sílice	54
3.7 Tamaño de Partícula	55
3.8 Usos: Catálisis	57
3.9 Usos: Microbiología	62
Capítulo 4: Conclusiones.....	65
Bibliografía.....	66
Anexo A.....	69

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.1: Micrografías SEM, distintas topologías de membranas de sílice obtenidas por Sol-Gel según: (a) Método Hidrotermal; (b) Dip-Coating [2]..... 4
- Figura 1.2: Cambios de Permeación según temperatura para membranas obtenidas por Sol-Gel: (a) Con Método Hidrotermal; (b) Con Un Dip-Coating; (c) Con Dos Dip-Coating [2] 5
- Figura 1.3: Micrografías SEM, Demuestran Diferencias de espesor de membranas obtenidas por sol-Gel según la concentración de sílice en el sol precursor [4] 5
- Figura 1.4: Dependencia de la Selectividad de Membranas Cerámicas Según Su método de Síntesis [7]..... 6
- Figura 1.5: Micrografías AFM de Films Calcinados de Sílice con: (a) porosidades Esféricas ordenadas; (b) Sistema de Canales orientados horizontalmente; Obtenidos con polímeros de distinto peso molecular [10]..... 7
- Figura 1.6: Funcionamiento de Membranas de Zeolita para la Separación de Hidrógeno: (a) Aumento de la Selectividad debido a menor Permeación de CO₂ al aumentar la Presión de Entrada [10]; (b) Aumento de Selectividad debido a mayor Permeación de Hidrógeno [14]9
- Figura 1.7: Micrografías TEM de Nanopartículas metálicas en matriz de sílice: (a) Nanopartícula de Plata; (b) nanopartícula de cobre, calcinada en atmósfera oxidante; (c) Nanopartícula de cobre, reducida parcialmente por calcinación en atmósfera reductora (N₂-H₂) 11
- Figura 1.8: (a) Alambre de Cobre previo Tratamiento; (b) Alambre recubierto con Film Nanocompuesto de Cobre/Sílice [20] 11
- Figura 1.9: Micrografías TEM de Nanovaras de cobre obtenidas en solución con surfactante [24] 12
- Figura 1.10: (a) Imágenes de la Reducción de las Nanovaras de Cobre, con una misma concentración de surfactante CTAB para (i) 0,5 [mM_{Cu}] (ii) 1 [mM_{Cu}] (iii) 5 [mM_{Cu}]; (b) UV-Vis de las 3 muestras, comprobando estado metálico con el Peak de 570 nm [24]..... 12
- Figura 1.11: Etapas de Reducción de Nanopartículas de Cobre en Solución Acuosa [25] . 13
- Figura 1.12: Resultados de DRX para las varias Etapas de Reducción de Nanopartículas de Cobre, Comprobando su estado Metálico [25] 13
- Figura 1.13: Tamaño del Halo inhibitorio (para varias colonias Bacterianas) de nanopartículas obtenidas por la reducción de Acetato de Cobre con Poliacoholes [4] 14
- Figura 1.14: Actividad Anti-Bacteriana de BioVidrios Con Distintas cargas de Cobre, luego de 1, 3 y 7 días [32]..... 15
- Figura 1.15: Mecanismo de Polimerización de un Alcóxido de silicio, TEOS cuando R=CH₂CH₃..... 16
- Figura 1.16: Diagrama Del Proceso de Dip-Coating: (1) Sumersión; (2) Adhesión; (3) Extracción; (4) Secado 18
- Figura 1.17: Tiempo de Gelación VS pH. En las zonas con mayor tiempo de gelación se tiene menor tasa de aumento de viscosidad 18

- Figura 1.18: Diagrama explicativo de agregación y crecimiento de partículas según acidez 19
- Figura 2.1: Diagrama demostrativo del Dip-Coating, con los pasos de (A) Sumersión; y (B) Retiro tangencial y secado al aire 24
- Figura 2.2: Plano Equipo de Permeación; (1) Entrada gas de Muestra; (2) Acumulador; (3) Sensor de Presión zona alta (SP1); (4) Valvula de aguja; (5) Celda con muestra; (6) Sensor de presión de zona baja (Sp2); (7) Válvula de Sobrepresión; (8) Válvulas de corte para vacío; (9) Bomba de Vacío 28
- Figura 2.3: Curva de Muestra de una prueba de permeación..... 29
- Figura 2.4: (1) entrada gas carrier con válvula de aguja; (2) rotámetro; (3) Valvula de 3 Vías (primer By-pass) (4) Burbujeador; (5) Primer By-pass (burbujeador) con válvula de una vía; (6) Indicador de presión de entrada (IP1); (7) Valvula de Corte (segundo By-pass, Celda); (8) Celda de Reacción y Horno; (9) Acumulador de Productos Gaseosos, con Indicador de presión (IP2) y toma-muestras; (10) Salida de Gases con válvula de corte.... 32
- Figura 2.5: Modelo 3-D de la disposición Espacial del equipo de Catálisis..... 33
- Figura 2.6: Instalación del Sistema de Reacción en el laboratorio de polímeros 35
- Figura 3.1: Análisis de permeación para muestras de membrana A0 sin calcinar, 1 coating (Azul) y Soporte sin Membranas (Rojo)..... 37
- Figura 3.2: Micrografías SEM: Acercamiento 2000x. un *coating* para distintas Diluciones: (a) sin *coating*; (b) Dilución 1:255; (c) Dilución 1:127; (d) Dilución 1:32 38
- Figura 3.3: Micrografía SEM; Borde de Muestra de un *Coating* a dilución 1:32. Acercamiento de 200x 39
- Figura 3.4: Brillo de Metalizado debido a Presencia de Sílice. (a) sin *Coating*; (b) Sílice Presente sólo en el Borde; (c) Sílice sobre toda la Muestra..... 39
- Figura 3.5: Muestras de Membranas con Cobre Sintetizadas según Cu_0 , síntesis basada en Al incluyendo cobre. (a) Vista del Borde; (b) Vista de Corte de Sección..... 40
- Figura 3.6: Micrografías SEM de Membrana Heterogénea obtenida a partir de un *coating* Al en Dilución 1:3. Acercamiento al borde de la zona con membrana de 500x (a) y 2000x (b) 41
- Figura 3.7: Microscopía óptica; Muestra de un *coating* Al, dilución 1:3. Acercamiento de 20x..... 42
- Figura 3.8: Micrografía SEM; Sección de Corte de membrana sintetizada según A2 (2 recubrimientos) para medir su espesor, de ~ 1 [μm]..... 43
- Figura 3.9: Cambios presentes en la Superficie para una misma zona, entre (a) Primer *Coating*; y (b) Segundo *Coating*. Destaca la propagación de grietas presentes en (a) y la aparición de otras nuevas 44
- Figura 3.10: Cantidad de Sílice Agregada en promedio por cada recubrimiento según síntesis A2 45
- Figura 3.11: Micrografía SEM: Membranas con partículas micrométricas, sintetizadas según Al (2 recubrimientos). Acercamiento de 200x (a) y 2000x (b)..... 46

- Figura 3.12: Representación de los métodos de control de pH: (a) Método Inicial (b) Método Corregido. Las flechas ilustran como las aplicaciones de ácido o base provocan una caída o aumento en el valor de pH, respectivamente 47
- Figura 3.13: Micrografías SEM; Muestras de soles con método de pH corregido, dilución 1:3 (síntesis A2). (a) 4 Recubrimientos; (b) 2 Recubrimientos 47
- Figura 3.14: Resultados de Permeación según la Viscosidad de dos *Batches* distintos de Sol según Síntesis A2, Todas con 4 Recubrimientos 49
- Figura 3.15: Micrografía SEM: Corte Transversal de muestra con 2 recubrimientos A2; Se observa espesor de 1 [µm] y superficie lisa, sin grietas 50
- Figura 3.16: Solución de acetato de cobre: (a) En Sol A1; (b) En etanol con HCl; (c) En etanol con HCl+CTAB 51
- Figura 3.17: UV-Vis de soluciones de Cobre Con CTAB; Obtenidas por dilución de 1/10 de una solución 10% Cu y 1/100 de una solución 2% de cobre. 52
- Figura 3.18: Solución de Acetato de cobre en Agua con: (a) CTAB; (b) CTAB+HCl 53
- Figura 3.19: DRX de muestras X10, y acercamiento a la zona de 20-60° 54
- Figura 3.20: Micrografías TEM de Muestra X10: Xerogel con 10% cobre. Se observa el cobre inmerso dentro de la sílice (A) Nanopartículas de ~50 [nm], dispersas; (B) aglomerados de mayor tamaño, entre 50-600 [nm] 55
- Figura 3.21: Micrografías SEM de Muestras según síntesis Cu10 (Dilución 1:3, 10% de cobre, 4 coatings): (a) Vista de corte; (b) Vista de Superficie 56
- Figura 3.22: Distribución de Tamaño de Partícula Según: Cantidad (a) y Masa (b) 57
- Figura 3.23: Resultados TPR muestra X10 (xerogel, 10% cobre), con picos en 250 [°C] y de 300 a 500 [°C] 58
- Figura 3.24: Resultados Prueba de Lixiviación con Calibración Corregida 63
- Figura 3.25: Estado Final en las pruebas de halo inhibitorio; En la parte superior se observan las muestras de control, y abajo las muestras con cobre. Izquierda: Sintetizada por Cu2; Derecha: Sintetizada por Cu10. Ninguna presenta diferencias con el control. 64
- Figura A.1: Cambios de Permeación en membranas de Sílice obtenida por deposición de vapores químicos aumentados por plasma (PECVD), según la temperatura de post-tratamiento para variados gases [8] 69
- Figura A.2: Cambios en Permeación y Selectividad según temperatura para Hidrógeno y nitrógeno, en membranas de: (a) Alúmina porosa; (b) Nanocompuesta, Sílice-Alúmina [16] 69
- Figura A.3: Conversión para el reformado de metanol en reactores de membrana catalítica a diversas temperaturas (Revisión de diversas publicaciones) [3] 70
- Figura A.4: Pruebas de Durabilidad ante alta temperatura (A) Actividad catalítica para Catalizador de Cu/ZnO/ZrO₂/In₂O₃ (B) Actividad Catalítica Para Catalizador de Cu/ZnO/ZrO₂/Y₂O₃/In₂O₃, con mejor estabilidad a los 500°C [37] 70
- Figura A.5: (A) Muestra de Nanocompuesto de Cobre/Sílice; (B) Escritura con Láser Sobre el Nanocompuesto; (C) Borrado con LÁSER [22] 71
- Figura A.6: Diagrama Explicativo de la acción de las Nanopartículas Modificadas con Glucosamina, Más eficientes al ser irradiadas con Radiación ultravioleta [27] 71

ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla 1.1: Tabla explicativa de Procesos de separación por membrana[11]..... 8
- Tabla 1.2: Actividad Anti-Bacteriana luego de varios lavados para fibras de bambú cargadas con Nanopartículas de cobre [29]..... 15
- Tabla 3.1: Resultados EDX para muestras según síntesis *Cu10* 55
- Tabla 3.2: Masa Esperada de Cobre en muestras *Cu2*, *Cu5* y *Cu10* 57
- Tabla 3.3: Masa Total de Cobre Activo en *Cu2*, *cu5* y *Cu10* (corrección según TPR) 59
- Tabla 3.4: Porcentaje de Metanol y agua según Presión del Carrier y Temperatura del Burbujeador 60
- Tabla 3.5: Resultados Cromatografía de Gases; Reacción de Membrana sintetizada según *Cu10*, 4 recubrimientos; operada a 250°C con carrier a 10 Psi y burbujeador a 57°C 61

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES GENERALES

A lo largo de la historia, el ser humano ha resuelto muchos de los desafíos que se le han presentado a través del descubrimiento y desarrollo de nuevos materiales. Estos materiales, por lo general, fueron generados para satisfacer necesidades específicas, ampliando luego su uso para otras aplicaciones.

La ciencia de los materiales es el campo que se encarga de estudiar qué relación tiene la estructura a nivel atómico de la materia con respecto a su comportamiento a escala macroscópica. La ingeniería de materiales busca aprovechar los conocimientos generados por la ciencia de materiales para obtener un material con estructura y (por lo tanto) propiedades determinadas [1].

Actualmente, las investigaciones de membranas han tomado un rol protagónico dentro de la ciencia de los materiales, dado su potencial y versátil uso para la separación de la materia. En especial cabe destacar su aplicación en energías renovables; se ha propuesto al hidrógeno como vector de energía, pero el proceso para obtenerlo a partir de fuentes renovables depende crucialmente de un paso de separación de gases. Las membranas cerámicas han demostrado ser una opción eficiente para lograr este objetivo[2].

Para producir hidrógeno en cantidades comerciales se necesitará escalar estas tecnologías de separación y también las de producción, por lo que se investiga el uso de reactores de membrana catalítica para el reformado de alcoholes [3] que realizarían ambos pasos en una sola operación unitaria. Dentro de ellos destacan las membranas cerámicas con nanopartículas de cobre, considerando tanto su costo de producción como su eficiencia y actividad catalítica.

Otras investigaciones en ciencias de los materiales aprovechan las mismas técnicas de producción de las membranas para producir recubrimientos de variados tipos. Dada la actividad antibacteriana de las nanopartículas de cobre [4], estas pueden ser incluidas para crear recubrimientos antibacterianos.

Así, todas estas investigaciones se realizan con materiales sólidos, que pueden categorizarse según su composición (metálico, polimérico, cerámico o híbrido) y según su forma macroscópica (sólido denso, polvo o film).

La clasificación según su composición define su estructura atómica, que, como ya se mencionó, define sus propiedades. Además, cada tipo de material tendrá distintos métodos de síntesis disponibles según la forma en que se desee obtener finalmente:

- Los materiales metálicos se definen con facilidad, como aquellos compuestos formados únicamente por átomos metálicos, de uno o más elementos, unidos por enlace metálico. Dado su alto punto de fusión y maleabilidad, son materiales resistentes y duraderos, aunque son susceptibles a la degradación y pueden ser costosos. Se suelen sintetizar como sólidos densos por medio de fundición, aunque otras técnicas de síntesis permiten la obtención de polvos y films.

- Los polímeros son conformados por macromoléculas orgánicas; principalmente átomos de carbono e hidrógeno unidos por enlaces covalentes. Sus propiedades varían considerablemente con su largo de cadena, pero siempre cuentan con un punto de fusión bajo y una alta flexibilidad. La polimerización obtiene al material en forma particulada (polvo o pellets), donde se puede procesar para obtener sólidos densos o films.
- Los materiales cerámicos son materiales inorgánicos, formados por óxidos metálicos. Comparativamente, tiene mucho mayor punto de fusión y dureza, pero son más frágiles y por lo mismo menos maleables. Además, al ser un óxido, son más estables químicamente. Cuenta con diversos métodos de síntesis, con los que se suelen obtener polvos o sólidos densos, aunque algunos permiten la obtención de films.
- Los materiales híbridos, o compuestos, son mezclas heterogéneas sólidas, formadas por una fase continua que será la mayor parte del material (matriz) y una fase dispersa (relleno). La presencia del relleno alterará diversas propiedades de la matriz; por ejemplo, puede darle o restarle resistencia mecánica, o mejorar su conductividad eléctrica. La síntesis de un material compuesto suele lograrse por medio de la inclusión del relleno en durante la síntesis de la matriz, o por medio de post-procesamiento en el cual son mezclados.

La forma macroscópica que tendrá un material es de suma importancia ya que determinará sus posibles aplicaciones. Los sólidos densos tendrán una variedad de aplicaciones, entre estructurales, contenedores, y un sinnúmero de equipos, herramientas y productos que se utilizan y consumen a todo nivel. Los polvos, por su parte, se utilizan directamente como agentes abrasivos, o como soportes en catálisis. También tienen la posibilidad de sinterizarse y obtener un sólido poroso, que tendrá aplicaciones distintas a los sólidos densos. Por último, un film puede utilizarse como recubrimiento para otro material. Básicamente, se obtiene un material híbrido, donde el recubrimiento le aporta sus propiedades a la superficie del material, como por ejemplo dureza (si se trata de un material cerámico) o conductividad (si la película es metálica), mientras el cuerpo que fue recubierto funciona como soporte, la estructura que aportará la resistencia mecánica y volumen al material.

Además de funcionar como recubrimiento, los films delgados y ultradelgados (de espesor micrométrico y nanométrico, respectivamente) son aptos para utilizarse como barrera semipermeable en operaciones de separación por membrana. En estos casos se aprovechan que las técnicas para obtener films obtienen el material de espesor delgado, de modo que la difusión de las especies a separar sea dentro de un tiempo acotado.

1.2 SEPARACIÓN POR MEMBRANA

La separación de la materia ha sido uno de los desafíos permanentes al cual el ser humano ha respondido con el desarrollo de nuevos materiales, como se mencionaba previamente. Casos como la fundición de minerales para extraer sus metales (que requería de un recipiente capaz de aguantar la temperatura de fusión del metal) fueron un simple precedente para lo que se lograría más adelante. Con la revolución industrial, la ingeniería se centra en el desarrollo de nuevos

materiales para optimizar sus varios procesos. Estos esfuerzos culminarían en la ciencia e ingeniería de materiales, cuyos avances apoyarían numerosas operaciones unitarias.

Dentro de estas operaciones unitarias dependientes de la ciencia de los materiales destaca la separación por membranas. Como ya se mencionó, esta consiste en la utilización de una barrera semipermeable, que, por medio de una fuerza motriz, causa el paso preferencial de ciertas especies de una mezcla o solución a través de ella. Las especies que no atraviesan la membrana son referidas como “retenido”, “rechazo” o en algunas ocasiones como “solvente”; las especies que la membrana no retiene son llamadas usualmente “permeado”, en ocasiones “soluto”.

Durante siglos, la separación por membranas era sinónimo del uso de membranas naturales, ya sean fibras vegetales o tejidos animales, aprovechando los mecanismos que los mismos seres vivos utilizan para sus funciones vitales. Desde mediados del siglo XX se han desarrollado técnicas para crear y utilizar membranas sintéticas, para optimizar las operaciones ya existentes y generar nuevas posibilidades de separación.

Una característica especialmente importante de la separación por membranas, incluso cuando se realizaba solamente con membranas naturales, es su versatilidad. Un mismo equipo puede adaptarse para utilizar membranas de composición radicalmente distinta, para así lograr la separación de una mezcla donde la membrana nueva opera con mayor eficiencia. Esta propiedad se mantiene e incluso se acrecienta con la aparición de las membranas sintéticas, donde membranas de un mismo material pueden adaptarse para distintos usos si son sintetizadas por métodos distintos.

1.2.1. MEMBRANAS SINTÉTICAS: FILMS PARA LA SEPARACIÓN

Las membranas sintéticas son todas logradas como films sobre soportes porosos, aptos para su operación con fluidos. La ciencia de membranas es una rama de la ciencia de materiales, encargada de estudiar la composición, aplicación, funcionamiento y rendimiento de las membranas que sean creadas. Además, considera cómo es que su método de síntesis y las condiciones de operación afecta los factores anteriores. Así, presentará todos los datos de relevancia necesarios para una evaluación económica que considere las membranas como opción para una operación de separación.

Los avances que la ciencia de membranas ha tenido durante los últimos 40 años han posicionado a su principal producto como una parte importante del mercado productivo, esperando alcanzar ventas de 25,7 millardos de dólares para el 2017 [5]. Se presenta como una alternativa de separación con una ventaja considerable sobre otras técnicas, ya que tiene requerimientos energéticos mucho menores. En comparación, la destilación necesita grandes cantidades de calor para separar líquidos según su punto de ebullición, y la adsorción por cambio de presión (PSA, *pressure swing adsorption*) necesita de la compresión y sucesiva descompresión para separar gases, mientras una membrana puede operar a temperatura ambiente con una sobrecarga de presión.

1.2.2. MEMBRANAS SINTÉTICAS: SÍNTESIS SEGÚN MATERIAL

Siendo las membranas sintéticas básicamente películas de espesor micro o nanométrico, estas se clasifican según material de la misma manera que los anteriores, teniéndose membranas puras de materiales metálicos, poliméricos o cerámicos, y membranas híbridas, de materiales compuestos, que son de sumo interés debido a su versatilidad. A continuación se detalla los métodos de síntesis para los films o membranas puras, para luego indicar sus posibles modificaciones hacia materiales compuestos.

Entre las membranas de materiales puros, las membranas poliméricas tienen ciertas facilidades en su síntesis ya que su formación se realiza en la etapa de procesamiento, usualmente por extrusión del material plástico o por “*sputtering*” sobre el soporte. Las propiedades mismas de la membrana, incluidas sus propiedades de barrera, dependerán fuertemente del polímero utilizado y su peso molecular.

Membranas puras de materiales cerámicos, como la sílice, circonia y alúmina, cuentan con la ventaja de ser más duras que su competencia, propiedad que conlleva una mayor resistencia y vida útil. Todo esto bajo la condición de utilizar un soporte apropiado, que le aporte resistencia mecánica suficiente para aguantar la diferencia de presión necesaria en su operación. El soporte también dictará que métodos de síntesis se pueden utilizar, siendo los dos más utilizados el Sol-Gel y deposición de vapores químicos (CVD, de sus siglas en inglés).

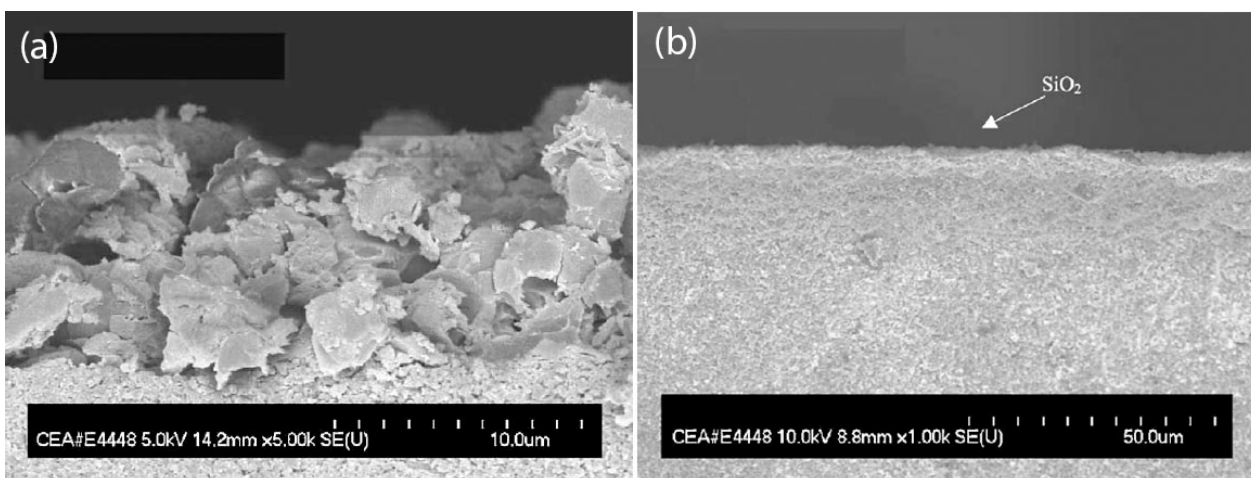


FIGURA 1.1: MICROGRAFÍAS SEM, DISTINTAS TOPOLOGÍAS DE MEMBRANAS DE SÍLICE OBTENIDAS POR SOL-GEL SEGÚN: (A) MÉTODO HIDROTÉRMICO; (B) DIP-COATING [6]

La comparación entre estos distintos métodos de síntesis, además de sus posibles modificaciones, siempre ha sido de mayor importancia en las investigaciones en materias de membranas. DeSisto y colaboradores [6], trabajando con membranas de Sílice obtenidas por Sol-Gel, concluyen que con el uso de *Dip-Coating* se logran mejores resultados que por el método Hidrotérmico. Esto se veía reflejado tanto en su topología (observada por SEM en la Figura 1.1) como en sus propiedades de barrera (Figura 1.2). Es más, como se observa en la última figura, por medio de varios *Dip-Coating* se pueden obtener aún mejores propiedades de barrera.

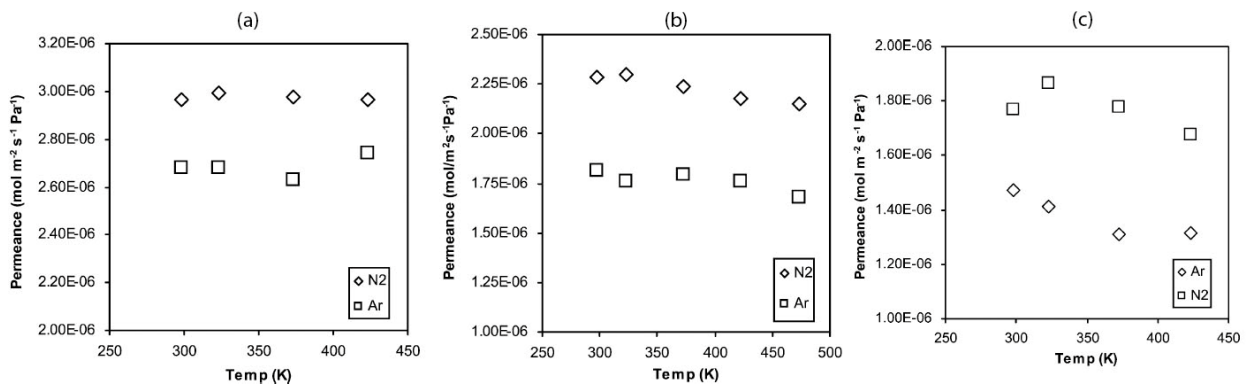


FIGURA 1.2: CAMBIOS DE PERMEACIÓN SEGÚN TEMPERATURA PARA MEMBRANAS OBTENIDAS POR SOL-GEL: (A) CON MÉTODO HIDROTERMAL; (B) CON UN DIP-COATING; (C) CON DOS DIP-COATING [6]

Actualmente, todavía se investigan profundamente los efectos que pueden producir cambios tan básicos como la concentración de Sílice en el Sol precursor, como se observa en la Figura 1.3. El estudio, realizado por Winnubst [7], también estudia los efectos de este mismo parámetro sobre la permeabilidad de varios gases y la selectividad del hidrógeno con respecto a ellos.

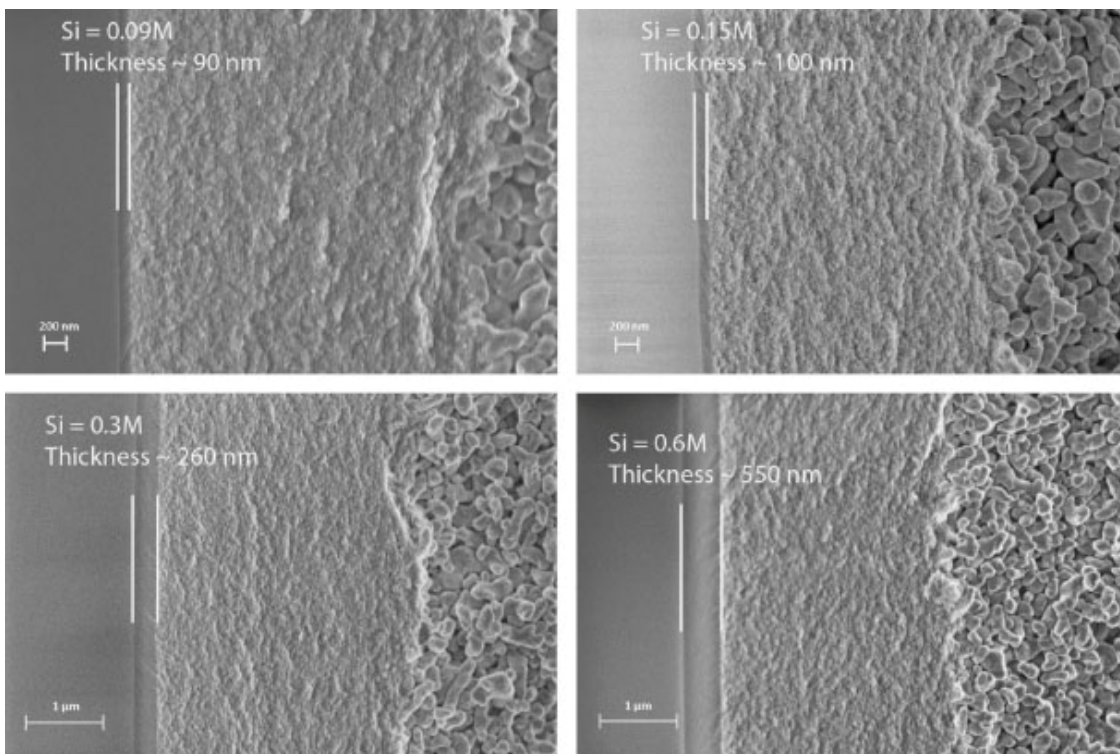


FIGURA 1.3: MICROGRAFÍAS SEM, DEMUESTRAN DIFERENCIAS DE ESPESOR DE MEMBRANAS OBTENIDAS POR SOL-GEL SEGÚN LA CONCENTRACIÓN DE SÍLICE EN EL SOL PRECURSOR [4]

Winnubst y colaboradores sintetizaron sus membranas por Sol-Gel, utilizando una combinación de reactantes para la formación de la sílice en el Sol. Esta técnica fue utilizada también por el equipo de Tsuru en 2009 [8], quien comparó sus resultados con aquellos obtenidos por CVD y otros materiales (Figura 1.4). Cabe destacar los resultados más recientes que este

mismo equipo ha logrado trabajando más profundamente con esta técnica, agregando tratamientos térmicos luego de la deposición [9] (Anexo A, Figura A.1).

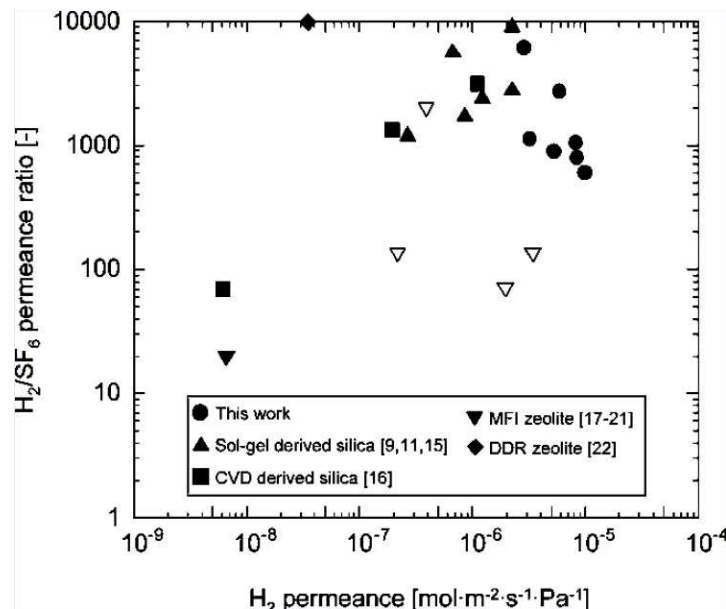


FIGURA 1.4: DEPENDENCIA DE LA SELECTIVIDAD DE MEMBRANAS CERÁMICAS SEGÚN SU MÉTODO DE SÍNTESIS [8]

Por último, una modificación de suma importancia en la síntesis de membranas cerámicas obtenidas por Sol-Gel es el uso de moldeadores, con los cuales se obtienen mesoporosidades de tamaños determinados en el material. Esta técnica, desarrollada inicialmente por Brinker y colaboradores hacia el 97 [10], ha avanzado considerablemente, teniéndose estudios recientes donde el moldeador es un polímero diseñado específicamente para obtener el tamaño de poro deseado [11], como se observa en la Figura 1.5.

Las membranas metálicas no se han llevado más allá de prototipos a escala de laboratorio. Dado que los metales son materiales macizos, es difícil que una molécula pase a través de ellos, por lo que uso se limita a la separación de ciertos gases. Específicamente, las membranas metálicas tienen una alta selectividad para la permeación del hidrógeno, pero (dado todo lo anterior) tiene un flujo específico muy bajo en comparación a la competencia. Además, su costo es muy elevado, ya que sólo por CVD se obtienen de un espesor apropiado.

Una membrana compuesta, al igual que con los films, tendrá propiedades similares al de la matriz pura, siendo estas alteradas por el relleno. Por ejemplo, una membrana polimérica suele ser dopada para alterar sus propiedades de barrera, ya sea con una fase dispersa cerámica o metálica. Las partículas de relleno se vuelven obstáculos para el flujo de las especies permeadas, o, en ocasiones, se vuelven un punto por donde se canalizan otras especies, aumentando su flujo y selectividad. El dopado con rellenos metálicos también se usa para agregarle conductividad eléctrica a la membrana.

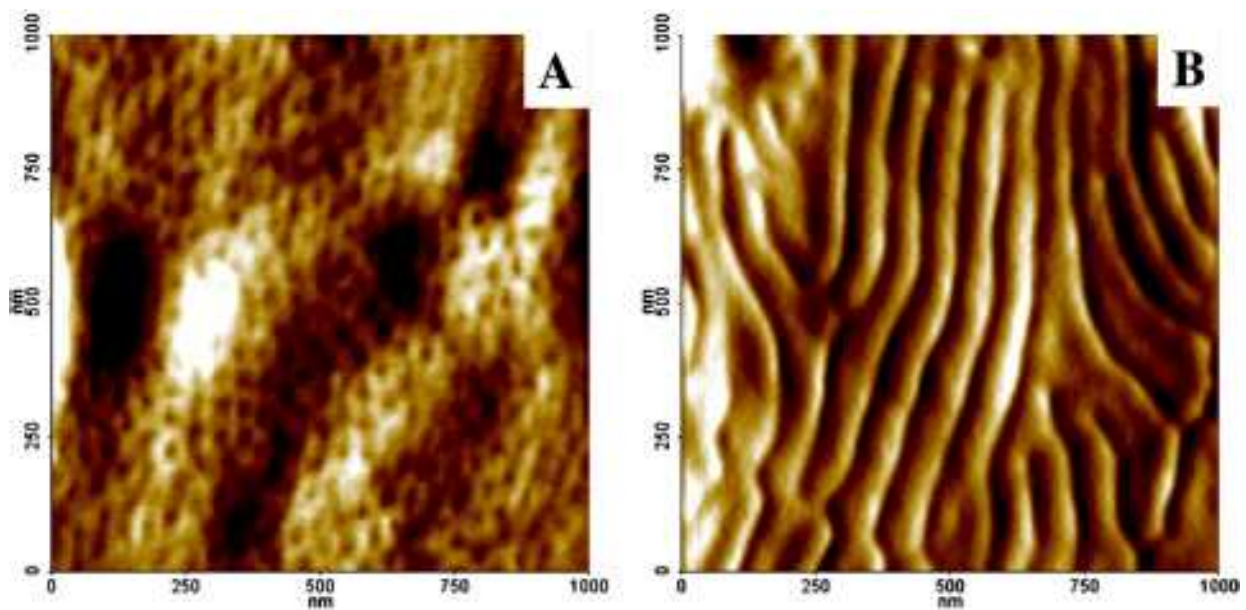


FIGURA 1.5: MICROGRAFÍAS AFM DE FILMS CALCINADOS DE SÍLICE CON: (A) POROSIDADES ESFÉRICAS ORDENADAS; (B) SISTEMA DE CANALES ORIENTADOS HORIZONTALMENTE; OBTENIDOS CON POLÍMEROS DE DISTINTO PESO MOLECULAR [11]

Las membranas de matriz cerámica se dopan principalmente con rellenos metálicos para alterar sus propiedades químicas, donde el metal aporta actividad catalítica al material. Esto también puede aprovecharse para modificar el tamaño de poro de la membrana, o retener especies adicionales según la afinidad de éstas al metal.

1.2.3. MEMBRANAS: USOS

Como ya se mencionó, las aplicaciones de una membrana son de suma importancia en su diseño y el fin último de su investigación. En la Tabla 1.1 se encuentran ordenadas según la fuerza motriz que provoca el movimiento de las especies, indicando el tamaño de las partículas que trabajan.

En micro y ultrafiltración, la fuerza motriz es una diferencia de presión (diferencia que debe ser mayor al disminuir el tamaño de poro) y se utiliza para retener partículas indeseadas en suspensión dentro de una mezcla líquida o gaseosa. La ultrafiltración llega a tener un tamaño de poro capaz de retener macromoléculas, por lo que su uso es de suma importancia en procesos biotecnológicos. La membrana utilizada puede ser polimérica o cerámica.

Osmosis inversa es la principal técnica de desalinización utilizada en el mundo. Su fuerza motriz también es un cambio de presión, donde se vence la presión osmótica del solvente y éste permea la barrera dejando retenidas las sales y cualquier otro material en suspensión. Las membranas utilizadas son de materiales poliméricos o cerámicos.

La diálisis se utiliza para la separación de iones dentro de un líquido. Usa el gradiente de concentración como fuerza motriz, mientras la electrodiálisis utiliza voltaje (una diferencia de potencial eléctrico) para el mismo fin.

TABLA 1.1: TABLA EXPLICATIVA DE PROCESOS DE SEPARACIÓN POR MEMBRANA[12]

Proceso	Fuerza Motriz	Permeado Usual	Retenido Usual
Microfiltración	Diferencial de Presión 10 psi	Agua y Especies Disueltas	Materia en Suspensión
Ultrafiltración	Diferencial de Presión 10-100 psi	Agua y Sales	Materia biológica, Coloides y macromoléculas
Separación de Gases	Diferencial de Presión 1-100 atm	Gases y Vapores	Gases y vapores impermeables a la membrana
Osmosis Inversa	Diferencial de Presión 100-800 psi	Agua	Casi todo material disuelto y en suspensión
Diálisis	Diferencial de Concentración	Iones y moléculas orgánicas de bajo peso molecular	Materia Disuelta y en suspensión con peso molecular >1000
Electrodiálisis	Voltaje	Iones	Toda especie no-iónica y macromolecular

La separación de gases, como su nombre lo indica, es utilizada para separar los componentes de una mezcla gaseosa. Su fuerza motriz es una diferencia de presión entre ambos lados de la membrana, cuyo tamaño de poro o afinidad a ciertas especies causa una permeación selectiva. Se pueden utilizar membranas poliméricas, cerámicas, o, si el permeado es hidrógeno, metálicas.

La mayor parte de los estudios se centran en aplicaciones específicas para ciertas membranas y su funcionamiento en comparación con sus símiles. Por ejemplo, se tiene el trabajo reciente de Sjöberg, Sandström y Hedlund [13], donde las membranas de Zeolita disminuían su permeación de CO₂ al aumentar la presión de entrada, mientras la permeación de H₂ permanecía inalterada (Figura 1.6, a). En cuanto a hidrógeno, este ha tenido una importancia mayor en las investigaciones debido a su potencial como vector energético, como indican Nenoff y Ockwig [2] en su revisión del 2007. Esta materia sigue en investigación, con trabajos como el de Téllez y colaboradores [14], quienes reportan membranas con mayor selectividad de hidrógeno por sobre metano (Figura 1.6, b).

Otros estudios recientes incluyen el desarrollo de nuevas membranas compuestas, como las reportadas por David y Kopac [15], de paladio y alúmina, que lograban obtener hidrógeno con 99,5% de pureza. También se investigan membranas nanocompuestas [16], donde se reporta una mejora considerable en selectividad (Anexo A, Figura A.2).

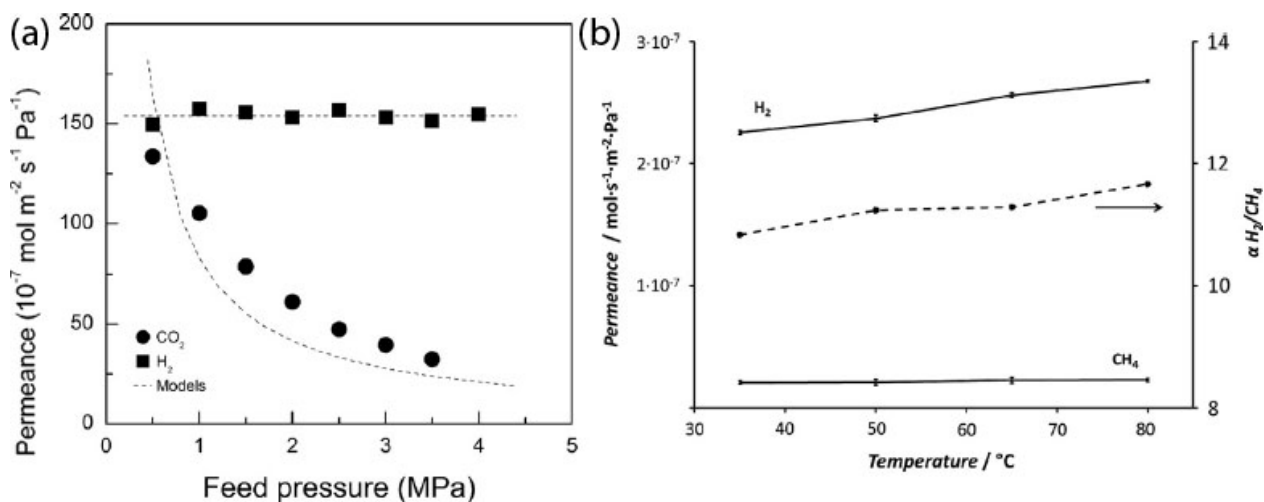


FIGURA 1.6: FUNCIONAMIENTO DE MEMBRANAS DE ZEOLITA PARA LA SEPARACIÓN DE HIDRÓGENO: (A) AUMENTO DE LA SELECTIVIDAD DEBIDO A MENOR PERMEACIÓN DE CO_2 AL AUMENTAR LA PRESIÓN DE ENTRADA [10]; (B) AUMENTO DE SELECTIVIDAD DEBIDO A MAYOR PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO [14]

Además, todavía se logran avances en dilucidar los mecanismos exactos de transporte a través de las membranas cerámicas [17] que finalmente permiten predecir mejor la permeabilidad y selectividad de una membrana dada.

Por último, cabe mencionar una categoría paralela de usos para las membranas, los reactores de membrana. En ellos se aprovecha de realizar dos operaciones unitarias a la vez, de reacción y separación. De este modo se obtiene el producto deseado ya con una etapa de purificación, y además se aumenta el rendimiento del reactor al reducir la concentración de uno de los productos, causando mayor consumo de los reactantes debido al principio de Le Chatelier.

1.2.4. REACTORES DE MEMBRANA CATALÍTICA

Dentro de los reactores de membrana se tiene una subcategoría: los reactores de membrana catalítica. En ellos se aprovecha la membrana como una superficie donde pueden suceder reacciones de catálisis heterogénea, si ésta cuenta con sitios catalíticos apropiados.

Los reactores de membrana catalítica se han vuelto clave en una variedad de rubros, pero dentro de ellos destaca su prometedor uso en aplicaciones energéticas. Por medio de catálisis heterogénea se puede obtener hidrógeno a partir de alcoholes, cuya importancia radica en su potencial alteración del mercado energético. Dado que no existen depósitos naturales de hidrógeno en la tierra, su uso sería más como un *vector de energía*, para su transporte y almacenamiento en forma física. En este caso todo hidrógeno que se necesite consumir debe ser previamente manufacturado, donde, gracias a los reactores de membrana, sería posible contener la emisión de gases contaminantes que se produzcan de forma secundaria. Así, la única emisión atmosférica producida por el hidrógeno sería el producto de su oxidación: agua.

Otro punto importante a favor del hidrógeno es que se están desarrollando tecnologías donde su consumo será de alta eficiencia, las celdas de combustible. Éstas transforman la energía química contenida dentro de la molécula de hidrógeno a energía eléctrica, reportándose hasta 60% de recuperación en celdas de intercambio protónico (PEMFC) [18]. Su funcionamiento se basa en el uso de dos electrodos unidos por medio de transporte sólido. En el primer electrodo la

molécula de H₂ es descompuesta, de modo que los núcleos viajan por el medio de transporte hasta el segundo electrodo, expuesto al comburente que finaliza la reacción. Los electrones por su parte recorren el circuito eléctrico conectado entre los dos electrodos, generando una corriente.

Un problema considerable de las celdas de combustible PEMFC son sus electrodos de platino. Es muy común que existan trazas de monóxido de carbono si el combustible de hidrógeno se obtuvo a partir de hidrocarburos, trazas que envenenan y desfuncionalizan estos electrodos. Es por ello que el paso de separación de los gases es de suma importancia para esta tecnología. Aparte de ello, las PEMFC son considerablemente más duraderas que otras celdas de combustible, ya que todos sus componentes funcionales son sólidos y con buena resistencia mecánica.

Los estudios que van centrados en la obtención del hidrógeno han puesto un énfasis especial en el uso de reactores de membrana. En la revisión de Basile se registraron los resultados obtenidos en los últimos 10 años para obtener hidrógeno a partir de alcoholes [3], utilizando principalmente catalizadores de materiales cerámicos con sitios catalíticos de cobre (Anexo A, Figura A.3).

Estos materiales, cuyos sitios catalíticos son cúmulos de cobre de diámetro nanométrico, caen dentro de la categoría de los *nanocompuestos*, ya que son materiales compuestos donde la fase dispersa es de nanopartículas.

1.3 MATERIALES NANOCOMPUESTOS

Las propiedades de un nanocompuesto pueden ser radicalmente distintas a las de un material compuesto con la misma combinación de materiales, inclusive en el caso de films y membranas. Esto se debe a que las propiedades físicas, mecánicas y químicas de las partículas se alteran al reducir su diámetro a escala nanométrica. Estos cambios van más allá de un factor de escalamiento; se deben al aumento en la relación de aspecto (superficie/volumen) y al confinamiento de las cargas móviles, entre otros efectos.

Estos factores afectarán de diversas maneras a las propiedades de las partículas, dependiendo del tamaño de partícula y también su forma. Estos cambios en sus propiedades se transmiten, a su vez, hasta el nanocompuesto creado. Algunas de estas se transmitirán directamente, como la absorción de determinadas longitudes de onda, mientras que otras se traducirán en un cambio en las propiedades del compuesto, como sucede con las propiedades de barrera. Por último, se tiene la posibilidad de generar nuevas propiedades debido a la interacción matriz-nanorelleno, como sucede con los catalizadores nanocompuestos.

Una parte importante de los estudios de nanocompuestos con relleno metálico han aplicado la técnica Sol-Gel para incorporar las nanopartículas en matrices cerámicas. En la revisión hecha por Tondello y colaboradores [19] se recopilaron múltiples estudios donde sintetizaron e identificaron nanopartículas por medio de TEM, como se observa en la Figura 1.7. En (a) se tiene una partícula de plata de 10 [nm] de diámetro, mientras que las partículas de cobre en (b) y (c) fueron sintetizadas por el mismo método, teniéndose un distinto estado de oxidación debido a que la calcinación de (c) fue realizada con atmósfera reductora.

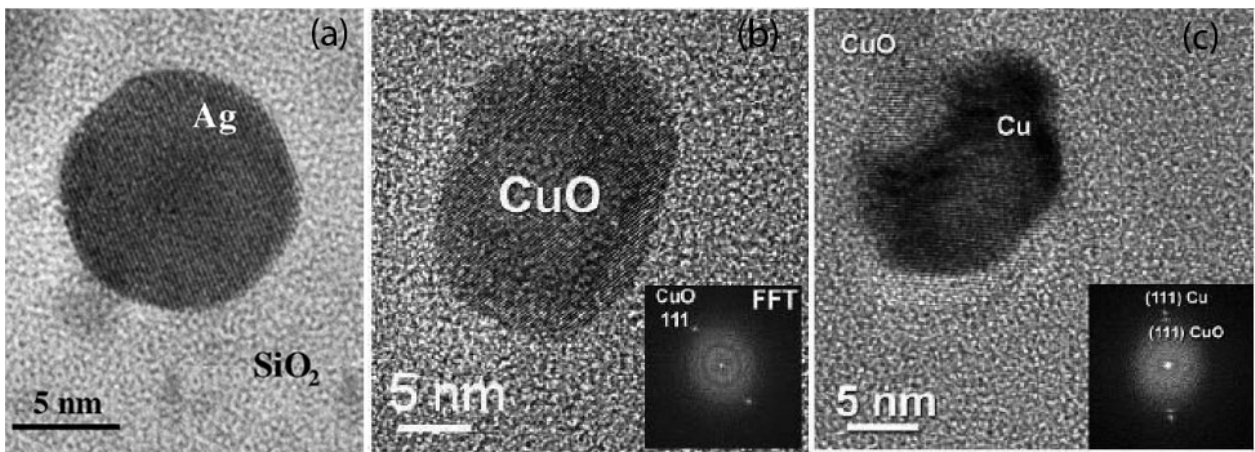


FIGURA 1.7: MICROGRAFÍAS TEM DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EN MATRIZ DE SÍLICE: (a) NANOPARTÍCULA DE PLATA; (b) NANOPARTÍCULA DE COBRE, CALCINADA EN ATMÓSFERA OXIDANTE; (c) NANOPARTÍCULA DE COBRE, REDUCIDA PARCIALMENTE POR CALCINACIÓN EN ATMÓSFERA REDUCTORA (N_2-H_2)

Estudios más recientes apuntan por lo general a métodos novedosos para la integración de las nanopartículas a la matriz, como el estudio hecho por Saber Teherani y colaboradores [20]. Ellos modifican el método Sol-Gel con las nanopartículas para depositar el material cerámico de manera electroquímica, en una sola etapa, de modo de recubrir alambres (Figura 1.8).

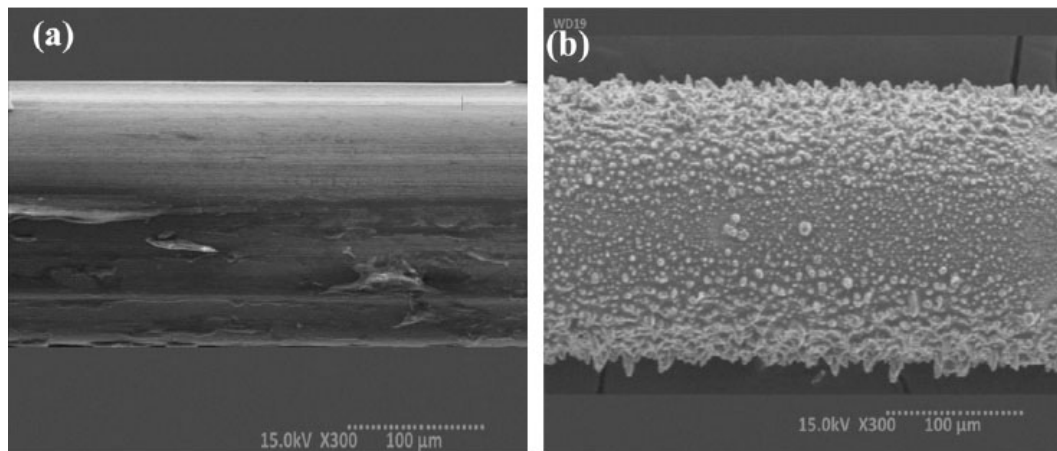


FIGURA 1.8: (A) ALAMBRE DE COBRE PREVIO TRATAMIENTO; (B) ALAMBRE RECUBIERTO CON FILM NANOCOMPUESTO DE COBRE/SÍLICE [20]

Otros usos novedosos que se han logrado con nanocompuestos incluyen las celdas solares desarrolladas por Trimmel [21] y su equipo, con un 0,4% de eficiencia. Además destaca el esfuerzo liderado por Igor Dmitruk [22], que demostró el posible uso de nanocompuestos de cobre/sílice para realizar grabaciones con láser, que pueden ser borradas con un láser de longitud de onda distinta (Anexo A, Figura A.5).

Los materiales nanocompuestos han logrado posicionarse en el mercado dentro de variados rubros, con productos especiales para empaques y una participación importante en las industrias automovilística y aeroespacial [23]. Las investigaciones actuales podrían llevarlo a crecer a más del doble de su participación en un lapso de 4 años.

Parte vital del desarrollo de un material nanocompuesto es la síntesis de las nanopartículas con la que es rellenado, ya que puede afectar su tamaño y forma de distintas maneras y por ende sus propiedades.

Gran parte de las investigaciones en este ámbito busca obtener métodos de síntesis distintos, como el caso de De y Mandal [24], cuyas nanovarvas se aprecian en la Figura 1.9. Corroboran que el cambio de coloración de su solución corresponde a la reducción del cobre por medio de UV-vis, como se observa en la Figura 1.10.

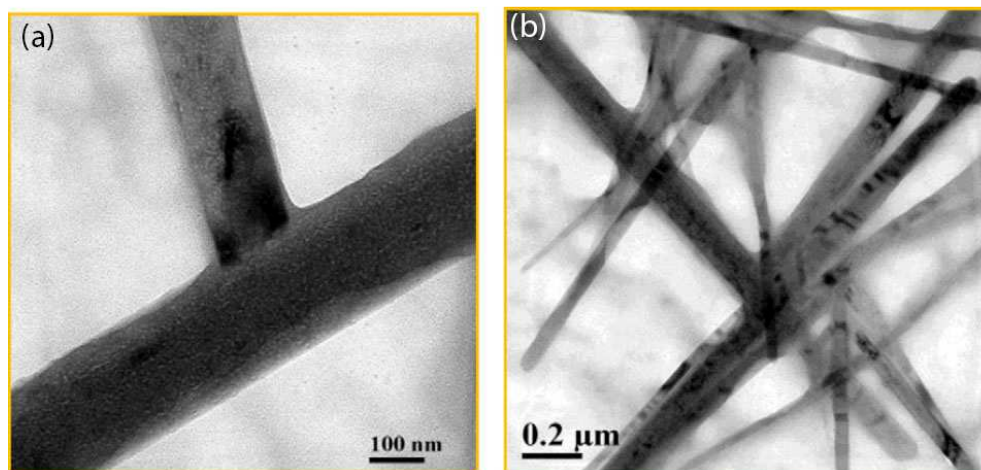


FIGURA 1.9: MICROGRAFÍAS TEM DE NANOVARAS DE COBRE OBTENIDAS EN SOLUCIÓN CON SURFACTANTE [24]

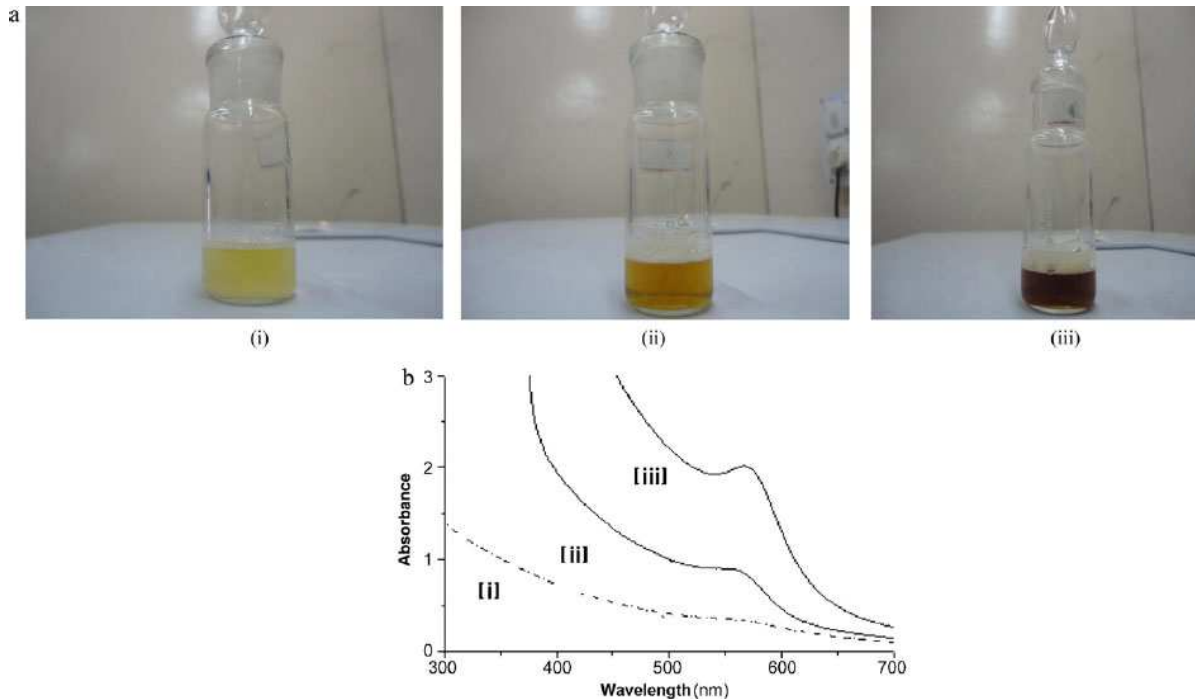


FIGURA 1.10: (A) IMÁGENES DE LA REDUCCIÓN DE LAS NANOVARAS DE COBRE, CON UNA MISMA CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE CTAB PARA (I) 0,5 [mM_{Cu}] (II) 1 [mM_{Cu}] (III) 5 [mM_{Cu}]; (B) UV-VIS DE LAS 3 MUESTRAS, COMPROBANDO ESTADO METÁLICO CON EL PEAK DE 570 nm [24]



FIGURA 1.11: ETAPAS DE REDUCCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE EN SOLUCIÓN ACUOSA [25]

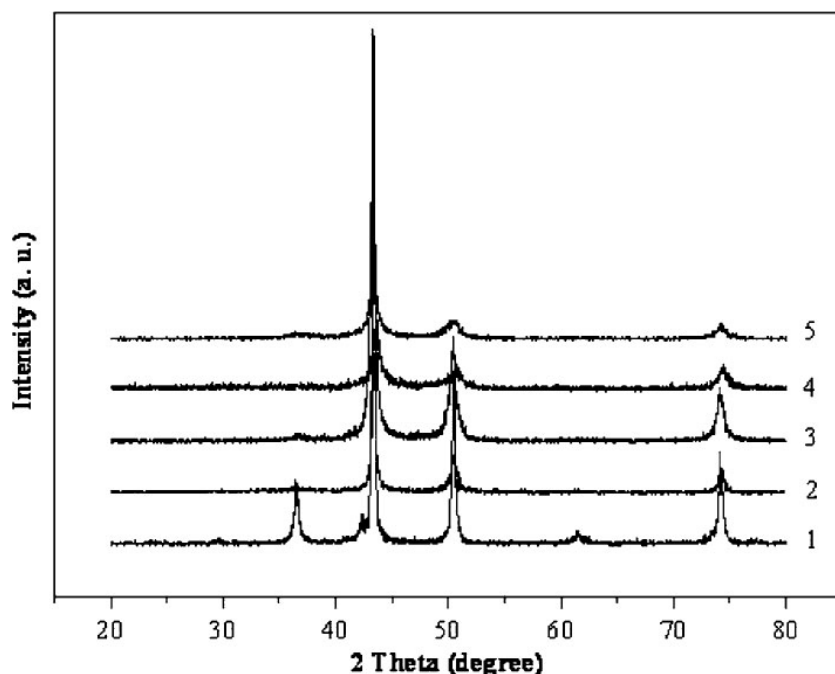


FIGURA 1.12: RESULTADOS DE DRX PARA LAS VARIAS ETAPAS DE REDUCCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE, COMPROBANDO SU ESTADO METÁLICO [25]

El mismo cambio de coloración (Figura 1.11) observaron Xie y colaboradores [25] quienes buscaban obtener coloides monodispersos. Ellos comprueban la presencia de cobre metálico por medio de DRX (Figura 1.12).

Las nanopartículas de cobre cuentan también con prometedoras propiedades antibacterianas. El cobre en dimensiones mayores también cuenta con estas propiedades, pero las nanopartículas se oxidan con mayor facilidad en presencia de agua y son los iones de cobre los que afectan a las bacterias de diversas maneras. Por ejemplo, se tiene la interrupción de ciertos procesos de transporte en la membrana celular, o la desnaturalización de su ADN ya que no cuentan con la membrana protectora del núcleo.

Actualmente se investigan distintas formas de aprovechar el efecto antibacteriano de las nanopartículas de cobre. Una de estas es la adición de ellas para formar nanocompuestos, o el recubrimiento con films nanocompuestos en materiales cuyo uso ya se encuentre ampliamente esparcido. La principal competencia del cobre en estas aplicaciones es la plata, teniendo esta última una mayor actividad biocida, pero un costo mayor. Esta mayor actividad biocida conlleva una mayor toxicidad para el cuerpo humano, mientras que el cobre ha demostrado mejor compatibilidad e incluso promueve la angiogénesis [26] (formación de vasos sanguíneos).

Siendo una línea de investigación relativamente nueva, aún se buscan métodos novedosos de síntesis de nanopartículas de cobre para usarse específicamente como material biocida. Markiani y su equipo redujeron acetato de cobre con un polialcohol (Tween 80) reportando las actividades indicadas en la Figura 1.13 [4]. Otros grupos buscan modificar las nanopartículas de cobre de distintas maneras para aumentar su capacidad antibacteriana, o hacerla más selectiva, como es el caso del grupo de K. Yun en Corea, quienes funcionalizan con glucosamida las nanopartículas para causar un aumento en su actividad al ser irradiadas con luz ultravioleta [27] (Anexo A, Figura A.6).

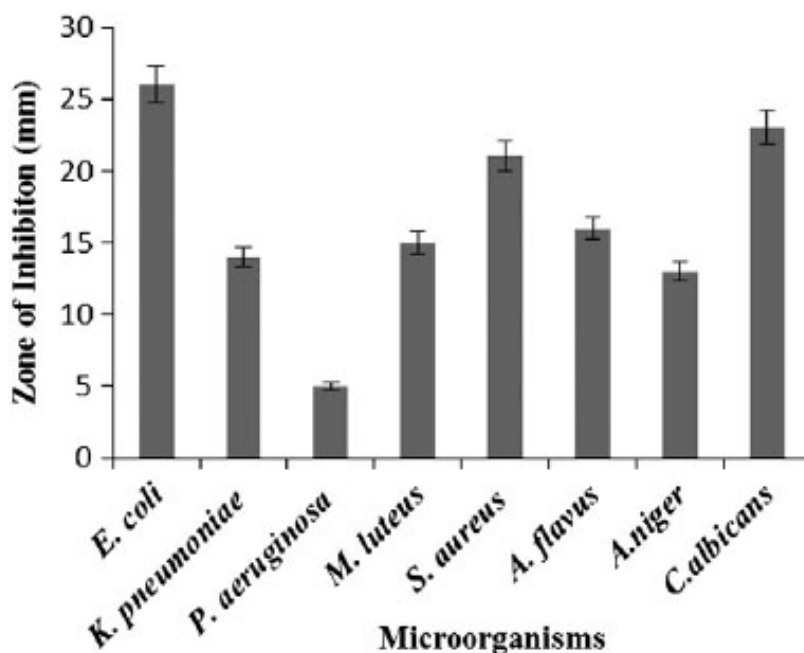


FIGURA 1.13: TAMAÑO DEL HALO INHIBITORIO (PARA VARIAS COLONIAS BACTERIANAS) DE NANOPARTÍCULAS OBTENIDAS POR LA REDUCCIÓN DE ACETATO DE COBRE CON POLIACOHLES [4]

En cuanto a su adición en nanocompuestos, Hu, Yu y Zhang investigaron su incorporación en polímeros [28], logrando la eliminación del 99,9% de una colonia de *E. Coli* con el uso de 1 [g/L] de compuesto. Teli y Sheikh probaron su inclusión en fibras naturales [29] para usarse en textiles, registrando su actividad anti-bacteriana luego de múltiples lavados (Tabla 1.2).

TABLA 1.2: ACTIVIDAD ANTI-BACTERIANA LUEGO DE VARIOS LAVADOS PARA FIBRAS DE BAMBÚ CARGADAS CON NANOPARTÍCULAS DE COBRE [29]

Durability of the antibacterial properties of ungrafted and grafted samples loaded with nanoCu (0.5%).

S. no.	No. of washes	Bacterial reduction (%)			
		Ungrafted		Grafted	
		<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
1	0	100	100	100	99.11
2	5	49.95	48.75	97.86	96.18
3	10	20.25	20.10	94.58	94.22
4	20	N	N	88.32	84.00
5	50	-	-	75.07	75.11

N – negligible bacterial reduction.

Volviendo a la de combinación propiedades antibacterianas y angiogénicas, una investigación llevada por Zhu y colaboradores logró membranas hechas con nanofibras a base de cobre [30], logrando buena hemocompatibilidad al mismo tiempo que una eliminación casi total de colonias de *E. Coli* y *S. Aureus*. Por su parte, el equipo de Kumar logró acelerar la regeneración de heridas en ratones [31], usando un nanocompuesto *in-vivo* (cuya matriz era un disacárido).

Cabe destacar también el uso de cobre en biovidrios como el estudio hecho por Chang y colaboradores [32], donde lograron agregarle propiedades antibacterianas, como se observa en la Figura 1.14. Esto, combinado con las posibles propiedades anigogénicas del cobre, tiene prometedoras aplicaciones para facilitar la regeneración de tejido óseo.

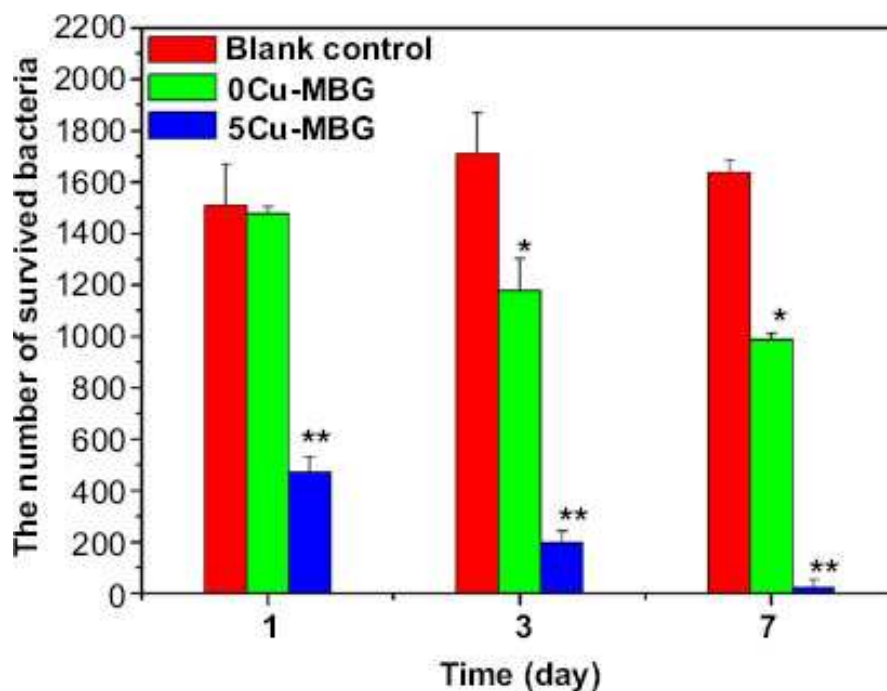


FIGURA 1.14: ACTIVIDAD ANTI-BACTERIANA DE BIOVIDRIOS CON DISTINTAS CARGAS DE COBRE, LUEGO DE 1, 3 Y 7 DÍAS [32]

1.4 MARCO TEÓRICO

1.4.1. SOL-GEL

El método sol-gel es una técnica utilizada para la síntesis de materiales cerámicos. En los últimos 20 años ha tenido un desarrollo considerable, siendo una de las principales formas de producir materiales cerámicos.

Este método se basa en crear un Sol, una suspensión (mezcla heterogénea donde la fase continua es líquida) donde la fase dispersa es coloidal, de partículas entre 1 y 1000 nm. Esto implica que los coloides son tan livianos que la fuerza que ejerce su peso es despreciable ante el movimiento browniano y otras interacciones dentro del fluido.

Un Gel, la otra etapa mayor del proceso, es también una mezcla heterogénea, consistente en un esqueleto sólido continuo que recorre una fase fluida, también continua. Esto causa que el material en sí tenga propiedades distintas de un sólido denso, ya que una fracción importante de su composición corresponde al fluido capturado.

El método comienza con la formación, en solución, de los coloides. Esto se logra a partir de un precursor, un complejo de metal o semimetal con varios ligandos, usualmente grupos alcóxidos, como el caso del tetraetilortosilicato (TEOS), el precursor de Sol-Gel más estudiado. El uso frecuente de los alcóxidos metálicos como precursores se debe a su alta reactividad con el agua, que al estar presentes en la misma solución funciona como catalizador de su polimerización. En la Figura 1.15 se encuentra descrito el mecanismo de esta polimerización, usando de ejemplo una molécula de TEOS.

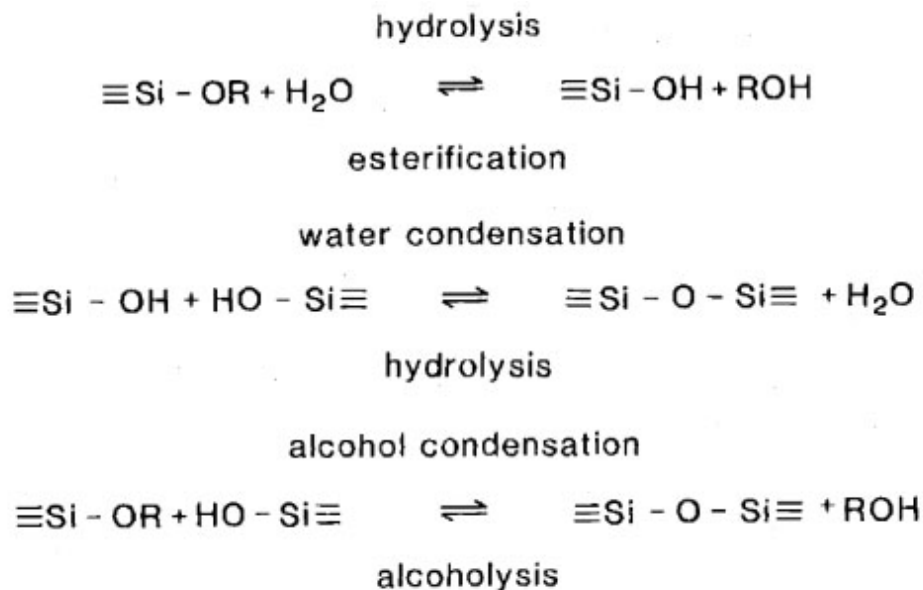


FIGURA 1.15: MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN DE UN ALCÓXIDO DE SILICIO, TEOS CUANDO R=CH₂CH₃

El primer paso del mecanismo es la hidrólisis del TEOS, donde el grupo etóxido (-OR) es reemplazado por un grupo hidroxilo (-OH), produciendo una molécula de etanol (ROH). Luego, en el paso de condensación, dos grupos silanoles (Si-OH) reaccionan produciendo una molécula

de agua, y quedando unidos ambos átomos de silicio por medio de un átomo de oxígeno. Esta condensación también puede darse entre un grupo silanol y un grupo etóxido unido al silicio, dando el mismo resultado, pero eliminando una molécula de etanol en vez de agua.

La condensación continúa encadenando los grupos siloxano (Si-O-Si) y, dado que el silicio es tetravalente, forma ramificaciones complejas en tres dimensiones. Así, entre los mecanismos de crecimiento y unión de cadena se aumenta el tamaño de estas macromoléculas hasta el nivel de coloides, alcanzando la mezcla el estado de Sol (coloides suspendidos en un líquido).

Si al Sol y su precursor se les permite continuar su reacción indefinidamente, la macromolécula se extenderá a lo largo de todo el líquido, encapsulándolo y creando el Gel. A la formación resultante se le denomina Hidrogel, ya que corresponde a la captura de un líquido dentro del esqueleto inorgánico. Alternativamente, el Hidrogel se puede formar también por medio de la evaporación lenta del solvente, ya que aumentará la concentración de los coloides y su probabilidad de reaccionar.

Teniéndose un Hidrogel, se puede tomar dos vías. Un secado extremadamente rápido obtendrá la eliminación del material líquido de forma rápida, conservando el esqueleto sólido del Gel en un Aerogel, que está entre los materiales menos densos que se han logrado sintetizar. Si el material es secado de forma lenta, el esqueleto colapsa al perder el líquido, teniéndose un Xerogel del material cerámico. Al someterlo a altas temperaturas este sinteriza, formando un material cerámico denso.

La formación de films y membranas por Sol-Gel se basa en una de las virtudes de esta técnica: dado que el Gel se obtiene a partir de un líquido, el Sol, el material resultante tendrá la forma del recipiente en que se formó el Gel. Por lo tanto, si una película del líquido se colocara sobre un soporte, el solvente se evaporará rápidamente gracias al aumento del área superficial, formando el Xerogel como recubrimiento del soporte. Este luego puede ser densificado por medio del mismo tratamiento térmico ya mencionado, para obtener finalmente films delgados o membranas.

1.4.2. FILMS DELGADOS POR SOL-GEL

Para la síntesis de films y membranas cabe destacar la importancia de la viscosidad del Sol utilizado para el recubrimiento. Esta dicta el espesor de la membrana obtenida, según la ecuación [33]:

$$h = c_1 \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2}$$

Donde h será el espesor obtenido, con η la viscosidad, U la velocidad lineal del sustrato o soporte (ver Figura 1.16, etapa 3), ρ la densidad del fluido y c_1 una constante de proporcionalidad, que es de 0,8 para fluidos newtonianos. Esto es de suma importancia, ya que el comportamiento viscoso del fluido dicta si se podrá utilizar *Dip-coating* o *Spin-coating*.

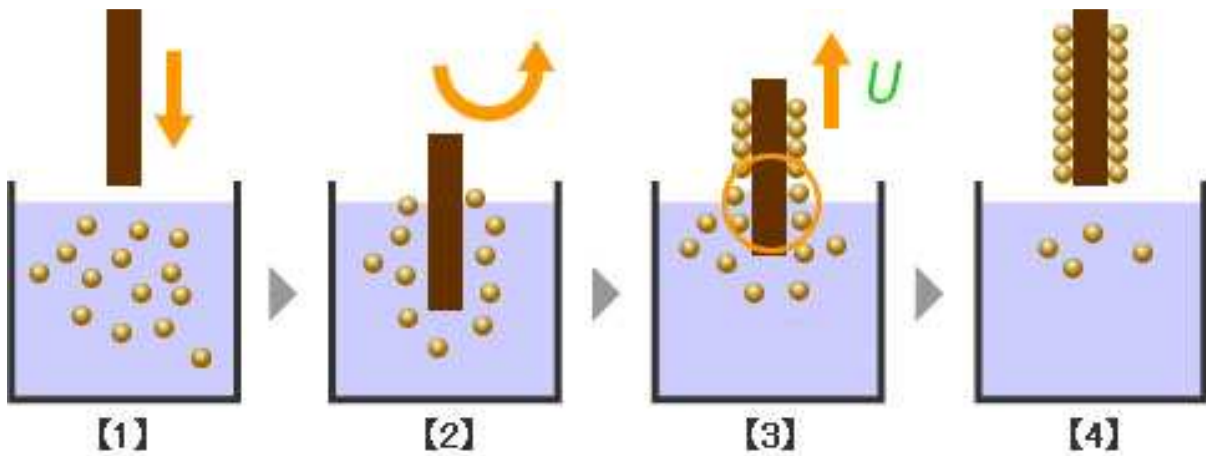


FIGURA 1.16: DIAGRAMA DEL PROCESO DE DIP-COATING: (1) SUMERSIÓN; (2) ADHESIÓN; (3) EXTRACCIÓN; (4) SECADO

Dip-Coating es una técnica que sólo se puede utilizar en Soles fluidos, de comportamiento mayormente newtoniano. El soporte es sumergido en el Sol, y, mientras es retirado, la fuerza de gravedad esparce el líquido a través de la superficie. Esto causa que el material se esparza, formando una película delgada que, como se indicó anteriormente, se evapora con facilidad para dejar sólo el film del material cerámico en la superficie.

Para Soles tanto newtonianos como no-newtonianos se puede aprovechar el *Spin-Coating*, donde una gota pequeña del líquido se coloca sobre la superficie del soporte. Luego, se gira el soporte a alta velocidad, de modo que la fuerza centrífuga cause el esparcimiento del líquido. Esto requiere necesariamente de equipos especializados para realizar esta rotación a alta velocidad.

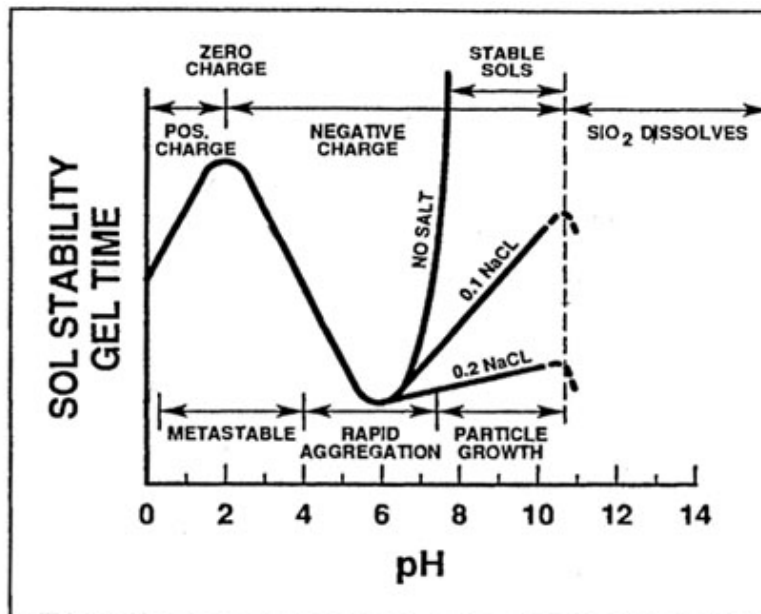


FIGURA 1.17: TIEMPO DE GELACIÓN VS PH. EN LAS ZONAS CON MAYOR TIEMPO DE GELACIÓN SE TIENE MENOR TASA DE AUMENTO DE VISCOSIDAD

Además de la necesidad imperante de equipos especializado para lograr el *Spin-Coating*, la principal diferencia entre ambas técnicas es la viscosidad del Sol precursor, que aumenta con el grado de gelación. El tiempo necesario para alcanzar el grado deseado depende de la acidez de la solución, como se indica en la Figura 1.17 para soles creados a partir de TEOS.

Los aumentos y disminuciones en la estabilidad del Sol, donde una menor estabilidad significa un menor tiempo de gelación, se deben a los distintos mecanismos de hidrólisis del TEOS. En la primera zona, hasta $\text{pH}=2$, la catálisis de la reacción es ácida, siendo los iones hidronio los que inician el mecanismo, por lo tanto, a mayor concentración de H^+ , mayor será la tasa de gelación. Para la siguiente zona, hasta $\text{pH}=6$, la tasa vuelve a disminuir ya que la catálisis es básica, realizada por los iones hidroxilo de la solución. El punto de carga neutra, en $\text{pH}=2$, es donde ambos mecanismos tienen la menor velocidad. La tercera zona, donde la estabilidad del Sol vuelve a subir, es para pH s básicos, donde la sílice se solubiliza y por lo tanto se promueve el aumento del tamaño de partícula por sobre la gelación.

Este último efecto le da una versatilidad adicional al método Sol-Gel, como se indica en la Figura 1.18. Se puede aprovechar este mecanismo para generar fibras o partículas esféricas de sílice, de tamaño nano o micrométrico. Para obtener films y membranas se requieren partículas de tamaños pequeños, que, como indica el diagrama, se obtienen en soluciones ácidas y pasan a formar una red tridimensional de Gel.

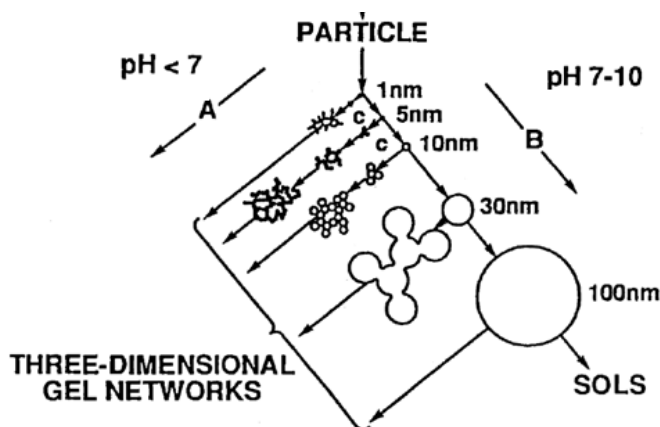


FIGURA 1.18: DIAGRAMA EXPLICATIVO DE AGREGACIÓN Y CRECIMIENTO DE PARTÍCULAS SEGÚN ACIDEZ

Por último, cabe destacar otra ventaja que presenta el método, que también le brinda un gran nivel de versatilidad. Dado que el material cerámico se forma en solución y durante la gelación captura al líquido que previamente era su solvente, hace posible la modificación del material cerámico por medio de aditivos. Estos serían añadidos a la solución durante la síntesis, y luego quedarían capturados dentro del Gel, siempre y cuando sean de menor volatilidad que el solvente. Así, es posible generar materiales cerámicos compuestos o nanocompuestos, o modificar el tamaño de poro de las membranas por medio de un moldeador.

El uso de moldeador para la modificación del tamaño de poro [10] utiliza un surfactante mientras aprovecha el mecanismo de aumento de concentración debido a la eliminación del solvente. Este efecto causa que el surfactante forme micelas, luego cilindros nanométricos de moléculas orgánicas que quedan embebidos dentro del cerámico. Esto hace que la membrana sea

impermeable hasta la eliminación de éstos, que se logra aumentando la temperatura del material por sobre el punto de ignición del surfactante.

Otra posible modificación es la adición de un relleno pueden obtener materiales cerámicos compuestos o nanocompuestos. Si el relleno es añadido durante la etapa de gelación, este quedará embebido dentro del material. Cuando el relleno es nanoparticulado, se tienen las opciones de sintetizarlo previamente y añadir las partículas en solución durante la gelación, disminuyendo la concentración del Sol. Alternativamente, se puede añadir el precursor para las nanopartículas junto a los demás reactantes de su síntesis durante esta misma etapa, de modo de obtener una síntesis *in-situ*, para así evitar diluir innecesariamente el Sol. La posibilidad de implementar esta segunda opción depende de las técnicas disponibles para sintetizar las nanopartículas deseadas.

1.4.3. SÍNTESIS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Previa a su incorporación al material nanocompuesto deseado, existe una serie de desafío que la síntesis de dichas partículas debe sobrellevar. El primero es, evidentemente, la formación de las mismas partículas en un tamaño nanométrico, que suele realizarse en solución (líquida o gaseosa) por medio de la reducción de una sal del metal.

El segundo es mantener reducido el tamaño de partícula, ya que el mismo mecanismo de nucleación por el cual se agregan los átomos puede causar que las partículas aumenten su tamaño más allá de la escala nanométrica.

El tercer desafío es evitar que estas se oxiden en la solución, ya que se encuentran mucho más disponibles para reaccionar cualquier agente oxidante presente en la solución (debido a una mayor área expuesta en comparación al material microparticulado). Esto suele evitarse por medio de especies anti-oxidantes o reductoras en la solución, pero puede lograrse también en una etapa separada de reducción de las nanopartículas, fuera de la solución.

El último desafío, su almacenamiento, se presenta por las mismas razones que el anterior. La forma de almacenar las nanopartículas requiere de un ambiente anaeróbico para evitar que el oxígeno atmosférico cause su oxidación. Las opciones son mantenerlas en la solución antioxidante en que fueron formadas, o realizar su secado en una atmósfera inerte.

Así, para la síntesis en soluciones líquidas, se debe comenzar escogiendo la sal y un reductor apropiado. Para el caso del Cobre suele usarse cloruro, sulfato o acetato, que pueden reducirse añadiendo trihidruro de boro a la solución, o por burbujeo de gas hidrógeno. La presencia de estos reductores en la solución evitará la oxidación de las nanopartículas, ya que actuará como reductor tanto de las especies metálicas como de las otras especies oxidantes en la solución. Si la solución es acuosa, se suele añadir un anti-oxidante a la solución [25], de modo de tener mejor selectividad hacia la reducción de los metales.

Alternativamente, se puede realizar la reducción en un solvente orgánico, donde la solubilidad del oxígeno sea menor, evitando así uno de los principales agentes oxidantes. En estos casos la reducción utiliza los mismos reactantes y se ha demostrado que también conviene utilizar anti-oxidantes, aunque requiere cantidades menores.

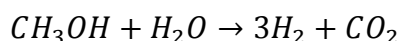
Estas técnicas que utilizan solventes orgánicos podría adaptarse para usar los mismos solventes que el proceso Sol-Gel, es decir el alcohol correspondiente al radical etóxido del

precursor de sílice (etanol para TEOS, metanol para TMOS). De este modo se obtendrían las nanopartículas *in-situ* durante la síntesis del Sol, que producirá finalmente un material nanocompuesto.

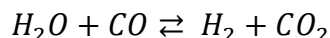
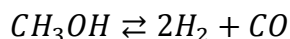
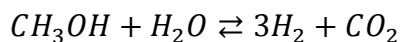
1.4.4. CATÁLISIS: REFORMADO DE METANOL

Como ya se había mencionado, una aplicación importante de los nanocompuestos es en la catálisis de diversas reacciones, y, dentro de ellas, destaca el reformado de metanol por sus prometedoras aplicaciones en materias energéticas. Los catalizadores de cobre/sílice son un foco importante de estudios debido a la alta disponibilidad de sus materiales y porque han demostrado alta actividad catalítica en el reformado [3], como se observaba en la Figura A.3.

Reformado se define como la separación de una molécula en sus componentes elementales. Para el caso de los hidrocarburos, se refiere a la obtención de gas hidrógeno a partir de ellos. Así, la reacción global de reformado de metanol con vapor es la descrita en la siguiente ecuación:



Esta reacción requiere de temperaturas de 300 a 350°C y una atmósfera carente de oxígeno para evitar la combustión de los productos, además de ser endotérmica. Esta temperatura de reacción se puede reducir a unos 160-250°C por medio de catálisis, usando los ya mencionados catalizadores de cobre/sílice, cuyo mecanismo se puede describir en base a las siguientes reacciones [34]:



Cabe destacar la presencia de monóxido de carbono como un posible subproducto de la reacción, ya que en el uso del hidrógeno es imperante la necesidad de evitar este tipo de impurezas. Dado que además parte del hidrógeno puede ser consumido en la reducción del dióxido de carbono (la reacción inversa del tercer equilibrio), conviene realizar una purificación de estos gases. Esto suele realizarse como un segundo paso de separación, usualmente por adsorción por cambio de presión (PSA, *pressure swing adsorption*), destilación criogénica o con un tamiz molecular. Sería posible realizar ambos pasos simultáneamente en un reactor de membrana, obteniéndose hidrógeno purificado a partir de metanol y vapor de agua.

Los estudios recientes en materias de reformado buscan obtener mejor rendimiento cambiando el soporte y la cantidad de cobre, como es el caso de la investigación de Matsamura e Ishibe [35]. Otras buscan mejorar el rendimiento por medio de la adición de óxidos de metales como Zinc, Cromo y Cerio [36]. El mismo Matsamura [37] investigó también la adición de óxido de itrio para mejorar la durabilidad de los catalizadores en temperaturas superiores (Anexo A, Figura A.4).

1.5 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

1.5.1. HIPÓTESIS

El método de dos pasos y sus modificaciones generan películas delgadas de sílice mesoporosa, las que pueden ser cargadas con nanopartículas de cobre, formadas *in-situ* durante la síntesis del Sol precursor de las películas. Las películas resultantes presentaran actividad en un reactor de membranas para el reformado de metanol. Además, el recubrimiento tendrá propiedades anti-bacterianas, debido a la presencia de cobre nanoparticulado.

1.5.2. OBJETIVO PRINCIPAL

Desarrollar una metodología para producir películas delgadas de SiO₂ por Sol-Gel, y sintetizar *in-situ* nanopartículas de Cobre en ellas para evaluar su potencial aplicación en catálisis o en superficies anti-bacterianas.

1.5.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Optimizar el proceso de síntesis del Sol para la formación de membranas de Sílice
- Preparar películas cargadas con cobre mediante síntesis *in-situ* de nanopartículas de cobre durante el proceso de Sol-Gel
- Probar su rendimiento catalítico en el Reformado de Metanol
- Probar su uso como película anti-bacteriana, por velocidad de liberación de iones y halo inhibitorio

CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA

La metodología para la síntesis de membranas y films de sílice por *Dip-Coating* considera tres partes: La confección de soportes de alúmina como resistencia mecánica, la síntesis del *Sol* precursor de las membranas y la deposición de la membranas sobre los soportes por medio de *Dip-Coating*. En este capítulo se describirá, en una primera sección, la metodología ocupada para llevar a cabo cada una de estas tres partes. Luego, se detallará los distintos métodos de síntesis de los soles que fueron desarrollados a lo largo de esta investigación. Por último, se revisarán las distintas pruebas realizadas sobre las muestras obtenidas, ya sean de caracterización o de funcionalidad.

2.1 TÉCNICAS UTILIZADAS EN LA SÍNTESIS DE MEMBRANAS

Como ya se mencionó, en esta primera sección se describirán las técnicas utilizadas para la confección de los soportes de alúmina, para la síntesis de los soles precursores, y para la deposición de las membranas a partir de estos soles.

2.1.1. CONFECCIÓN DE SOPORTES DE ALÚMINA

Los soportes de resistencia mecánica son construidos en los laboratorios de la facultad, utilizando $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99,9%, Baikowski CR15) en polvo para hacer discos de ~ 2 [cm] de diámetro. Utilizando un molde para discos en la prensa Carver del Laboratorio de Catálisis, se prensan 1,7 [g] de polvo, primero a 10 [MPa] durante 45 [s], luego por 45 [s] adicionales a 25 [MPa].

Los discos, blandos y frágiles, son sinterizados en el horno de mufla del Laboratorio de Polímeros en dos etapas, ambas con rampas de 10 [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]: la primera de 1800 [min] a 800 [$^{\circ}\text{C}$], la segunda durante 120 [min] a 1150 [$^{\circ}\text{C}$], obteniéndose soportes de alta dureza y porosidad.

Por último, para eliminar las rugosidades y crear una superficie apta para el recubrimiento, los soportes son pulidos en el Laboratorio de Ciencias de los Materiales. Se pulen al agua con papel de carburo de silicio, primero con #400 hasta eliminar todos los agujeros e indentaciones de la superficie, y luego con #600 hasta obtener una superficie lisa y reflectante, sin rayas visibles.

2.1.2. SÍNTESIS DE LOS SOLES PRECURSORES DE MEMBRANAS

A continuación se describirá en forma general la técnica utilizada para la síntesis de los soles precursores de membranas y films, basada en la técnica “*Two-Step*” desarrollada por Brinker y colaboradores [38]. Las proporciones exactas y otros detalles de cada síntesis se detallarán en la sección 2.2 de este capítulo. Los dos pasos, o etapas, serán referidos en adelante como “etapa de hidrólisis” y “etapa de envejecido”.

En todos los casos se utilizó TEOS (tetraetilortosilicato) como precursor de los coloides de sílice (y fuente de silicio), llevándose las reacciones en medio de etanol con una baja cantidad de agua para catalizar las reacciones donde participa el TEOS y ácido clorhídrico como fuente de acidez.

Etapas de Hidrólisis: En la primera etapa se mezclan los reactantes, ajustando el pH a 4. La reacción se mantiene durante 90 minutos con agitación fuerte a 60 [°C], mantenido por una placa calefactora en un baño de glicerina.

Etapas de Envejecido: La segunda etapa comienza utilizando HCl para aumentar la acidez a un pH de 2, para luego reducir la temperatura a 50 [°C] y mantener estas condiciones durante 60 horas con agitación moderada. Es en esta etapa en la cual se realiza la mayor parte de las modificaciones a la síntesis, usualmente por medio de la adición de aditivos.

Finalizadas las 60 horas de envejecido se retira la reacción del baño y se diluye 1:2 en etanol, almacenándose en un refrigerador a 7 [°C]. Esta temperatura causa la precipitación de los coloides, por lo tanto, para usarse, el Sol debe ser reactivado en un baño a 50 [°C] durante 30 minutos.

2.1.3. COATING DE MEMBRANAS

Existen diversas técnicas que utilizan Sol-Gel para el recubrimiento de materiales principalmente *dip-coating*, *spin-coating* y *film casting* [39]. Dentro de ellas, *dip-coating* requiere de equipos menos especializados que *spin-coating*, ya que esta última hace rotar a las muestras a altas velocidades para esparcir el Sol. Por su parte, los recubrimientos obtenidos por *film casting*, aunque micrométricos, son de mayor espesor que los obtenidos por las otras dos técnicas.

La técnica de *dip-coating* consiste en la sumersión del soporte en el Sol, el cual, luego de 15 [seg], se retira de forma tangencial al líquido, como se indica en la Figura 2.1. Así, la gota que todavía moja al soporte escurre hacia un borde, donde los excesos se remueven con papel absorbente (cuidando de no tocar el soporte) para producir una capa uniforme. La muestra luego se seca en un horno de mufla durante 30 [min] a 120 [°C] para eliminar completamente el solvente del Sol.

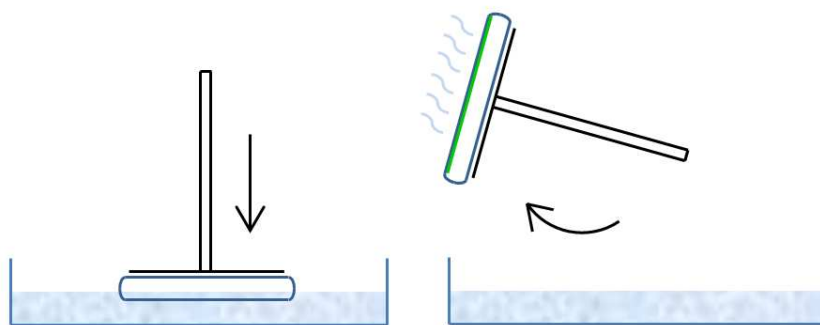


FIGURA 2.1: DIAGRAMA DEMOSTRATIVO DEL DIP-COATING, CON LOS PASOS DE (A) SUMERSIÓN; Y (B) RETIRO TANGENCIAL Y SECADO AL AIRE

La técnica permite depositar capas adicionales sobre el soporte, para corregir defectos que puedan producirse en la superficie o simplemente aumentar el espesor del film depositado.

Una vez depositadas las capas deseadas, la muestra se calcina a 480 [°C] para incinerar el surfactante y formar las mesoporosidades en la capa que lo contiene. Este proceso debe realizarse con una rampa lenta, de 1 [°C/min], para evitar rupturas de las membranas por la diferencia de su coeficiente de dilatación con respecto al del soporte.

2.2 METODOLOGÍAS DE SÍNTESIS

A continuación se describen los detalles del procedimiento para en cada una de las distintas metodologías de síntesis utilizadas a lo largo de la investigación. Todas son basadas en el método “*Two-Step*” ya mencionado, con sus respectivas etapas de hidrólisis y envejecido.

2.2.1. A0: DILUCIÓN 1:255, 1 COATING (METODOLOGÍA INICIAL)

Esta primera metodología corresponde a la desarrollada en trabajos anteriores [40] realizados en el Laboratorio de Polímeros. Consiste de los mismos dos pasos ya descritos en la sección 2.1.2.

En la etapa de hidrólisis se mezclan el TEOS, etanol y agua en proporciones de 1:4,02:1,01 para tener un posterior ajuste de pH, añadiendo ácido clorhídrico gota a gota con una pipeta Pasteur. La acidez era medida con el peachímetro del laboratorio, y si llegaba a pasar por debajo del pH deseado de 4, se neutralizaba utilizando una solución de hidróxido de sodio. Una vez regulado el pH, la reacción prosigue sin alteración durante 90 minutos a 60 [°C] con agitación fuerte.

Para la etapa de envejecido se añade el surfactante, CTAB, en una proporción de 1:0,13 con respecto a la sílice que se obtendría si todo el TEOS reaccionara. Luego se ajusta el pH a 2 por el mismo método, dejándose durante 60 horas a 50 [°C] con agitación moderada.

Finalmente, una vez terminadas las 60 horas de envejecido, se diluye 1 [mL] del Sol resultante en 255 partes de etanol. Esta muestra es la utilizada para realizar un único coating sobre un soporte de alúmina.

2.2.2. A1: DILUCIÓN 1:3, 4 COATINGS

Esta metodología hace un par de cambios con respecto a A0.

La etapa de hidrólisis se lleva casi de la misma forma: mezcla de TEOS, etanol y agua para luego ajustar pH a 4 agregando según corresponda una solución ácida (de HCl) o básica, esta vez de NH₃ (en vez de hidróxido de sodio).

El envejecido se lleva de exactamente la misma manera, agregando el surfactante (con la misma proporción de 1:0,13 de SiO₂:CTAB) y ajustando el pH a 2. Se mantiene la agitación moderada a 50 [°C] durante 60 horas.

Los principales cambios se dan en la preparación para el recubrimiento. La dilución esta vez utiliza mucha menor cantidad de etanol, diluyendo los 40 [mL] de Sol en 80 [mL] de etanol, es decir una dilución de 1:2. Luego, con este sol más concentrado se realiza cuatro veces el procedimiento de coating descrito en 2.1.3.

2.2.3. A2: MÉTODO DE PH CORREGIDO, DILUCIÓN 1:3, 2-4 COATINGS

Con esta metodología se realiza un cambio considerable: la eliminación del uso de solución básica para el control de pH, estableciéndose una cantidad acotada de solución de ácido clorhídrico para alcanzar el pH deseado en cada etapa. Se define también la cantidad de coating a utilizar, dependiendo de la masa deseada de sílice en cada muestra.

En la etapa de hidrólisis se realiza la misma mezcla anterior a pH=4, con una proporción de 1:4,02:1,01:5,21e-5 de TEOS:EtOH:H₂O:HCl, mantenida durante 90 minutos a 60 [°C] con agitación fuerte.

Para la etapa de envejecido se agrega el surfactante CTAB y se aumenta la cantidad de HCl, agregando 7,71 [mL] de una solución 2M. La proporción 1:4,02:1,01:1,09e-3:0,12 de TEOS:EtOH:H₂O:HCl:CTAB se mantiene, al igual que antes, durante 60 horas a 50 [°C] con agitación moderada.

Una vez finalizada la etapa de envejecido, se diluye 1:2 del sol resultante en etanol, teniendo una proporción final de 1:19,34:1,01:1,09e-3:0,12. El recubrimiento se realiza entre 2 y 4 veces, dependiendo de la masa de sílice deseada para la muestra.

2.2.4. CU0: BASADA EN A1, CON 10% DE COBRE

Esta metodología se utilizó como primera aproximación a la incorporación de Cobre en las membranas de sílice, basándose en la metodología A1.

La etapa de hidrólisis se lleva de la misma forma que en la metodología mencionada, mezclando TEOS, etanol y agua con agitación fuerte a 60 [°C], ajustando luego el pH a 4 con las soluciones de HCl y NH₃. Estas condiciones se mantienen durante 90 minutos.

La etapa de envejecido es donde se agrega la sal de Cobre, acetato de Cobre (II), en proporción 1:1 con el surfactante y una cantidad mayor de solución de HCl que para el envejecido de A1. Luego se ajusta el pH a 2 con la solución de amoníaco y de ácido, manteniéndose esta acidez a 50 [°C] con agitación moderada durante 60 horas.

Al igual que en la metodología A1 en la cual se basa, la metodología Cu0 diluye el sol resultante en 2 partes de etanol. Las muestras definitivas de Cu0 se obtienen al realizar dos recubrimientos de este Sol sobre una muestra de A1.

2.2.5. CU10, CU5 Y CU2: BASADA EN A2, CON 10%, 5% Y 2% DE COBRE

La metodología Cu10 utiliza las técnicas desarrolladas para A2, es decir, cambiando el método de control de pH de aplicación de ácido y base por la proporción establecida de ácido. La masa cargada de cobre corresponde a un 10% de peso con respecto a la cantidad de sílice presente en el Sol, considerando una conversión total del TEOS a SiO₂. Para las metodologías Cu5 y Cu2, la metodología es la misma pero la masa cargada de cobre es de 5% y 2% respectivamente.

La etapa de hidrólisis es igual a A2, mezclándose TEOS, etanol y agua para luego agregar 0,1 [mL] de HCl 0,07M, teniéndose una proporción de 1:4,02:1,01:5,21e-5, respectivamente.

Esto logra el mismo pH de 4, que se mantiene durante los mismos 90 minutos a 60 [°C] con agitación fuerte.

En la etapa de envejecido, para la metodología Cu10, a los 30 [mL] de Sol se agregan: 1,5 [g] de Cu(ac)₂; 3 [g] de CTAB y 7,71 [mL] de HCl 2M. La proporción final de TEOS:EtOH:H₂O:HCl:CTAB:Cu es de 1:4,02:1,01:1,09e-3:0,12:0,12, que obtiene el pH deseado de 2. Estas proporciones se mantienen durante 60 horas a 50 [°C] con agitación moderada.

Para Cu5 y Cu2 se mantienen los 3 [g] de CTAB, pero se utilizan 0,75 [g] de Cu(ac)₂ con 3,68 [mL] de HCl 2M, o 0,3 g de Cu(ac)₂ y 1,37 [mL] de HCl 2M respectivamente. Las proporciones finales son de 1:4,02:1,01:1,09e-3:0,12:0,0615 para Cu5 y 1:4,02:1,01:1,09e-3:0,12:0,0246 para Cu2. De este modo se mantienen las condiciones de pH igual a 2, para aplicar las mismas 60 horas a 50 [°C] con agitación moderada.

Finalmente, el Sol es diluido en 60 [mL] de etanol, para obtener dilución de 1:2. Con este Sol se hacen entre 2 y 4 Coating sobre una muestra que presente previamente entre 2 y 4 recubrimientos de A2, dependiendo de la masa deseada de membrana reactiva.

2.2.6. X10, X5 Y X2: XEROGEL DE SOLES DE 10%, 5% Y 2% DE COBRE

Las muestras de Xerogel en polvo se utilizan para distintas pruebas de caracterización donde, por diversas razones, los soportes de alúmina de 2 cm de diámetro no son apropiados. Por ejemplo, el equipo de TPR trabaja únicamente con los catalizadores en polvo. La síntesis de estas muestras se basa en seguir las metodologías anteriores, pero completar el proceso de Sol-Gel para obtener un sólido en polvo.

La etapa de hidrólisis es la misma de la síntesis A2: mezclando 15 [mL] de TEOS, 15,75 de etanol con 1,22 de agua y 0,05 [mL] de HCl 0,07M se obtiene una proporción de 1:4,02:1,01:5,21e-5 que se deja reaccionar durante 90 minutos a 60 [°C] con agitación fuerte.

Al sol resultante de la hidrólisis se le agrega la cantidad necesaria de acetato de cobre y ácido clorhídrico 2M según las síntesis de Cu10 (1,5 [g] con 7,71 [mL]), Cu5 (0,75 [g] con 3,68 [mL]) y Cu2 (0,3 [g] con 1,37 [mL]) para obtener X10, X5 o X2, respectivamente. En los tres casos se utilizan 3g de CTAB, y se mantiene durante 60 horas a 50 [°C] con agitación moderada.

Luego, en vez de dilución y refrigeración, se le deja a temperatura ambiente para causar su gelación. Una vez lograda se retira el hidrogel del recipiente y se deja secar al aire para obtener un xerogel, que es molido en mortero.

2.3 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN

2.3.1. PERMEACIÓN

Las pruebas de permeación se realizan en el equipo disponible en el laboratorio de polímeros de la universidad. Este cuenta con dos sensores de presión, para la zona de alta (Wika ECO-1) y de baja presión (Wika P-30), además de un Data-Logger (Dicksonware) para recibir y almacenar las lecturas de los sensores. Estos son almacenados y procesados en un computador, con el Software especializado del fabricante del Data-Logger. En la Figura 2.2 se describe

el sistema de válvulas que separa las zonas de diferencia de presión, así como la conexión a la bomba de vacío que drena el sistema completo y los balones con los gases para alimentar las pruebas. La zona de baja presión cuenta con una válvula de sobrepresión que libera cualquier gas que supere 1,1 [psia], mientras que un acumulador conectado al sensor de alta presión lleva una termocupla. Esta se encuentra dentro de un lazo *feedback*, que se asegura que el sistema completo se encuentra a 30 [°C].

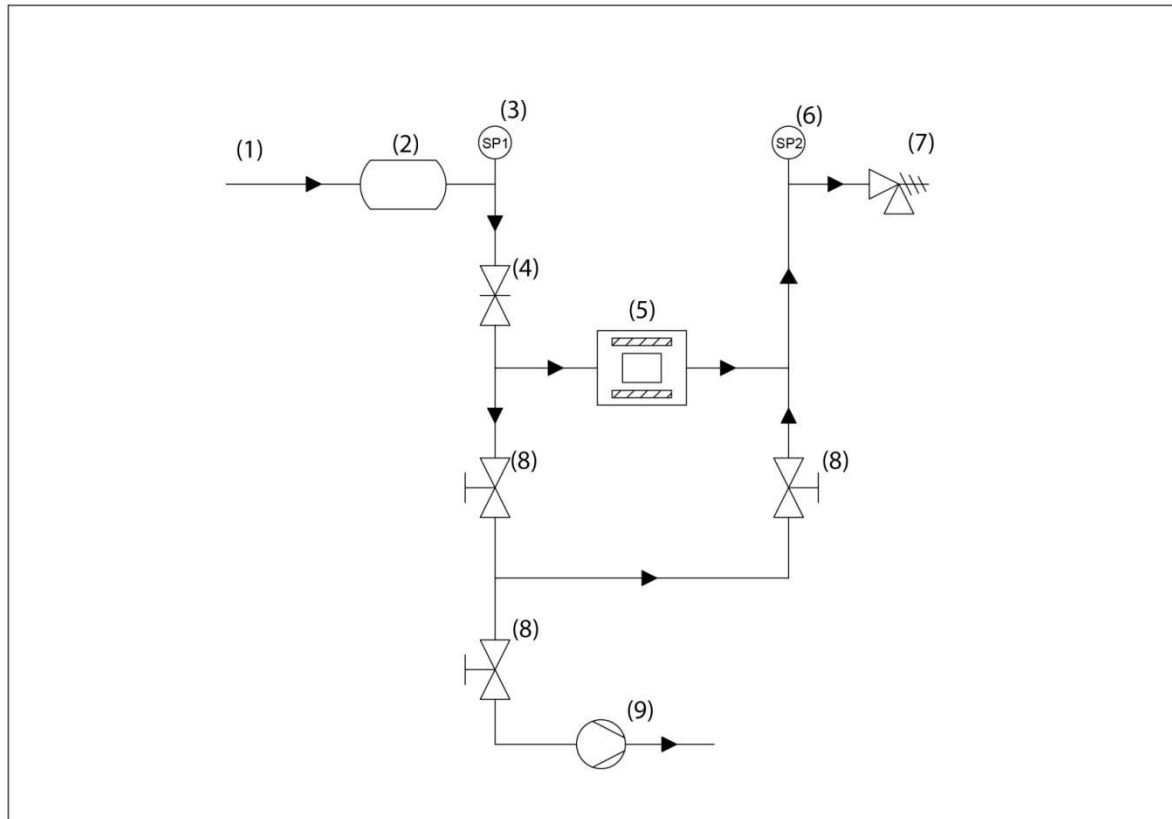


FIGURA 2.2: PLANO EQUIPO DE PERMEACIÓN; (1) ENTRADA GAS DE MUESTRA; (2) ACUMULADOR; (3) SENSOR DE PRESIÓN ZONA ALTA (SP1); (4) VALVULA DE AGUJA; (5) CELDA CON MUESTRA; (6) SENSOR DE PRESIÓN DE ZONA BAJA (SP2); (7) VÁLVULA DE SOBREPRESIÓN; (8) VÁLVULAS DE CORTE PARA VACÍO; (9) BOMBA DE VACÍO

Las muestras confeccionadas según A2, de 2 [cm] de diámetro, son cargadas en una celda manufacturada en los talleres del departamento de física, y es unida al sistema de medición por uniones rápidas. Dentro de la celda, la muestra se coloca con dos O-rings de Vitón para sellar los puntos donde se unen ambas piezas de la celda. Antes de comenzar las mediciones, se asegura el correcto funcionamiento de los sensores al activar el switch de medición, y se fija el tiempo de intervalo en 1 [seg].

Una vez montada la celda al sistema se le hace vacío durante 30 minutos. A diferencia de otras pruebas de permeación, esta no requiere de un vacío exhaustivo ya que el flujo de los gases a través de estas membranas es mucho más rápido. En el caso particular de este equipo, basta con que el vacío se mantenga por cinco mediciones de -0,48 [mbar] en el sensor de baja presión como para comenzar la prueba. El principal impedimento para esta condición es la alta higroscopicidad que tiene tanto la alúmina como la sílice, y en menor medida la humedad que también absorben los O-Rings, y es por ello que el tiempo de vacío no es menor.

Una vez vaciado y aislado el sistema, se abre el balón de gas deseado, enviando una presión absoluta de 0,98 [bar] al acumulador conectado al sensor de alta presión (este mide 0,06 [bar] de presión relativa y -0,92 [bar] cuando hay vacío). Luego se abre la llave de aguja que conecta el acumulador con la celda, siendo la membrana la única vía para el paso del gas hacia el sensor de baja presión. Una vez que se satura el sensor de baja presión (a los 282,5 [mbar], usualmente dentro de los primeros tres minutos de medición) se detiene la corrida y se vacía nuevamente el sistema para retirar la celda.

De los datos se obtiene la pendiente del cambio de presión en la zona de baja a través del tiempo. Se considera un volumen en la zona de baja de $V = 21,7 \text{ [cm}^3\text{]}$, la presión de alta $P_{in} = 0,98 \text{ [bar]}$, un área de transferencia correspondiente al diámetro interior del O-Ring (1,5 [cm], $A = 2,25 \cdot 10^{-4} \text{ [m}^2\text{]}$) y la misma temperatura de $\sim 300 \text{ [K]}$ que en la entrada para calcular el valor de permeación despejando la ecuación:

Donde $\Delta p_{baja}/\Delta t$ corresponde la pendiente del cambio de presión en el tiempo, y *Permeabilidad* es el valor deseado.

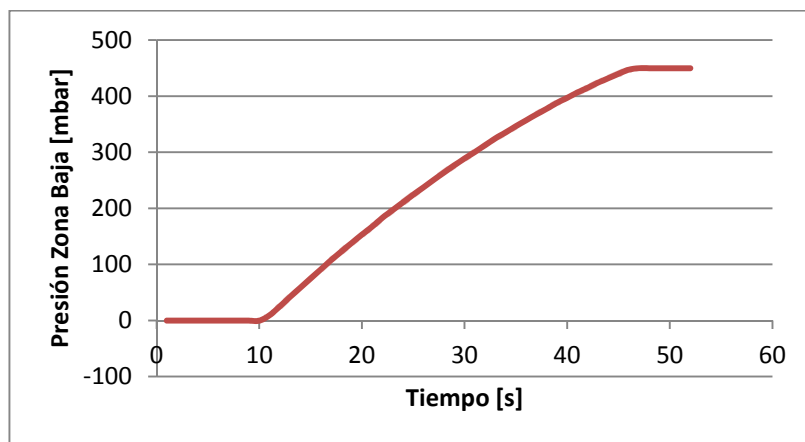


FIGURA 2.3: CURVA DE MUESTRA DE UNA PRUEBA DE PERMEACIÓN

2.3.2. MEDICIÓN VISCOSIDAD

La medición de viscosidad se hace sobre los Soles precursores de membranas. Se utiliza la técnica de caída de bola, que consiste en medir la velocidad terminal para la caída de una esfera de masa determinada en el líquido observado. Esto se logra midiendo el tiempo que demora en avanzar una distancia vertical determinada.

Se utilizó un tubo plástico de 18 [cm], con marcas a 6,6 [cm] bajo la entrada y 16,6 [cm] más abajo, que se llenaba con aproximadamente 18 [mL] del Sol a medir. Las esferas de plástico huecas de 0,3 [cm] de diámetro y masa aproximada de 0,12 [g] se dejan caer en la boca del tubo y al momento en que su borde inferior entra en la primera marca, se inicia un cronómetro. Se registra el tiempo que demora en alcanzar la segunda marca y se repite el procedimiento otras cuatro veces. Finalmente se promedian los tiempos y se calcula la velocidad media en los 15 [cm] recorridos. Considerando esta como la velocidad terminal, se puede obtener el valor de viscosidad del líquido por medio de la ecuación:

Donde la densidad del fluido, ρ_{fluido} , es medida pesando en una balanza 10 [mL] del Sol que se colocará en el tubo. $r_{\text{partícula}}$ y $\rho_{\text{partícula}}$ corresponde al radio y densidad de la partícula, respectivamente, g a la aceleración de gravedad y v a la velocidad media calculada en el experimento.

2.3.3. METALIZADO/SEM

A diversas muestras, hechas según varias de las metodologías enumeradas en la Sección 2.2, se les realizó Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Dado que las muestras son de materiales cerámicos y no conductoras de la electricidad, estas deben pasar por un proceso de metalizado para poder observarlas bajo el microscopio electrónico. Este consiste en recubrir las muestras con una capa de oro o una aleación de oro/paladio, lograda en equipos especializados que, en vacío, generan una nube de iones metálicos por medio de un electrodo. Dado que las muestras son de considerablemente mayor tamaño que los soportes, suele ser necesario conectar la zona metalizada con el soporte por medio de una pintura coloidal de plata para asegurar la conducción.

La microscopía electrónica de barrido se realizó principalmente en un microscopio Zeiss, Model DMS 940, en la unidad de microscopía electrónica CESAT-ICBM, en la Facultad de Medicina de la Universidad de Chile. Ese equipo en particular hace vacío en tres niveles, requiriendo entre 15 y 40 minutos antes de poder encender el filamento.

Se toman imágenes de la superficie de las varias muestras o, alternativamente, estas se parten y se colocan piezas de cada muestra en portamuestras aparte, para poder observar la sección transversal además de la superficie.

2.3.4. TEM

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica para la obtención de imágenes que utiliza los electrones transmitidos a través del material estudiado para crear una imagen donde se puede observar las zonas más macizas o de mayor espesor en la muestra.

Para microscopía de transmisión se utilizan las muestras de Xerogel en polvo, X10, X5 y X2. Éstas son suspendidas en una solución, de modo que una gota se coloca en un portamuestras para ser analizada. Éstas fueron llevadas al microscopio situado en el Departamento de Geología (FEI, modelo TECNAI F20).

2.3.5. MICROSCOPIA ÓPTICA

Para microscopía óptica se utilizan las muestras con soporte de alúmina, hechas según las metodologías A0 a A2 o cualquiera de las metodologías Cu#. El microscopio (Leica) se encuentra disponible en el área de procesamiento del laboratorio de Polímeros.

La muestra se coloca en un portamuestras marcada de forma de siempre obtener imágenes de la misma posición según las reglas que incluye el móvil del microscopio.

Dado que las muestras son opacas se utiliza solamente luz superior, y el acercamiento mínimo de 5x. El acercamiento de 20x es apenas observable, haciéndose ya imposible obtener imágenes de 50x. Los filtros sólo son útiles para identificar los depósitos de cobre en las muestras Cu#, donde el filtro violeta y cerrando un poco el obturador se puede observar depósitos brillosos a lo largo de las muestras.

2.3.6. UV-VIS

Espectroscopía UV-vis es una técnica que indica cuales son las longitudes de onda de las radiaciones electromagnéticas que absorbe la solución estudiada, específicamente en los rangos de la luz visible y ultravioleta. La longitud de onda absorbida puede asociarse a varios fenómenos, siendo de suma importancia el desdoblamiento de orbitales en complejos, la resonancia de electrones en moléculas de mayor tamaño y la resonancia de plasmones en partículas nanométricas.

Para el estudio de una muestra, realizados todos en el Laboratorio de Catálisis, se utilizan cubetas plásticas de 2 [mL], usualmente son lavadas con agua destilada. Para esta investigación en particular se limpian con etanol antes de su uso, ya que los soles estudiados utilizan este solvente como medio de reacción. Se coloca una cubeta con etanol en vez de agua en el espacio para el blanco de medición, y luego se procede a llenar una cubeta con la muestra a analizar. Si el espectro de absorción se encuentra demasiado saturado, entonces la muestra se diluye en partes iguales de etanol. Por lo general no se obtienen lecturas hasta tener una dilución de 1:15 ó 1:31 con respecto a la muestra estudiada.

2.3.7. DRX

La técnica de difracción de rayos X se utiliza para identificar las distintas especies y modos de cristalización presentes en la muestra analizada. Consiste en la incidencia de rayos X de forma angulada sobre la muestra (que puede ser en polvo o un monocristal) y un detector de estos rayos coordinado para estar en un ángulo congruente. Así, se busca el ángulo en el cual la difracción de los rayos X causa una interferencia constructiva. Este fenómeno implica que la distancia recorrido por los fotones entre dos planos del cristal coincide con un múltiplo entero de la longitud de onda.

Para la investigación se utilizaron el equipo del Laboratorio de Cristalografía del departamento de Física. Se esperaba identificar la naturaleza de las especies de cobre presentes en las muestras con cobre, utilizándose muestras de Xerogel en polvo X10.

2.3.8. TPR

La prueba de *Temperature Programmed Reduction*, realizada en el Laboratorio de Catálisis, se utiliza para conocer la naturaleza de los sitios activos de un catalizador, así como cuantificar la masa de metal.

El test consiste en la oxidación de la muestra (dado el tamaño del reactor, debe ser el catalizador en polvo) calcinándola en un ambiente oxidante. Se lleva primero a 100 [°C] en 30 [min] para eliminar la humedad, para luego aumentar hasta 300 [°C] en otros 30 [min] para oxidar todos los sitios catalíticos. A continuación, se enfría el reactor y la reducción se realiza bajo una corriente de H₂/Ar al 5%. Se programa una rampa que aumente la temperatura a 10

[°C/min], y un electrodo mide la caída de conductividad del gas de salida, correspondiente a la oxidación del gas hidrógeno a agua.

Los resultados del test corresponden a una curva de Tasa de Consumo de H₂ vs. Temperatura, donde la temperatura de los distintos picos en el consumo de hidrógeno indica la naturaleza de los sitios activos. Para el caso del cobre, un picos debajo de los 200 [°C] corresponde a cobre disperso, mientras que los que se encuentran a temperaturas mayores a 300 [°C] se asocian al *bulk* [41], o partículas mayores de cobre.

La otra información que entrega el test es cuantitativa, dando a conocer la de masa de sitios activos de cada tipo. El área bajo la curva corresponde a la masa de hidrógeno consumida en la reducción, por lo que se puede saber con certeza cuanto masa corresponde a qué clase de sitios activos.

2.3.9. PRUEBAS CATALÍTICAS

Las pruebas catalíticas se realizaron en un equipo construido específicamente para este fin en el Laboratorio de Polímeros, para investigar el uso definitivo de las muestras de cobre con sílice como catalizadores en la reacción de reformado de metanol.

Una prueba consiste en alimentar la celda donde se encuentra cargada una muestra (con cobre, es decir según las metodologías Cu10, Cu5 o Cu2) con una corriente de metanol y agua. Estando la celda inmersa en un horno a temperaturas apropiadas para el reformado (200-250 [°C]) se toman muestras de los gases de salida, que son estudiados por medio de cromatografía de gases para conocer su composición. El sistema opera de forma semi-batch, con alimentación constante de gases que son acumulados en la salida para juntar una cantidad útil para la toma de muestras.

El equipo en si cuenta con diez partes mayores, como se ilustra en la Figura 2.4. Las de mayor importancia para llevar a cabo las pruebas de reformado son el burbujeador, la celda de reacción y el acumulador de productos gaseosos.

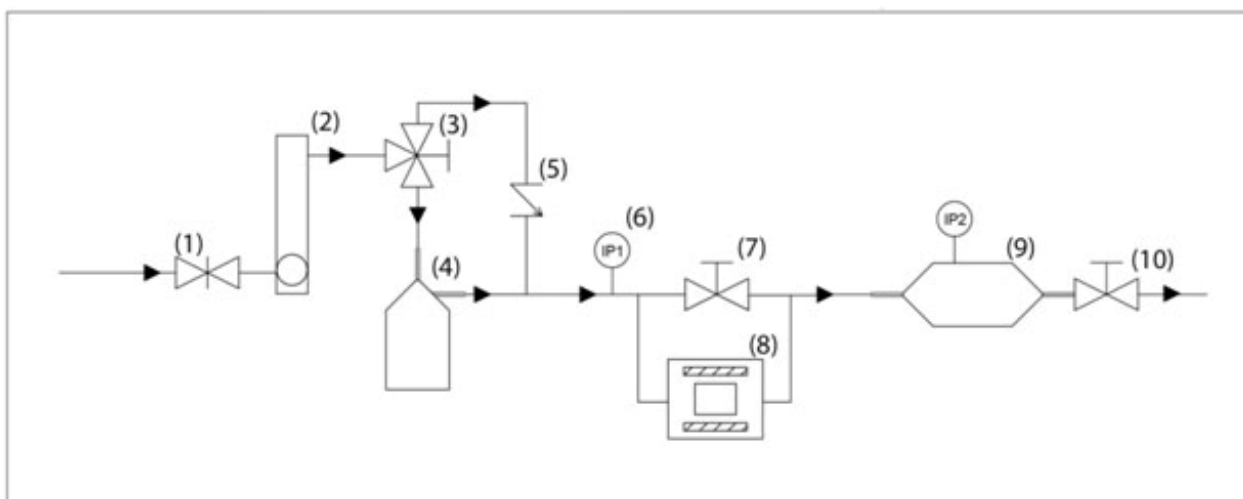


FIGURA 2.4: (1) ENTRADA GAS CARRIER CON VÁLVULA DE AGUJA; (2) ROTÁMETRO; (3) VALVULA DE 3 VÍAS (PRIMER BY-PASS) (4) BURBUJEADOR; (5) PRIMER BY-PASS (BURBUJEADOR) CON VÁLVULA DE UNA VÍA; (6) INDICADOR DE PRESIÓN DE ENTRADA (IP1); (7) VALVULA DE

CORTE (SEGUNDO BY-PASS, CELDA); (8) CELDA DE REACCIÓN Y HORNO; (9) ACUMULADOR DE PRODUCTOS GASEOSOS, CON INDICADOR DE PRESIÓN (IP2) Y TOMA-MUESTRAS; (10) SALIDA DE GASES CON VÁLVULA DE CORTE.

Una vez compradas (o construidas) las varias partes del sistema de reacción, se construyó un modelo tri-dimensional con el fin de tener claro como irán orientadas en el espacio y construir un marco del tamaño apropiado para albergar todas las partes. Este modelo se puede observar en la Figura 2.5, dónde se indican los mismos puntos clave del plano. La entrada y llave de aguja se encuentran por detrás del marco y es por ello que no se encuentran indicados.

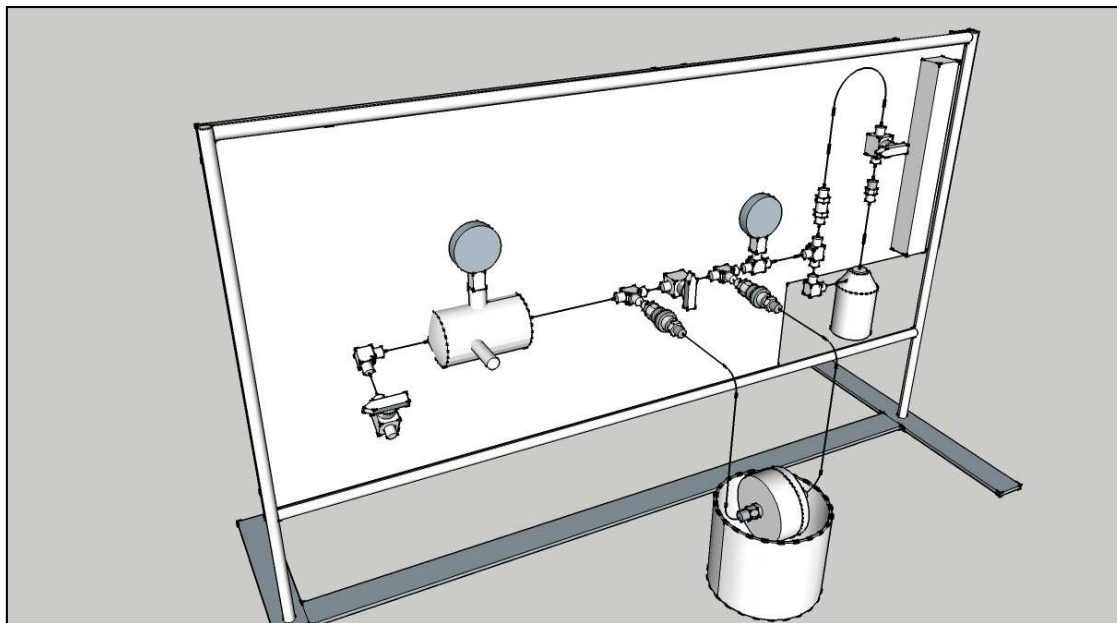


FIGURA 2.5: MODELO 3-D DE LA DISPOSICIÓN ESPACIAL DEL EQUIPO DE CATÁLISIS

Se utiliza nitrógeno como gas *carrier* para la reacción ya que es inerte. El uso de aire produciría la combustión de los reactantes en vez de su reformado. El gas entra al sistema a través de un rotámetro, con el fin de mantener un flujo relativamente constante a través de cada corrida de pruebas. Este debe ser calibrado conectando un flujómetro de burbujas en la salida del sistema.

Saliendo del rotámetro, existe una válvula de tres-vías que lleva a los gases hacia el burbujeador o hacia un *by-pass*. El segundo se utiliza, en coordinación con el *by-pass* de la Celda, para limpiar el sistema antes de una reacción. La válvula de una vía se asegura de que los gases que salgan del burbujeador no se regresen por el *by-pass*.

En el burbujeador hay una solución de agua y metanol, de modo que al pasar el gas *carrier* arrastre los vapores de estos compuestos para llevarlos a la celda de reacción. El módulo cuenta con una chaqueta calefactora, para mantener una temperatura a la cual la solución se evapore con mayor facilidad. La temperatura se regula por medio de un variador de corriente, y la chaqueta calefactora recorre el sistema hasta la celda para asegurarse de que los reactantes no condensen. Dependiendo de esta temperatura, la solución se confecciona de modo tal que las presiones de vapor de ambas componentes sean iguales, con el fin de tener una proporción equivalente de ambas partes en la corriente gaseosa. Para una temperatura de 40 [°C], la concentración de metanol debe ser de 4,96M, mientras que para 59 [°C] se necesita 6,19M.

El sensor de presión de entrada está para asegurarse de tener la misma presión a la entrada de la celda para todas las pruebas que se hagan. Esta presión se calibra desde el balón de nitrógeno, usualmente en 10 [psi] (0,69 [bar]). Se utiliza además para comparar con el sensor en el acumulador: si ambas presiones se igualan, ya no se tendrá flujo a través de la celda.

La celda de reacción es la misma utilizada para las pruebas de permeación (Sub-sección 2.3.1.), donde se coloca la muestra sellada por dos O-rings de Vitón. Ésta se conecta al sistema por medio de conexiones rápidas mientras se coloca dentro del horno, mantenido a la altura apropiada por un soporte de altura ajustable. El horno se calienta con una cinta calefactora en su interior; alimentada por un variador de corriente, se regula con un controlador (BTC-9090) en conjunto con una termocupla que se coloca en el interior, en contacto con la celda.

Los gases que salen de la celda de reacción van a parar a un acumulador donde se encuentra el toma-muestras. Este acumulador es de corte de sección más amplio que las tuberías de ¼'' en el resto del sistema, para asegurarse de tener una presión más baja que en la entrada y, por lo tanto, un flujo en esta dirección. A la salida cuenta con una llave de bola para despichar los gases que se encuentren dentro en cuanto sea necesario. Luego de esta llave se puede conectar el flujómetro de burbujas, en el momento que se desee calibrar el rotámetro.

Para realizar una prueba catalítica se debe asegurar primero de tener los reactantes en la proporción apropiada, renovando la solución en el burbujeador. Luego de reajustar la chaqueta calefactora, se debe montar una muestra en la celda y conectarla al sistema, ajustando la cinta también a la tubería de entrada de esta. Una vez esté conectada al sistema, se ajusta la altura del horno, se le coloca la tapa asegurándose que la termocupla esté en contacto con la celda, y se enciende tanto el controlador como ambos variadores de corriente. En los siguientes 90 minutos que demora el horno en alcanzar los 200 [°C], se aprovecha de realizar la limpieza del reactor.

Para eliminar todas las trazas de gases del sistema, se utiliza la misma corriente de nitrógeno puro que será el *carrier* durante la reacción. La presión se ajusta en el balón a 10 [psi] y, abriendo la válvula de entrada al sistema, comienza el paso ininterrumpido de los gases a través del *by-pass* del burbujeador y del *by-pass* de la celda. Con ambas llaves abiertas, el *carrier* se espera a que las presiones de entrada y del acumulador se igualen para despichar el acumulador, y el proceso se repite dos veces más. Luego, se cierra el *by-pass* de la celda, y se repite el procedimiento de acumular y despichar otras tres veces para limpiar la celda. Dado que la acumulación es más lenta en este paso, el despiche se hace a los 15 minutos si todavía no se igualan las presiones.

Una vez que el horno alcanza la temperatura de operación, la válvula de 3 vías se dirige hacia el burbujeador y se procede registrar la medición del rotámetro y medir con el flujómetro de burbujas el flujo que ésta tiene asociado. Si, teniéndose presión atmosférica a la salida, la lectura en el rotámetro es distinta a la inicial, este paso debe repetirse.

Luego se procede a acumular productos para la toma de muestras. Nuevamente, se acumulan gases durante 15 minutos o hasta que las presiones de ambos extremos se igualen, y se hacen dos despiches para promover el avance de los gases que han reaccionado. A la tercera acumulación se toma una muestra con una jeringa de gases, registrando la presión a la que se encontraba el acumulador como referente de la cantidad de reactantes que han pasado por la celda.

La muestra de gases es llevada al Cromatógrafo de Gases CLARUS 500 del Laboratorio de Catálisis, utilizando el detector de Conductividad Térmica (TCD, para medir especies inorgánicas) para conocer su concentración de hidrógeno. Se toman muestras de una o dos acumulaciones adicionales para asegurar su reproducibilidad y luego se puede subir la temperatura del horno a 230 [°C], donde se repite el procedimiento completo desde el paso de *bypass* únicamente del burbujeador. Una vez tomadas las muestras de 230 [°C], se sube a 250 [°C] para conocer la actividad catalítica de la muestra en tres temperaturas distintas.

El sistema instalado se puede observar en la Figura 2.6 donde la celda se encuentra fuera del horno y apoyada sobre el soporte de altura ajustable. Se puede observar la cinta calefactora que evita la condensación de los reactantes desde la salida del burbujeador hasta la celda.



FIGURA 2.6: INSTALACIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN EN EL LABORATORIO DE POLÍMEROS

2.3.10. CALIBRACIÓN BURBUJEADOR/CROMATÓGRAFO

Para conocer la concentración real de metanol en la corriente de entrada de gases se utiliza el mismo Cromatógrafo de Gases CLARUS 500, pero con el detector de Ignición por Flama (FID, usado para medir especies orgánicas) y una columna para alcoholes. Para conocer a que concentración de metanol corresponde a la lectura hecha por el cromatógrafo se construye una curva de calibración a partir de soluciones con distintas concentraciones de metanol en agua.

Con una jeringa de líquidos para cromatógrafo se inyecta un volumen establecido de las tres o cuatro soluciones, y con esta información se calcula la cantidad de moles de metanol presentes en la jeringa. El área bajo la curva obtenida en la cromatografía corresponde a esa cantidad de moles, teniéndose una curva de calibración de Área vs Moles. Luego, se toma la

muestra de gases del sistema de reacción, operando con la celda a temperatura ambiente para evitar el reformado. Se interpola en la curva el valor de área obtenido, conociéndose entonces la concentración de metanol en la entrada al reactor. La concentración de agua se asume que es igual a la de metanol dado que la solución del burbujeador fue diseñada para este fin.

Este procedimiento permite, en caso de que las lecturas de Hidrógeno por CTD sean demasiado bajas, comparar la cantidad de metanol consumida a la temperatura estudiada, para al menos conocer el rendimiento de la reacción.

2.3.11. LIXIVIACIÓN DE IONES

La primera aproximación para conocer la capacidad biocida de un material con cobre es conocer su potencial de liberación de iones. Para ello se desarrolló la técnica de medición de iones lixiviados. La muestra es sumergida en agua destilada, para luego medir, a lo largo de una línea de tiempo, la cantidad de iones de cobre liberados a la solución.

Para cada medición se toma una alícuota de 5 [mL] del sobrenadante, que debe ser repuesta a la cual se le agregan 1 [mL] de acetilamina 10 [%p/v], 1 [mL] de solución de neocuproína 0,0017 [M], y 1 [mL] de solución buffer. La solución buffer se asegura de que el pH sea apropiado para que la neocuproína cree complejos con los iones de cobre en la solución. Se le mide entonces la absorbancia para radiaciones de 455 [nm] de longitud de onda, y con una curva de calibración se conoce la concentración de iones cobre en la solución inicial.

La muestra se sumerge en 20 [mL] de agua, por lo que las alícuotas de 5 [mL] debe ser reemplazadas por la misma cantidad de agua fresca. Luego, los tiempos de toma de muestra van variando. En un principio la lixiviación sucede de forma mucho más rápida, por lo que se toman muestras cada hora por las primeras 6 horas. El siguiente día se toman cada 6, para luego tomar cada 24 hasta que no presente más liberación.

2.3.12. MICROBIOLOGÍA

Sus propiedades antibacterianas fueron medidas de forma efectiva en el servicio de la empresa CORBIO-Q. El análisis se denomina *Halo Inhibitorio*.

Se coloca la muestra completa, es decir, la película de sílice cargada de cobre con su soporte de alúmina, en una placa de agar, paralelamente a una muestra inerte de control. Esta placa debe ser previamente inoculada con la bacteria a estudiar, *escherichia coli*, incubada durante 24 horas. El estudio observa el área en torno a la muestra a lo largo del tiempo, de modo de registrar el crecimiento, o la ausencia de crecimiento, en la colonia bacteriana inoculada.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS

3.1 EFECTO DILUCIÓN

La metodología de síntesis A0, con la que se comenzó la investigación, utiliza una dilución de 1:255 para disminuir el espesor del film resultante. Para comprobar sus propiedades de barrera, se decide registrar el cambio en la permeación de nitrógeno de una muestra sin calcinar con la misma muestra ya calcinada. Esto porque, previo a la calcinación y debido a la presencia del surfactante, la membrana debiese ser impermeable al nitrógeno. Luego de la calcinación los mesoporos ya no se encontrarán tapados por el surfactante, permitiendo el paso del nitrógeno gaseoso.

Al hacer las pruebas de permeación para muestras sin calcinar, el tiempo de permeado fue menor a los 60 [s]. En comparación a otras pruebas de permeabilidad hechas en el mismo equipo, que suele ser de entre 6 y 24 horas, estas son demasiado cortas. Se decidió así comparar este resultado inicial con una muestra de control, que sería el soporte de alúmina sin *coatings* de sílice para observar cuanto impedimento adicional al flujo ejerce la membrana sintetizada.

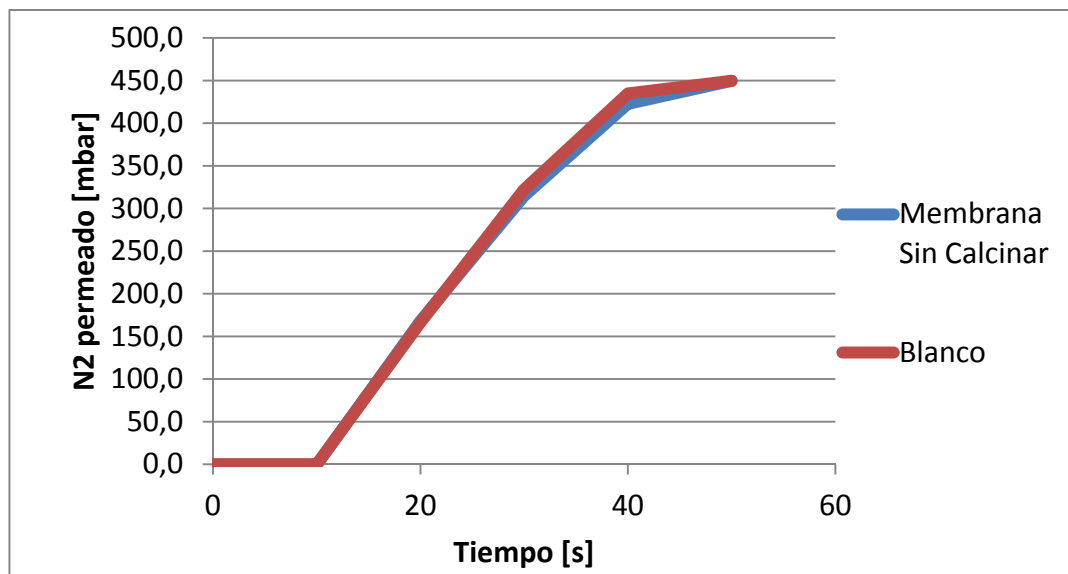


FIGURA 3.1: ANÁLISIS DE PERMEACIÓN PARA MUESTRAS DE MEMBRANA A0 SIN CALCINAR, 1 COATING (AZUL) Y SOPORTE SIN MEMBRANAS (ROJO)

En la Figura 3.1 se observa que la diferencia entre ambas muestras es casi imperceptible en los primeros 30 segundos. La diferencia entre curvas en la toma de datos a los 40 segundos no es significativa, mientras que a los 50 segundos ya se ha alcanzado la saturación del sensor en 457 [mbar]. Para ambas muestras la curva obtenida tiene la misma tendencia.

Como ya se mencionó, era de esperar que una muestra sin calcinar presentara un alto impedimento al paso de los gases [38], debido a que los mesoporos de la membrana aún se encuentran tapados por los coloides del surfactante. Se plantearon dos posibles hipótesis para la rápida permeación de los gases en las muestras:

- 1) No se está formando una membrana en el soporte
- 2) La membrana tiene huecos o grietas por donde se canalizan los gases

La primera hipótesis se considera ya que en la investigación anterior, llevada por Andrés Franco [40], se observó que las muestras debían manipularse con extremo cuidado. En caso contrario se desprendía un polvo del soporte, que probablemente era la membrana misma. Este fenómeno fue confirmado empíricamente más adelante en la investigación (Capítulo 3.4 , Efecto Viscosidad).

La segunda hipótesis considera que si existe un hueco o una grieta por donde los gases permearán más rápidamente que por los microporos naturales de la sílice, se produciría un cortocircuito, y los gases se canalizarían a través de este defecto.

Se decidió entonces probar por microscopía óptica la posible presencia de la membrana en la superficie, para descartar la hipótesis 1. En esta instancia no se observó ninguna diferencia entre ambas muestras. Podía por un lado deberse a la inexistencia de una membrana o, de encontrarse una membrana presente, esta sería extremadamente delgada y transparente como para observarse por este medio. Se llevaron entonces a microscopía electrónica de barrido (SEM) cuatro muestras, todas obtenidas a partir de la dilución de un único *batch* de Sol sintetizado según A0, la metodología inicial de la investigación (Sección 2.2.1.).

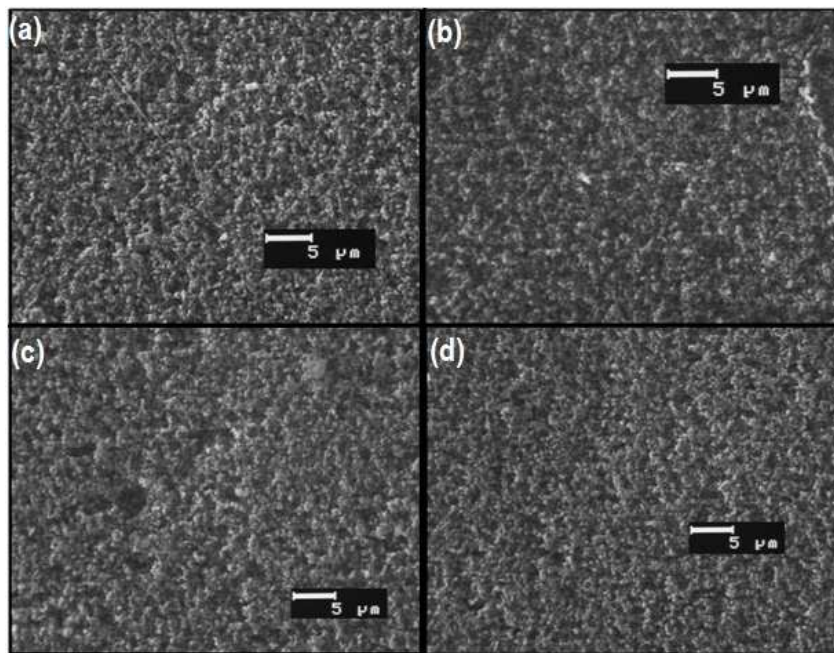


FIGURA 3.2: MICROGRAFÍAS SEM: ACERCAMIENTO 2000X. UN *COATING* PARA DISTINTAS DILUCIONES: (A) SIN *COATING*; (B) DILUCIÓN 1:255; (C) DILUCIÓN 1:127; (D) DILUCIÓN 1:32

En primera instancia se revisó la muestra de dilución 1:255. Como se observa en la Figura 3.2, no hay diferencia entre el blanco, ilustrado en (a), con la muestra de dilución 1:255 (b). Alrededor de la superficie de toda la muestra se notó solamente la porosidad característica de la alúmina. Dado esto, se decidió disminuir la dilución a 1:127, luego a 1:64 y a 1:32, donde sucedió el mismo fenómeno, confirmándose entonces la hipótesis 1. Sin embargo, en las muestras

de dilución 1:32 se observaron algunos depósitos de sílice en ciertas zonas del borde del soporte (Figura 3.3).

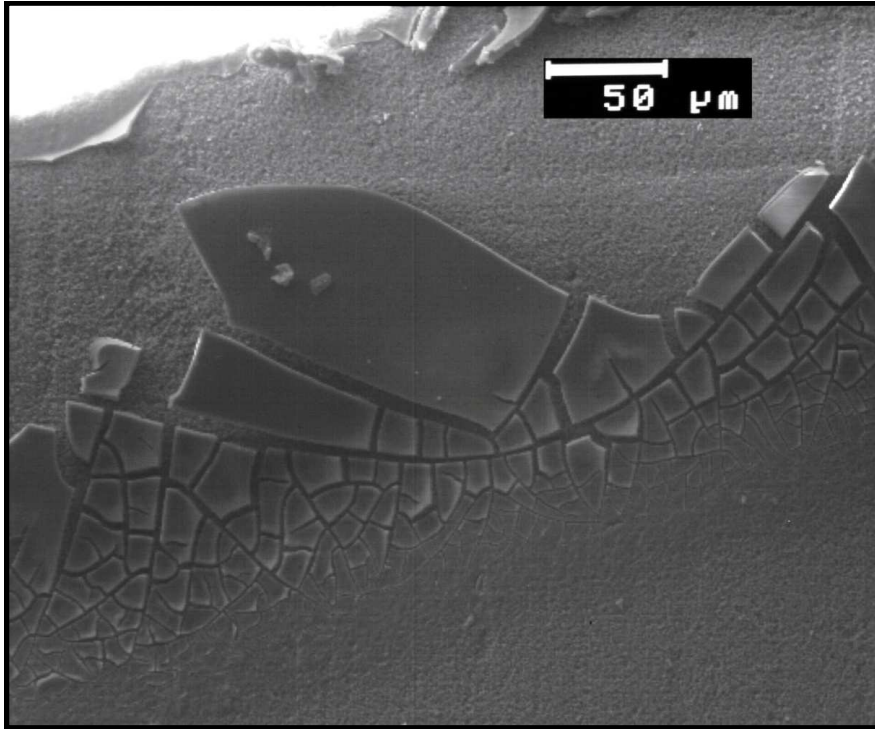


FIGURA 3.3: MICROGRAFÍA SEM; BORDE DE MUESTRA DE UN *COATING* A DILUCIÓN 1:32. ACERCAMIENTO DE 200X

Estos depósitos en el borde también se podían apreciar fuera del microscopio, aunque muy levemente y solo después del pre-tratamiento necesario para la microscopía electrónica. Esto porque el pre-tratamiento incluye un paso de metalizado: La exposición de la muestra a vapores de oro u oro-paladio, de modo que se adhiriera una capa de este a la superficie y así de hacerla conductora del haz de electrones. Hasta este punto las muestras siempre presentaban un color café amarillento, relativamente opaco (Figura 3.4, a), pero en (b) se observa que la muestra de dilución 1:32 presenta un borde brillante. Más adelante se lograría este brillo sobre la muestra completa, como se aprecia en (c).

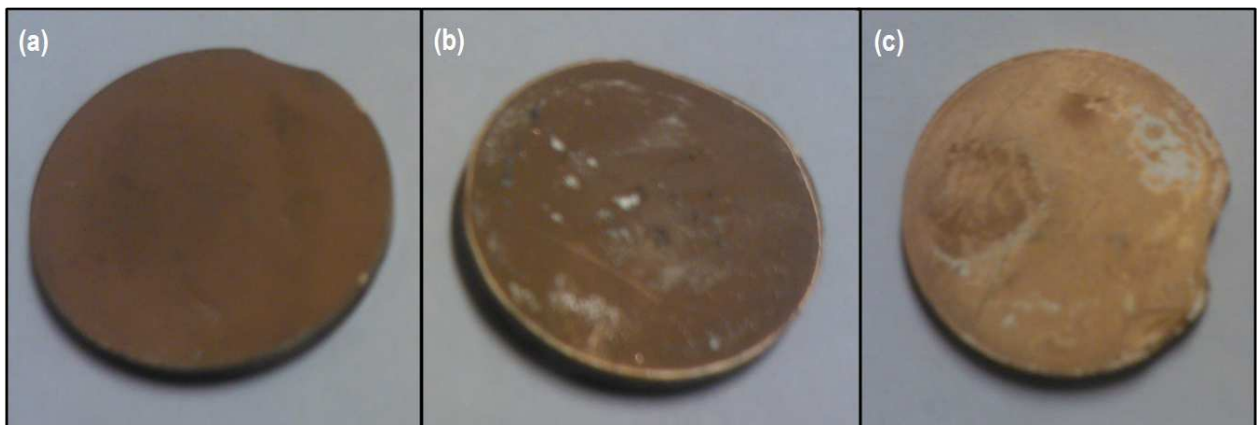


FIGURA 3.4: BRILLO DE METALIZADO DEBIDO A PRESENCIA DE SÍLICE. (A) SIN *COATING*; (B) SÍLICE PRESENTE SÓLO EN EL BORDE; (C) SÍLICE SOBRE TODA LA MUESTRA

Este brillo se explica por la diferencia de porosidad entre la superficie de la sílice y la superficie del soporte de alúmina. En la superficie porosa del óxido de aluminio el oro se deposita en el interior de los poros, de modo que no se crea una superficie continua donde se logre la reflexión de la luz. En cambio, la deposición de oro sobre la superficie lisa de la sílice sí logra una reflexión de la luz, que se traduce en el brillo y el color dorado esperable de un metalizado con oro. Esta penetración de los poros es también la razón por la cual las muestras necesitan mayor tiempo de metalizado que el estándar de 5 minutos, dándose normalmente el doble de este tiempo.

Además de no observarse membranas en diluciones mayores a 1:32, se tiene otra evidencia que confirma en cierta medida la primera hipótesis: la penetración de los soles al interior del soporte. En la Figura 3.5 (b) se puede observar el corte interno de una muestra cuyo Sol tenía color (debido a la presencia de cobre), donde se aprecia una penetración profunda del líquido en el soporte. Esto implica que la sílice se deposita dentro de los poros del soporte en vez de la superficie del mismo. Dado que estas muestras no presentan impedimento al paso de los gases en las pruebas de permeación, se asume que los depósitos de sílice en la profundidad de los poros no forman una membrana utilizable.

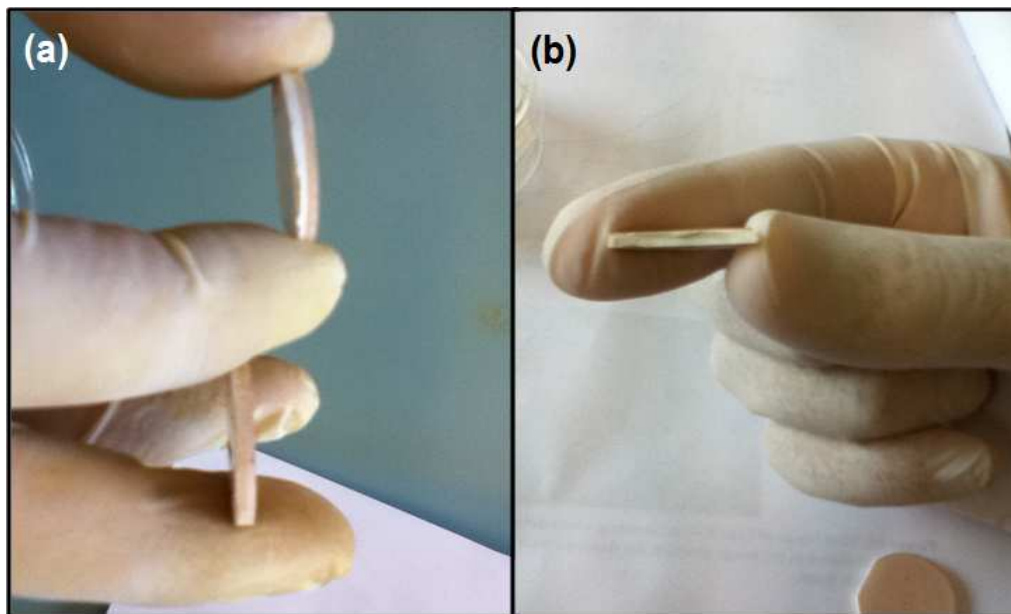


FIGURA 3.5: MUESTRAS DE MEMBRANAS CON COBRE SINTETIZADAS SEGÚN CuO , SÍNTESIS BASADA EN Al INCLUYENDO COBRE. (A) VISTA DEL BORDE; (B) VISTA DE CORTE DE SECCIÓN

Se confirma así la primera hipótesis, dado que no se está formando una membrana útil en la superficie del soporte. Dada la evidencia observada en la Figura 3.4 (b), donde la muestra proveniente de un Sol de mayor concentración presentaba depósitos de sílice en su superficie, se asume que el problema se debe a que los Soles se encuentran demasiado diluidos. Para resolver este problema se propone aumentar la concentración del Sol para *coating* a 1:3, siendo este el primer paso en el desarrollo de la metodología Al , siendo la síntesis aplicada la que se encuentra descrita en la sección 2.2.2.

Gracias al metalizado se logró observar que a dilución de 1:3 Sol:Etanol se logra obtener adhesión de sílice en una mayor parte de la superficie de la muestra. Aun así, estas muestras se encontraban lejos de ser ideales para la permeación de gases. Todavía presentaban flujos altos

para el nitrógeno y, como se puede observar en la Figura 3.6 (a), el recubrimiento no sucede en toda la superficie, sino que por zonas. Es probable que el fenómeno de permeabilidad alta se deba a la canalización de los gases por estas zonas sin recubrimiento, que correspondería en cierta medida a la hipótesis 2 planteada anteriormente: se está formando una membrana, pero existen lugares donde la permeación es más rápida.

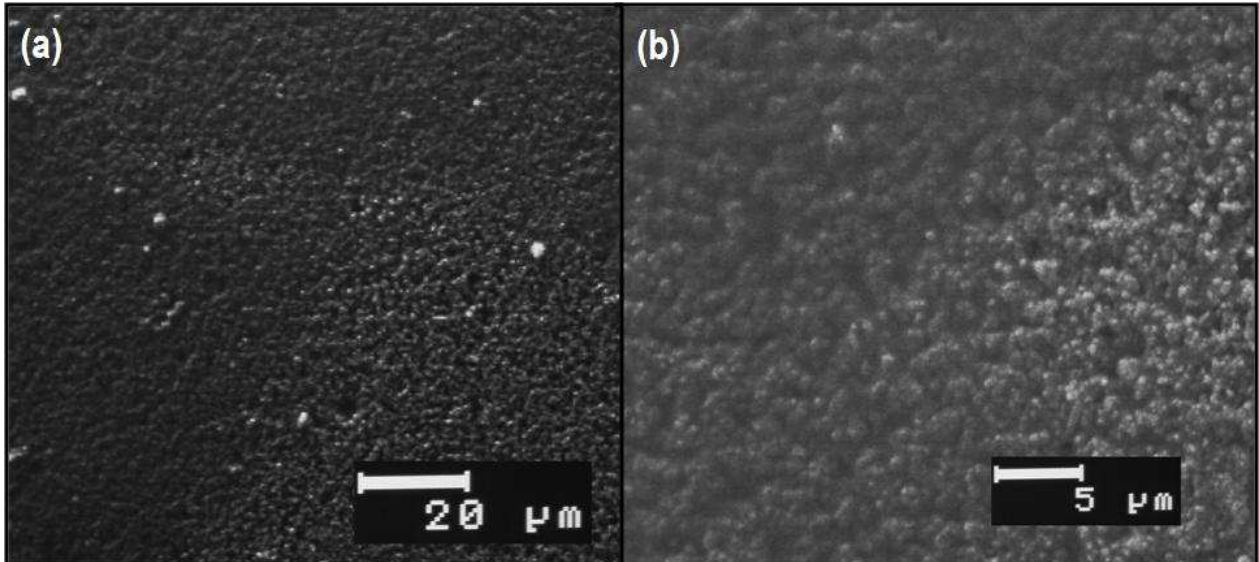


FIGURA 3.6: MICROGRAFÍAS SEM DE MEMBRANA HETEROGÉNEA OBTENIDA A PARTIR DE UN *COATING Al* EN DILUCIÓN 1:3. ACERCAMIENTO AL BORDE DE LA ZONA CON MEMBRANA DE 500X (A) Y 2000X (B)

En estas muestras también se logró observar que los recubrimientos presentan un leve brillo en la superficie de la alúmina antes del recubrimiento con oro, que coincide con la misma zona brillante fácil de notar luego de metalizar. Este cambio se puede observar claramente en microscopía óptica, como se observa en la Figura 3.7, donde existe una franja clara donde hay recubrimiento y zonas opacas (sin sílice) en los bordes superior e inferior. Se confirma también la presencia de grietas mayores, como fue planteado en la hipótesis 2.

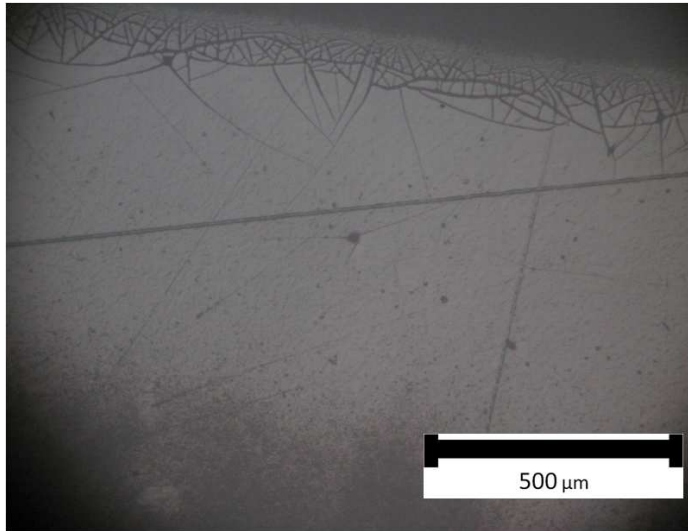


FIGURA 3.7: MICROSCOPIA ÓPTICA; MUESTRA DE UN *COATING A1*, DILUCIÓN 1:3. ACERCAMIENTO DE 20X

3.2 COATING MÚLTIPLE

El cambio que se decidió hacer para corregir los problemas de grietas recurrentes en la formación de las membranas, consolidando la metodología A1, fue la aplicación sucesiva de recubrimientos para cada muestra. Esta solución aseguraría la cobertura total de las superficies, y se espera que también logre el bloqueo de las grietas presentes en la superficie.

La Figura 3.8 muestra un corte transversal de una muestra de dos recubrimientos, donde se puede observar la zona de mayor porosidad correspondiente a la alúmina y la capa densa de sílice en la superficie de la muestra. Esta capa presenta particularidades: primero, se confirma la penetración del soporte ya mencionada, aunque de sólo 5 micras en vez de las ~500 observadas en la Figura 3.5; segundo, reconocido este efecto se pueden identificar las zonas donde la sílice se encuentra mezclada con alúmina (material denso con granulosidad) y donde la sílice se encontraría pura (material denso homogéneo); y tercero, se puede medir el espesor de la sílice que se encuentra por sobre la superficie, pura, si se observa la zona de la parte superior de la imagen donde esta tiene el menor espesor desde la alúmina. La membrana formada es de aproximadamente 1 [μm].

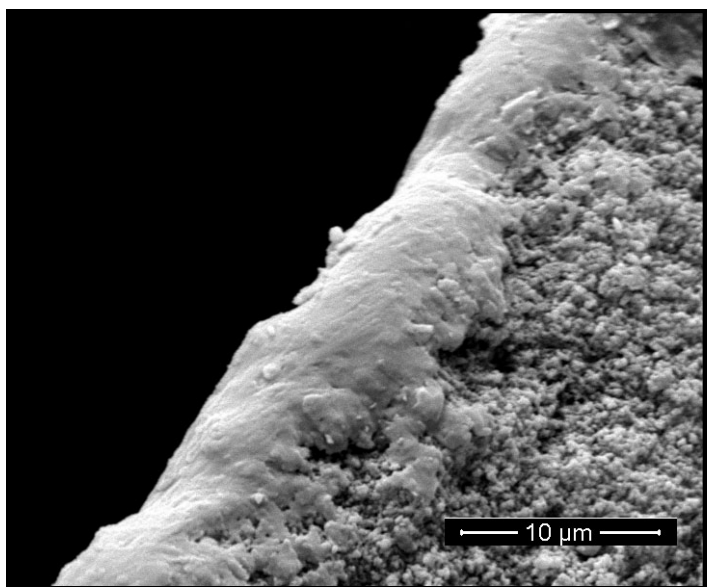


FIGURA 3.8: MICROGRAFÍA SEM; SECCIÓN DE CORTE DE MEMBRANA SINTETIZADA SEGÚN A2 (2 RECUBRIMIENTOS) PARA MEDIR SU ESPESOR, DE ~ 1 [μm]

Sabiendo que múltiples recubrimientos efectivamente forman una membrana en la superficie de la alúmina, se decide investigar con qué cantidad de *coatings* se logra que esta cubra totalmente la superficie del soporte. Lo ideal para ello es comparar una misma muestra, luego del primer coating, y luego de otro o varios coatings adicionales. Para estas comparaciones no se puede utilizar microscopía de barrido, ya que el metalizado termina inutilizando la muestra para recubrimientos adicionales. Alternativamente, se puede utilizar microscopía óptica si el análisis se hace centrado en las grietas de mayor tamaño (macrogrietas) que sí se logran observar en esta resolución.

La Figura 3.9 presenta una zona fácilmente identificable de una muestra, de modo que se pudo encontrar para tomar una imagen de la misma zona luego de otro coating. En (a) se puede observar una deposición poco uniforme de la sílice, sucedida luego de un primer coating. El área clara corresponde a la zona donde se depositó escasamente la sílice, que presenta ciertas grietas. Luego de otro recubrimiento, en (b) se observa que la zona gris de alrededor se ha aclarado, significando la deposición de sílice en el resto de esta superficie. En la parte que en (a) se encontraba recubierta se observan distintos fenómenos. Primero, que varias de las grietas presentes antes no fueron tapadas, sino que de hecho aumentaron su ancho; segundo, que tan solo un mínimo fueron efectivamente tapadas; y tercero, que hay grietas que no se encontraban presentes antes. De hecho, estas grietas nuevas también están presentes en la zona que antes no estaba recubierta, y su cantidad aumenta en el borde de las partes de interés.



FIGURA 3.9: CAMBIOS PRESENTES EN LA SUPERFICIE PARA UNA MISMA ZONA, ENTRE (A) PRIMER *COATING*; Y (B) SEGUNDO *COATING*. DESTACA LA PROPAGACIÓN DE GRIETAS PRESENTES EN (A) Y LA APARICIÓN DE OTRAS NUEVAS

Con la observación de esta y otras muestras, se considera que existen dos tipos de grietas en las muestras de múltiple recubrimiento. Por un lado, sucede que ciertos recubrimientos no logran tapar las grietas como era esperado, sino que estas se propagan a la capa superior. Por otro lado se tiene la aparición de grietas en lugares donde antes no estaban, que se puede asociar al aumento del espesor, que implica un aumento de la probabilidad de fallas internas en el material.

Se decide entonces medir la masa de sílice adherida en cada recubrimiento, midiendo con una balanza analítica antes y después de cada tratamiento, con el fin de encontrar un punto donde más recubrimientos ya no aporten significativamente a la muestra. Así se podría evitar aumentar innecesariamente el espesor si la superficie se encuentra debidamente recubierta.

En la Figura 3.10 se puede observar los valores promedio obtenidos en este análisis. Se hace evidente la tendencia a la baja del valor de masa a medida que se aumenta la cantidad de recubrimientos hechos.

Este efecto se puede explicar si se considera que el sol es un líquido que, al adherirse a la superficie del soporte, penetra los poros de éste. Un primer *coating*, por lo tanto, no sólo dejará coloides en la superficie de la alúmina (una vez que se haya secado el solvente), sino que también lo hará en el interior de los poros, explicándose así que el primer recubrimiento entregue la mayor parte de la masa de la membrana resultante.

Ahora, si este primer *coating* no es total, como se observa en las imágenes vistas anteriormente, por réplica el siguiente tampoco lo será, pero se tendrá una mayor área cubierta con al menos una capa. Así, con cada recubrimiento se irá cubriendo de mejor manera la superficie hasta tener todas las porosidades tapadas. A partir de ese momento se espera que la masa agregada no siga disminuyendo, ya que cada *coating* debiese agregar una monocapa de coloides a la membrana.

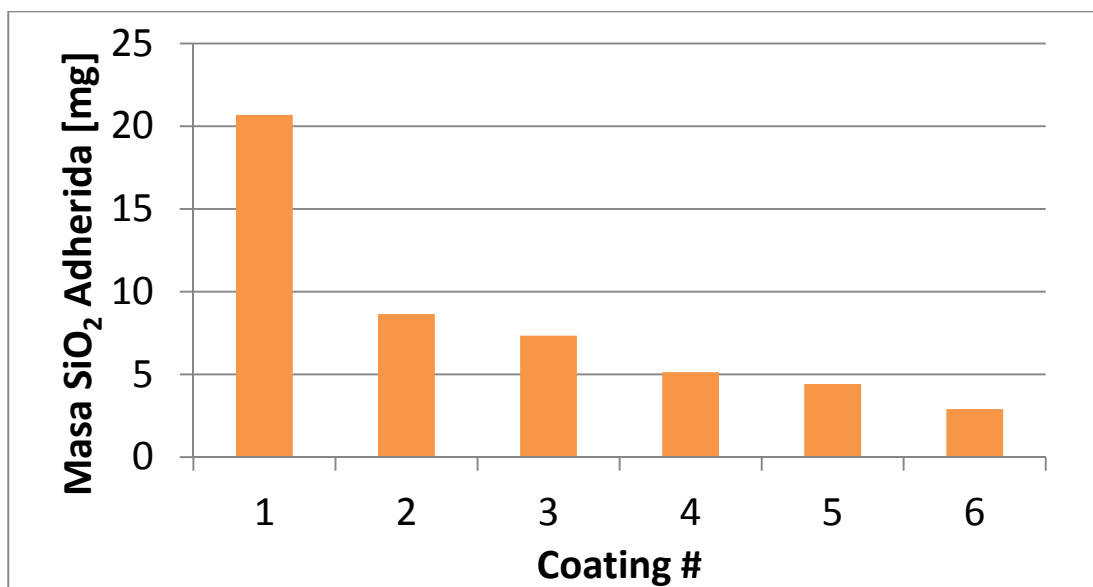


FIGURA 3.10: CANTIDAD DE SÍLICE AGREGADA EN PROMEDIO POR CADA RECUBRIMIENTO SEGÚN SÍNTESIS A2

Dado los datos obtenidos, este fenómeno se observa entre el quinto y sexto recubrimiento, por lo que se puede asumir el cuarto *coating* como el recubrimiento total de la muestra, y se referirá a este como el valor a usarse en la síntesis estándar de las membranas y films.

A pesar de lograrse un recubrimiento completo del soporte, la cantidad de *coatings* trae un problema adicional: el aumento del espesor de las membranas, dada la gran cantidad de sílice que se necesita para satisfacer esta condición recubrimiento total. Como ya se había mencionado, es en las zonas de mayor espesor que se dan más grietas en las membranas, ya que es más probable que se produzcan defectos internos.

Se decide definitivamente por utilizar un total de cuatro recubrimientos, siendo el punto que se entendió como el recubrimiento total de la muestra. Estos cambios crean la síntesis *A1*, tal como se encuentra descrita en el capítulo de metodología, sección 2.2.2. con dilución 1:3 y cantidad definida de recubrimientos.

3.3 EFECTO CONTROL PH

Con los dos cambios hechos para la metodología *A1*, el aumento en la cantidad de *coatings* y la disminución del nivel de dilución (que significa un aumento en la concentración del Sol) se hace evidente un nuevo problema: la aparición de partículas de tamaño micrométrico por debajo de los films de sílice, apreciables en la Figura 3.11. La apreciación de estas partículas también puede deberse al uso de *coatings* sucesivos, en cuyo caso las partículas se depositarían en un primer recubrimiento y con el siguiente son adheridas al soporte.

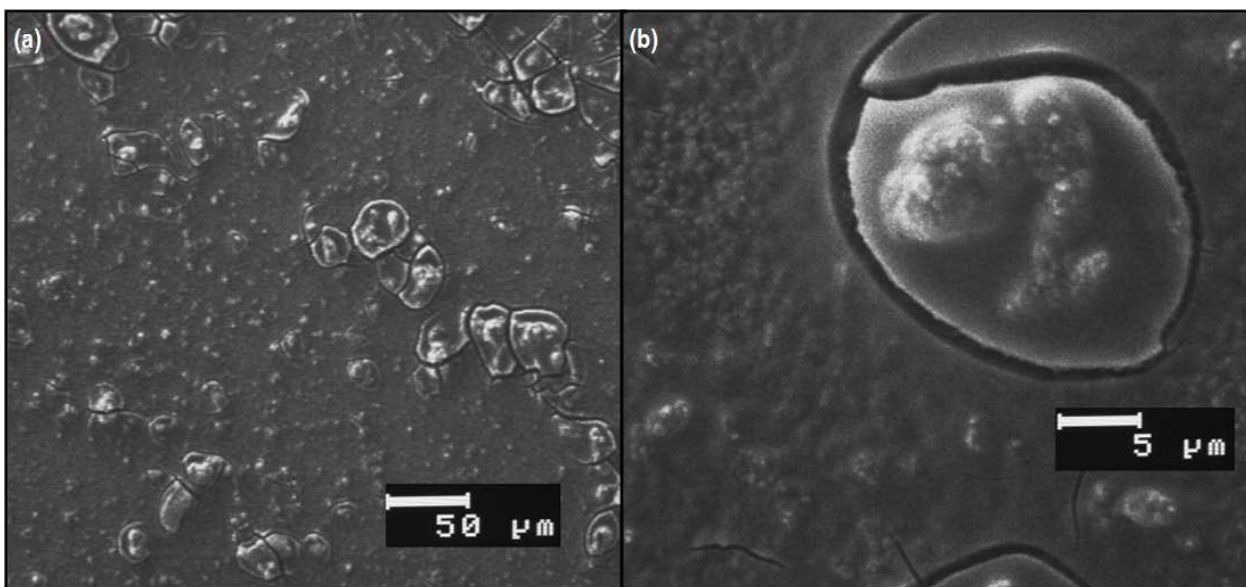


FIGURA 3.11: MICROGRAFÍA SEM: MEMBRANAS CON PARTÍCULAS MICROMÉTRICAS, SINTETIZADAS SEGÚN A1 (2 RECUBRIMIENTOS). ACERCAMIENTO DE 200X (A) Y 2000X (B)

El principal problema que causan estas partículas son grietas en la membrana, dado que provocan una irregularidad considerable en la superficie pulida del soporte. Además, es esperable que se hayan formado durante la síntesis del sol, por lo que en su formación se debe haber utilizado una parte significativa del TEOS. Esto causa que se tengan menos coloides de sílice en el Sol, y por lo tanto una concentración de coloides distinta de la esperada.

La formación de estas partículas podría deberse al pH utilizado en la síntesis de los Soles, ya que es sabido que bajo un pH básico el TEOS tiende a polimerizar como partículas micrométricas en vez de coloides [33],[42].

Aunque durante la síntesis de los soles siempre se mantiene un pH ácido, las síntesis A0 y A1 utilizan bases para el control de pH, ya que buscan alcanzar exactamente el pH objetivo (4 para la etapa de hidrólisis, 2 para la etapa de envejecido), como se indica en la Figura 3.12 (a). El método consistía en utilizar una pipeta Pasteur para agregar gotas de ácido clorhídrico concentrado si la solución tenía un pH más alto que el deseado, o agregar una solución concentrada de hidróxido de sodio si el Sol se encontraba demasiado ácido.

Entonces se espera que la presencia, inclusive corta, de una base en el Sol cause la polimerización del TEOS en forma de partículas micrométricas. Se intentó aminorar este efecto utilizando una base más débil, amoníaco, pero las partículas ocurrían de igual manera.

Para arreglar este problema se optó por agregar gota a gota un volumen establecido de ácido clorhídrico hasta alcanzar el pH deseado, como se representa en la Figura 3.12 (b). Este volumen fue medido con pipeta y definido empíricamente: con 0,2 mL de ácido clorhídrico 0,07M se alcanza el pH deseado en la etapa de hidrólisis (donde se trabajan 60 mL de TEOS), teniéndose en definitiva una proporción de TEOS:HCl de $1:5,3 \times 10^{-5}$. Para la etapa de envejecido, que se realiza sobre 30 mL de la mezcla resultante de la etapa anterior, se utiliza 1 mL de HCl 0,07M, teniéndose en definitiva una proporción de $1:2,9 \times 10^{-4}$.

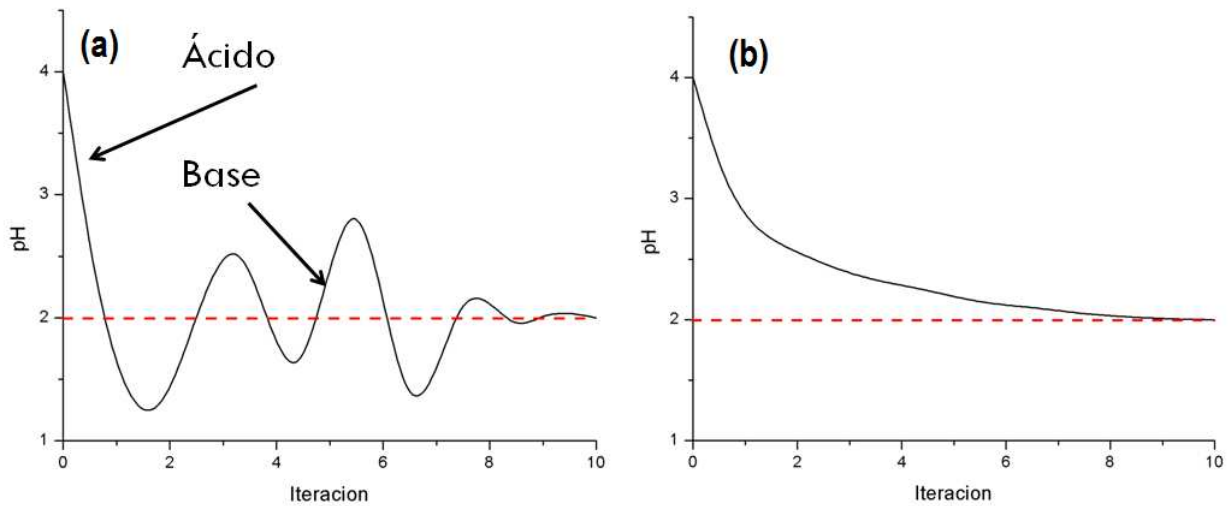


FIGURA 3.12: REPRESENTACIÓN DE LOS MÉTODOS DE CONTROL DE PH: (A) MÉTODO INICIAL (B) MÉTODO CORREGIDO. LAS FLECHAS ILUSTRAN COMO LAS APLICACIONES DE ÁCIDO O BASE PROVOCAN UNA CAÍDA O AUMENTO EN EL VALOR DE PH, RESPECTIVAMENTE

Con esto se logró obtener films lisos en la superficie de los soportes, como se puede observar en la Figura 3.13 (a). Se puede observar claramente que estos films todavía cuentan con grietas, pero estas definitivamente no se encuentran asociadas a imperfecciones macroscópicas, ya que son mayormente rectas. Lo más probable es que se deban a defectos internos, ya que se aprecian mucho más en los casos donde las membranas son opacas (y más gruesas) que en los casos donde son delgadas, transparentes y donde se puede apreciar la porosidad del soporte por debajo de ellas. En la Figura 3.13 (b) se puede observar una muestra de otro Sol, donde el recubrimiento fue de menor espesor, por lo que se puede observar lo mencionado: un film transparente a través del cual se hace notar la topología irregular del soporte de alúmina.

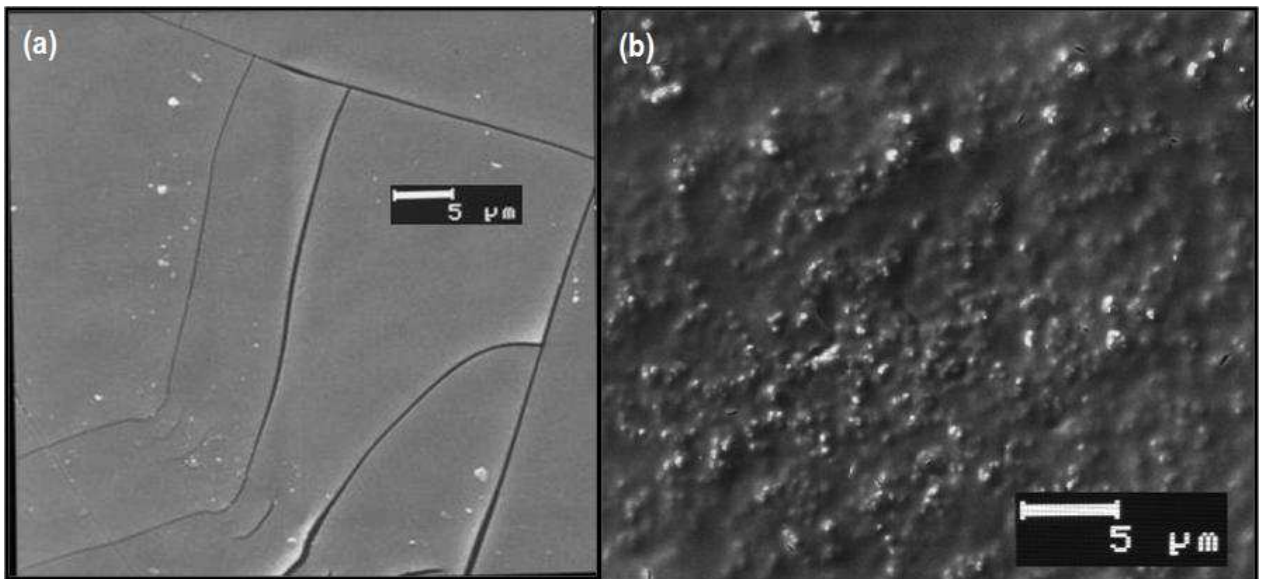


FIGURA 3.13: MICROGRAFÍAS SEM; MUESTRAS DE SOLES CON MÉTODO DE PH CORREGIDO, DILUCIÓN 1:3 (SÍNTESIS A2). (A) 4 RECUBRIMIENTOS; (B) 2 RECUBRIMIENTOS

Así, con el método de control de pH corregido, se establece la metodología A2. Esta forma de control de pH además arregla otro problema metodológico que estaba presente en las síntesis A0 y A1: la adición de cantidades inconsistentes de agua y otros reactivos al Sol. En la Figura 3.12 se indica un caso donde el pH objetivo fue alcanzado entre la octava y novena iteración, pero en la mayoría de los casos se requería de muchos más pasos de adición de ácido y base. Si un Sol requería de 20 o 30 iteraciones, la cantidad de agua en la solución es mucho mayor que en el caso de 10 iteraciones. Entonces, cada *batch* tenía un volumen total y una concentración de agua distinta, que, siendo un catalizador en la reacción de hidrólisis ácida del TEOS, dificultaba de mayor manera la reproducibilidad de las muestras.

3.4 EFECTO VISCOSIDAD

Con la metodología A2 se obtuvieron valores bastante variados en las pruebas de permeación, donde cabe destacar el caso donde se obtuvo $8,4 \times 10^{-10}$ [mol/cm² s kPa]. Este valor indicaba que la membrana formada era extremadamente impermeable, y por consiguiente cubría todo el soporte de la forma deseada. Se decide buscar una propiedad presente en estos Soles que influya sobre las propiedades de las membranas producidas, en particular sus propiedades de barrera.

Se considera entonces el mecanismo de formación de las membranas que sucede durante el *dip-coating*: el soporte es sumergido ligeramente en el Sol y luego retirado, de modo que una película muy delgada de líquido quede adherida al soporte. El solvente luego se evapora, quedando sólo los coloides sólidos adheridos al soporte. Acá entran en juego hasta 6 fuerzas distintas, incluida la fuerza de gravedad, fuerzas dependientes de la tensión superficial y de la viscosidad [33]. Estudiando estas propiedades se ha reportado [12] que por medio de la modificación de la viscosidad se puede obtener films uniformes y sin grietas, además de alterar el espesor.

Así, la viscosidad afectaría de dos maneras la formación de las membranas: por un lado se tiene el aumento del espesor de la membrana, cuya resultante es una membrana con mayor tiempo de permeación, ya que los gases deben recorrer un camino más largo entre las zonas de alta y baja presión. Por otro lado, se espera que una viscosidad apropiada ayude a corregir el problema de uniformidad en la formación de las membranas, ya que un líquido más cohesivo se mantendría en la superficie, evitando el efecto de penetración del soporte (observado en la Figura 3.5). Así, no sé tendría el efecto de canalización por las zonas sin membrana superficial.

La viscosidad cuenta además con otra ventaja: es una propiedad cuya medición es fácil de implementar por medio de un experimento de caída de esfera. Su efecto directo sobre las membranas resultantes (aumento del espesor de membrana) no resulta igual de fácil de medir, dado que el espesor es micrométrico y sólo se logró medir por SEM. De todas maneras, dado que se espera que induzca un cambio en la permeación de los gases, se puede buscar una correlación directa entre viscosidad del sol y esto último.

En los soles sintetizados la viscosidad se ve afectada por diversos factores, pero las dos principales maneras de manipularla es en el envejecido y en la dilución. En el envejecido, la gelación espontánea del sol es lo que produce el aumento de su viscosidad, y es justamente uno de los objetivos del proceso. Para el caso de la dilución, al mezclar el sol viscoso con etanol puro se obtiene una viscosidad intermedia, que se traduce en una disminución de la viscosidad en la

mezcla. Como se mencionó en el capítulo anterior, esto tiene como objetivo principal la estabilización del sol por medio de la disminución de la concentración de los reactantes.

La metodología A2 cuenta con 60 horas de envejecido a pH 2, y una dilución de 1:3 Sol:Etanol. Este pH busca obtener la velocidad más baja posible de gelación, para tener una ventana mayor de tiempo para detener la reacción. El nivel de envejecido deseado se obtiene a las 60 horas a este pH, cuya viscosidad es tal que luego de la dilución se obtengan ~0,5 poise.

Teniendo previamente estudiadas las diluciones mayores a 1:3, se asume que viscosidades menores a estos 0,5 [poise] no logran depositar sílice en la superficie de los soportes, por lo que esta parte de la investigación se centra en viscosidades mayores.

Por otro lado, el estudio incluyó algunas muestras cuya viscosidad excedía los 1 [poise]. En estos casos se observaba muy claramente el fenómeno de desprendimiento de las membranas, que sucede una vez se han secado. El desprendimiento nunca fue total, ya que parte del soporte permanecía recubierto, pero los valores permeación obtenidos era todos cercanos al blanco.

Así, se considera solamente el rango entre 0,5 y 1 poise para la investigación, donde los resultados obtenidos son disímiles, como se puede observar en la Figura 3.14.

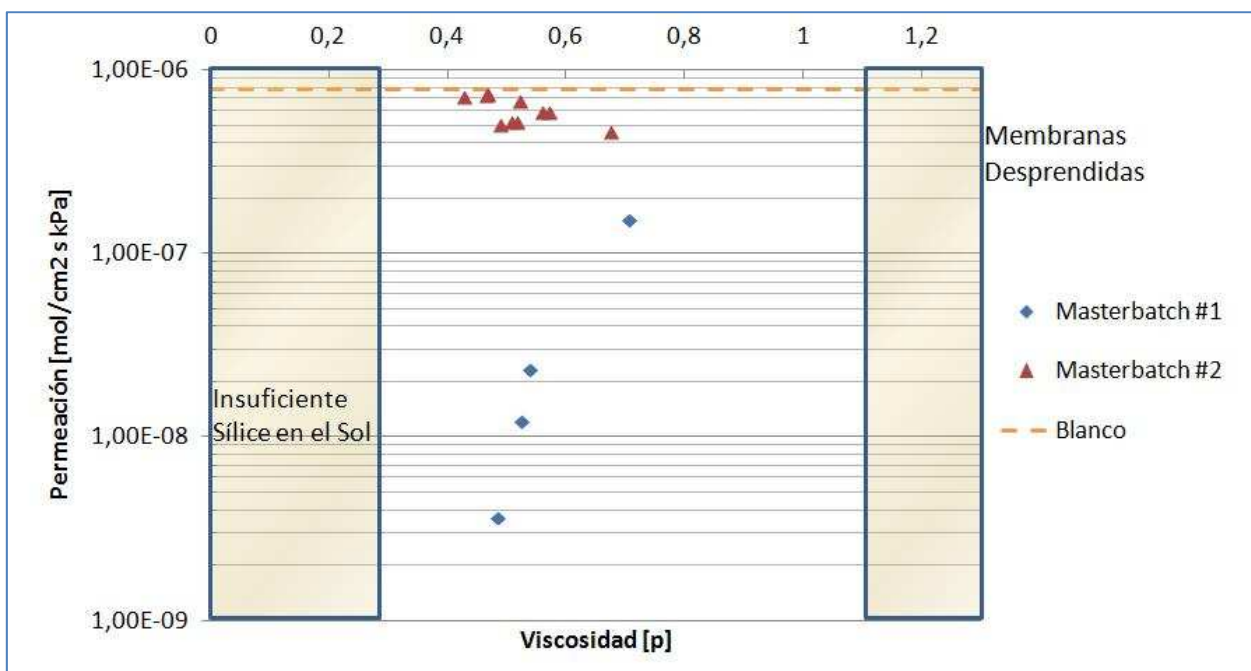


FIGURA 3.14: RESULTADOS DE PERMEACIÓN SEGÚN LA VISCOSIDAD DE DOS *BATCHES* DISTINTOS DE SOL SEGÚN SÍNTESIS A2, TODAS CON 4 RECUBRIMIENTOS

Se obtuvo una muestra con una impermeabilidad alta, de $3,5 \times 10^{-9}$ [mol/cm² s kPa], pero no se logró reproducir. Otras membranas obtenidas del mismo Sol impedían ligeramente menos el paso de los gases, y muestras obtenidas de un Sol distinto pero de igual viscosidad mostraba nuevamente permeaciones cercanas al soporte sin membranas.

El problema de las membranas obtenidas del mismo Sol precursor, que aumentaban sus valores de permeación, se puede asociar a un fenómeno observado en la viscosidad de la suspensión, que aumentaba diariamente. Esto quiere decir que la dilución y refrigeración de los

soles no es suficiente como para detener el avance de la reacción. Alternativamente, puede ser que alguna etapa del procedimiento cause el aumento de la viscosidad, como por ejemplo durante la media hora que debe temperarse el sol antes de realizar un *coating*.

El otro problema, donde dos Soles de similar viscosidad sintetizan membranas con permeación distinta puede explicarse por el error de medición del método utilizado. Dado que se mide la velocidad terminal de la caída de una esfera en el fluido, a medida que aumenta la velocidad de la esfera es mayor el error de medición. En el rango medido éste es en promedio 0,1 poise, entre 10 y 20% del valor medido, por lo tanto se rechaza este método de medición de la viscosidad para el control de las propiedades de barrera de las membranas resultantes.

En definitiva se decide mantener la síntesis A2 sin cambios. Las membranas producidas por esta metodología permean cerca de un décimo de la permeación del soporte de alúmina sin membranas y podrían ser más impermeables, pero para lograrlo se necesita de mejor instrumentación y formas de almacenamiento de los Soles. Entonces, dado que no se logra todavía un recubrimiento completo de los soportes, se descarta para esta investigación la aplicación de membranas microporosas, ya que su desempeño en la separación de gases sería menor al esperado si las muestras presentan filtraciones.

Al tener definidas las proporciones de la síntesis, faltaría tan solo escoger la cantidad de recubrimientos que se desee utilizar en las distintas aplicaciones. Aunque para las pruebas de permeabilidad se utilizaron muestras con 4 recubrimientos (ya que las de 2 presentaban mayores filtraciones) en un caso de 2 recubrimientos se obtuvo la muestra observada en la Figura 3.15:

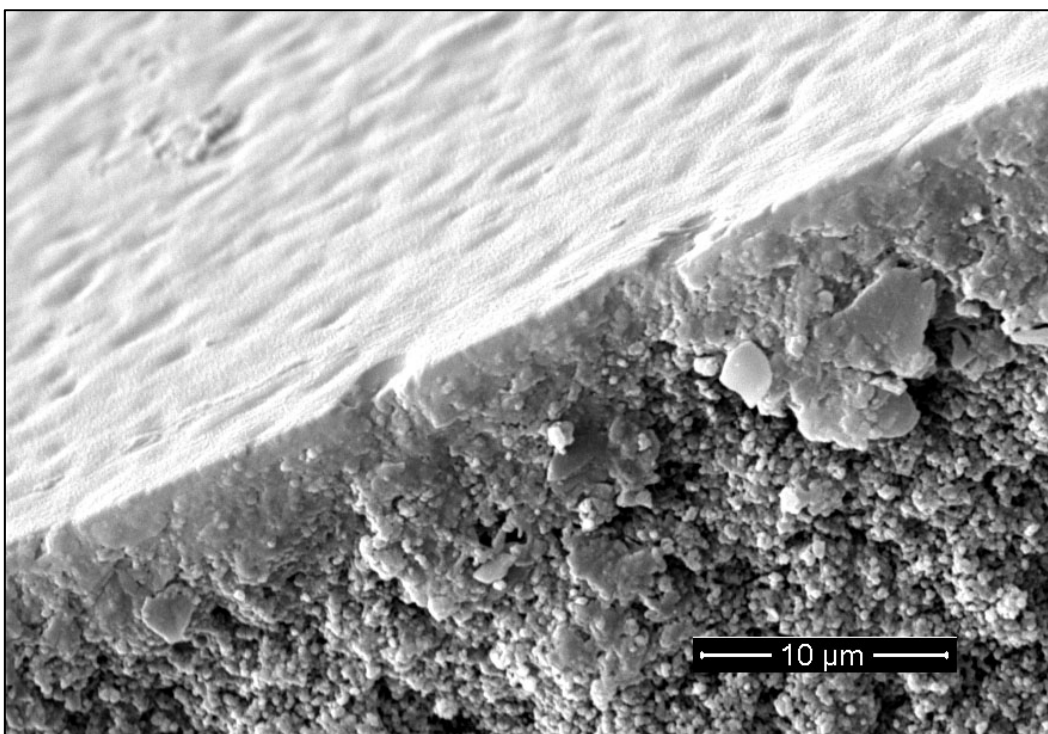


FIGURA 3.15: MICROGRAFÍA SEM: CORTE TRANSVERSAL DE MUESTRA CON 2 RECUBRIMIENTOS A2; SE OBSERVA ESPESOR DE 1 [µm] Y SUPERFICIE LISA, SIN GRIETAS

Dado que el uso de 4 recubrimientos obtenía mejores resultados en permeación, se decidió utilizar este procedimiento para las pruebas posteriores que involucraran la interacción con gases.

Para otras pruebas se utilizaron muestras de 2 recubrimientos, ya que la cantidad de sílice en estas pruebas no presentaba una importancia mayor y el tiempo total en la síntesis de cada muestra se veía reducido considerablemente. Si en una investigación posterior se mejorara el procedimiento de *dip-coating*, se esperaría obtener membranas con similares o mejores propiedades de barrera que las de 4 recubrimientos, apuntando a no aplicar más de dos y así no solo acotar el tiempo de síntesis, sino también disminuir las posibilidades de que las membranas presenten defectos internos.

3.5 SÍNTESIS: NANOPARTÍCULAS DE COBRE

Ya establecido el método de síntesis de las membranas de sílice, se procede a investigar la adición de acetato de cobre para la transformación de las membranas en membranas catalíticas. Al agregar estas sales directamente al sol precursor de membranas mesoporosas se observa claramente un fenómeno particular: un cambio en la coloración de la solución del azul profundo del acetato de cobre a un negro rojizo, como se observa en la Figura 3.16.

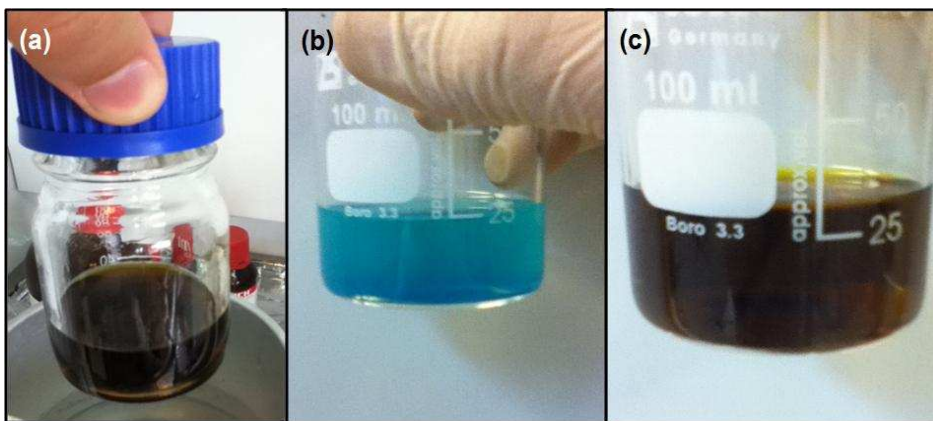


FIGURA 3.16: SOLUCIÓN DE ACETATO DE COBRE: (A) EN SOL A1; (B) EN ETANOL CON HCL; (C) EN ETANOL CON HCL+CTAB

Según diversas publicaciones [43],[44],[25] este color negro rojizo (en algunas de ellas descrito como *borgoña*) se debe a la presencia de nanopartículas de cobre metálico. Aunque el color es una propiedad cualitativa, se puede cuantificar por medio de un test de absorbancia como es UV-Vis, cuyos resultados se pueden comparar con los reportados en estas publicaciones, como se ve en la Figura 3.17. Los resultados expuestos corresponden a diluciones menores a las utilizadas en los recubrimientos debido a requerimientos del equipo, ya que las soluciones con 10% de cobre saturaban las lecturas.

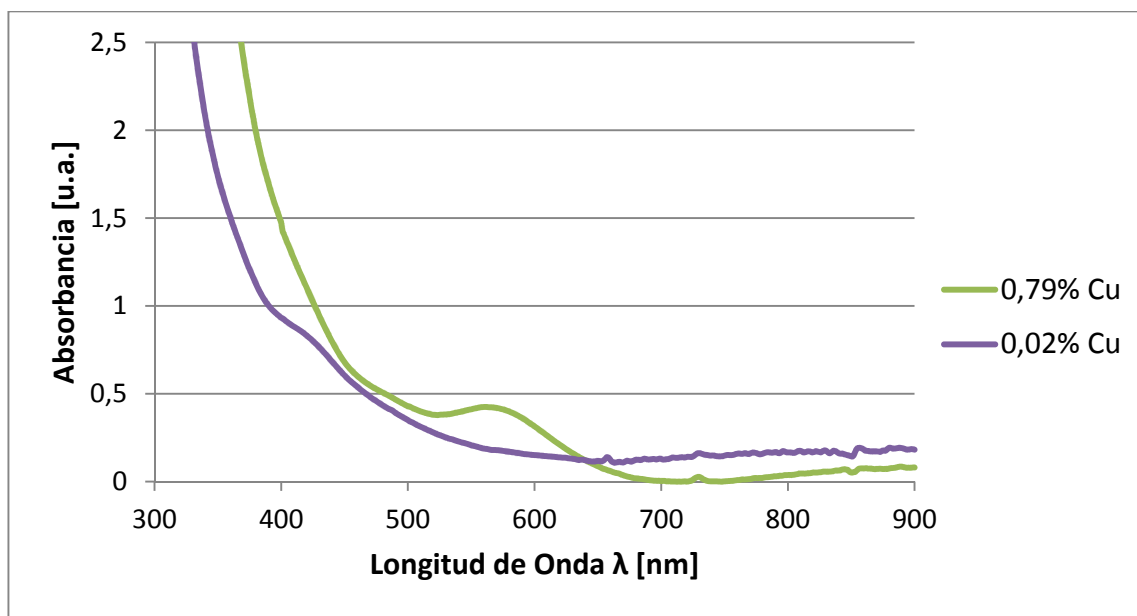


FIGURA 3.17: UV-VIS DE SOLUCIONES DE COBRE CON CTAB; OBTENIDAS POR DILUCIÓN DE 1/10 DE UNA SOLUCIÓN 10% CU Y 1/100 DE UNA SOLUCIÓN 2% DE COBRE.

De las dos curvas, se pueden observar principalmente dos fenómenos. Primero, el aumento en la absorbancia para longitudes de onda menores a 400 [nm], que se adelanta levemente al aumentar la concentración. Esto se asocia al acetato de cobre, evidenciado por este aumento correlativo de la absorbancia.

Por otro lado se tiene el pico de absorbancia cercano a los 570 [nm] de longitud de onda, similar a los indicados en la Figura 1.10 [24] y las otras publicaciones ya mencionadas. Este pico se asocia a la presencia de nanopartículas de cobre metálico, debido a la resonancia de plasmones de superficie en las mismas. Cabe destacar que este no se encuentra presente en las muestras de menor concentración de cobre, probablemente debido a la oxidación del mismo. A mayores concentraciones los agentes oxidantes presentes en la solución se agotarán, evitando posterior oxidación de las nanopartículas reducidas. Esto mismo podría explicar el punto de inflexión presente solo en la curva de menor concentración, cerca de los ~420 [nm], que se asociaría a las especies de cobre reducidas parcialmente.

Para comprender mejor la naturaleza de las nanopartículas formadas y así poder alterar la síntesis en caso de que se necesite cambiar alguna propiedad de ellas, se decide experimentar con la influencia de cada especie presente en la reacción de reducción de las nanopartículas (según la síntesis Cu10, con método de pH corregido y 10% de Cobre). Como sal precursora de las nanopartículas se tiene acetato de cobre, $\text{Cu}(\text{ac})_2$, cuyo único efecto secundario es que los iones acetato pueden basificar la solución, efecto que se evita fácilmente agregando el ácido previamente a la solución.

Entre las otras especies se tiene primero el TEOS, precursor de los coloides de sílice. Se descarta como posible agente reductor del cobre ya que la síntesis de las nanopartículas también resulta en ausencia de éste. Como se puede observar al comparar (a) y (c) en la Figura 3.16, el cambio de coloración debido a la reducción sucede también en una solución de etanol sin TEOS, teniéndose sólo el surfactante y ácido clorhídrico.

Por su parte, el ácido clorhídrico es usado para la regulación del pH, de la solución. Se espera que no juegue un papel importante en la reacción de óxido-reducción estudiada, ya que es el ácido fuerte con menor capacidad oxidante. Esta propiedad de hecho lo hace crucial en la reducción, porque ésta no se da a un pH más alto que 3,3. No fue posible utilizar otros ácidos fuertes, ya que provocaban la oxidación e incluso la cristalización del cobre en la solución. En definitiva, dada la importancia de la acidez de la solución para la reducción, este ácido es clave debido a su bajo potencial oxidativo.

Del surfactante CTAB, se sabe que juega un papel de suma importancia en la estabilización de las nanopartículas. Las micelas que forma permiten que las nanopartículas se aniden en su interior, protegiéndola de los agentes oxidantes presentes en la solución [24]. Además, se debe considerar que el cambio en la coloración de la solución (y, por ende, la reducción del cobre) no sucede sin su presencia, lo que indicaría una posible participación en la reducción del cobre. Es difícil que el agente reductor sea el catión surfactante, hexadeciltrimetilamonio. Esto porque no cuenta con un grupo funcional capaz de perder electrones, pero siendo electrófilo éste podría catalizar la oxidación de otra especie presente. En ese caso, las especies con capacidad de oxidarse que se encuentran presentes son tres: los contra-iones bromuro, los aniones cloruro del ácido, y el etanol presente como solvente. Luego de la reacción, los primeros dos se transformarían a sus formas elementales, mientras que la oxidación del etanol produce acetaldehído. Se necesitaría de pruebas adicionales para dilucidar cuál de estos sería el agente reductor.

Por último, cabe considerar el rol del solvente en la reacción. Ya se mencionó su posible función como agente reductor, pero éste retiene su importancia inclusive si no participara activamente en la reducción de las nanopartículas. Esto se debe a que, siendo un solvente orgánico, cuenta con una menor cantidad de agentes oxidantes que dificulten la reducción o que de alguna manera comprometan la estabilidad del cobre. Esto se puede observar empíricamente al intentar realizar la misma reacción en agua destilada. Como se observa en la Figura 3.18, la solución conserva siempre la coloración azul del acetato de cobre. A pesar de esto, una gran parte de los estudios ya mencionados [25],[44] apuntan a la formación de nanopartículas de cobre en agua, utilizando tanto anti-oxidantes como agentes reductores fuertes.

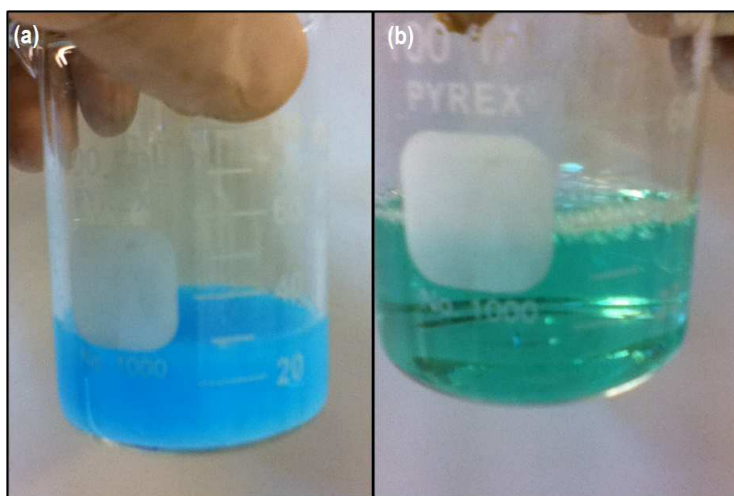


FIGURA 3.18: SOLUCIÓN DE ACETATO DE COBRE EN AGUA CON: (A) CTAB; (B) CTAB+HCL

3.6 ADICIÓN DE COBRE A LOS SOLES PRECURSORES DE SÍLICE

Por medio de UV-vis se sabe que la reducción del cobre se da de igual manera tanto en los soles precursores de membranas como en la solución de prueba de etanol puro. Sabiendo que estas partículas se encuentran en el estado deseado, conviene estudiar cómo es que se incorporan en los geles y membranas sintetizadas con estos soles.

Se llevaron a DRX muestras de Xerogel, con cobre al 10%p/p, obtenido a partir de la gelación del Sol precursor de membranas, que luego fue secado y molido, como indica la síntesis denominada *X10*. La prueba se le realizó a muestras del polvo calcinado y sin calcinar. Estos resultados se encuentran comparados en el siguiente gráfico:

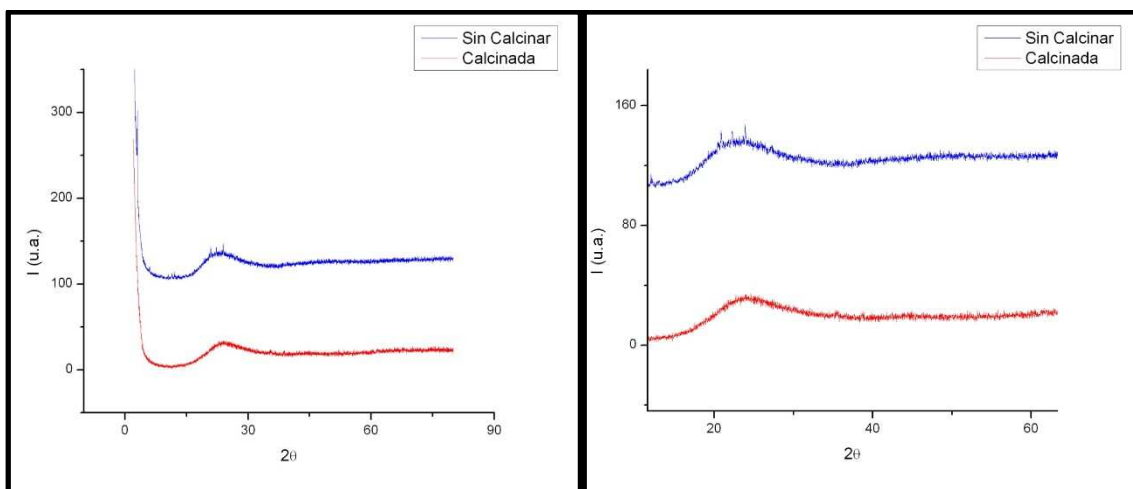


FIGURA 3.19: DRX DE MUESTRAS *X10*, Y ACERCAMIENTO A LA ZONA DE 20-60°

En ninguno de los casos se logró observar picos característicos para especies con cobre, sólo el difractograma de ruido correspondiente al Xerogel amorfo de sílice.

Esto se puede explicar si el cobre no se encuentra en estado cristalino, ya que no produciría un pico de difracción. Alternativamente, si las partículas son muy pequeñas o están en muy baja proporción, entonces el pico se encontraría amortiguado dentro del ruido de la reflexión causada por el Xerogel.

Paralelamente se llevaron muestras de membranas a EDX, cuyos resultados se presentan en la Tabla 3.1. Como se puede observar, las cantidades de cobre medidas fueron básicamente nulas en la mayoría de las muestras, siendo ínfima en la que sí pudo ser detectado.

Esto se puede explicar por un efecto de enmascaramiento producido por el metalizado. Dado que la prueba de EDX evapora una pequeña muestra de la superficie del material, con profundidad limitada, una gran parte de esa muestra corresponderá al oro del metalizado. Considerando además que los soportes, al ser porosos, necesitan de mayor tiempo de metalizado para alcanzar el punto de percolación de la conductividad eléctrica, esta capa de oro será de mayor espesor que en otras muestras.

TABLA 3.1: RESULTADOS EDX PARA MEUSTRAS SEGÚN SÍNTESIS *CU10*

ELEMENTO	SIN COBRE	CALCINADO	SIN CALCINAR
C	23,43	45,21	26,50
O	29,44	17,63	39,30
Al	27,99	30,34	5,09
Si	19,14	6,82	28,61
Cu	--	--	0,51
Cu/SiO₂	--	0%	0,8%

3.7 TAMAÑO DE PARTÍCULA

Las mismas muestras de *X10* molido usadas en DRX fueron estudiadas por TEM. Las más importantes de estas imágenes se encuentran recopiladas en la Figura 3.20. Se buscaba observar que cantidad de nanopartículas de cobre se encontrarían en la superficie, además de la distribución de tamaños de éstas.

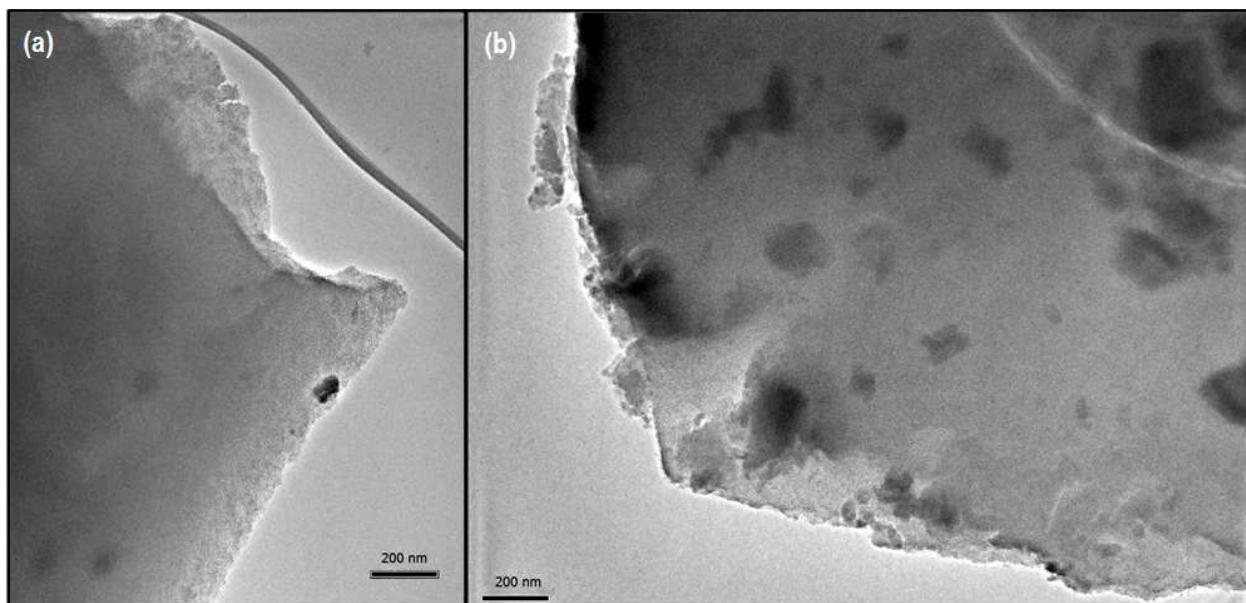


FIGURA 3.20: MICROGRAFÍAS TEM DE MUESTRA *X10*: XEROGEL CON 10% COBRE. SE OBSERVA EL COBRE INMERSO DENTRO DE LA SÍLICE (A) NANOPARTÍCULAS DE ~50 [nm], DISPERSAS; (B) AGLOMERADOS DE MAYOR TAMAÑO, ENTRE 50-600 [nm]

En cuanto a lo primero, se puede observar claramente en las imágenes que las partículas de sílice son transparentes, y hay zonas donde la textura de la superficie se mantiene pero se observa un cuerpo denso y oscuro en el interior. Son pocos los casos, como en la Figura 3.20, (a), donde una partícula se encuentra asomada hasta la superficie, notándose un negro más nítido y sin sombra a su alrededor en esos casos.

Refiriéndose al tamaño de partículas, en la Figura 3.20 (b) se observan numerosas partículas. El rango de tamaños está aproximadamente entre los 50 y 600 nm de diámetro.

Al estudiar los mismos fenómenos (por medio de SEM) en las membranas de sílice obtenidas por Cu10, de 4 coatings con 10% de cobre, se observan resultados similares, expuestos en la Figura 3.21. En la imagen del corte transversal, (a), se puede observar que las partículas, aunque contenidas dentro de la sílice, presentan una tendencia a mantenerse en la superficie de las membranas. Era de esperarse que las partículas se presentaran desde la mitad del espesor de la membrana, dado que son 4 recubrimientos de sílice pura y otros tantos con cobre. Es posible que este fenómeno se deba a una dificultad para adherirse por parte de la sílice en los soles con cobre.

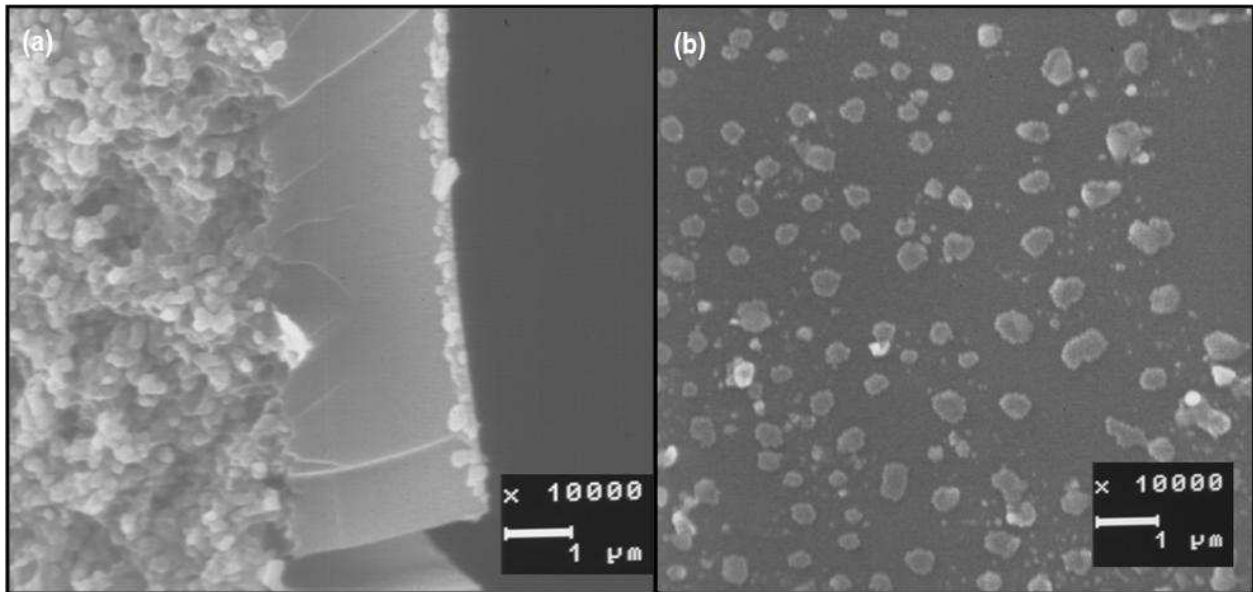


FIGURA 3.21: MICROGRAFÍAS SEM DE MUESTRAS SEGÚN SÍNTESIS *Cu10* (DILUCIÓN 1:3, 10% DE COBRE, 4 COATINGS): (A) VISTA DE CORTE; (B) VISTA DE SUPERFICIE

En cuanto a la distribución de tamaño de partículas, en la imagen (b) se aprecia que el rango es básicamente el mismo observado por TEM, entre 50 y 600 nm. En este caso, dado que son más partículas, se puede esperar mayor representatividad de la distribución de estas. A continuación, en la Figura 3.22, se presenta la distribución porcentual y másica de estas, considerándolas esferas de densidad 8,5 [g/cm³].

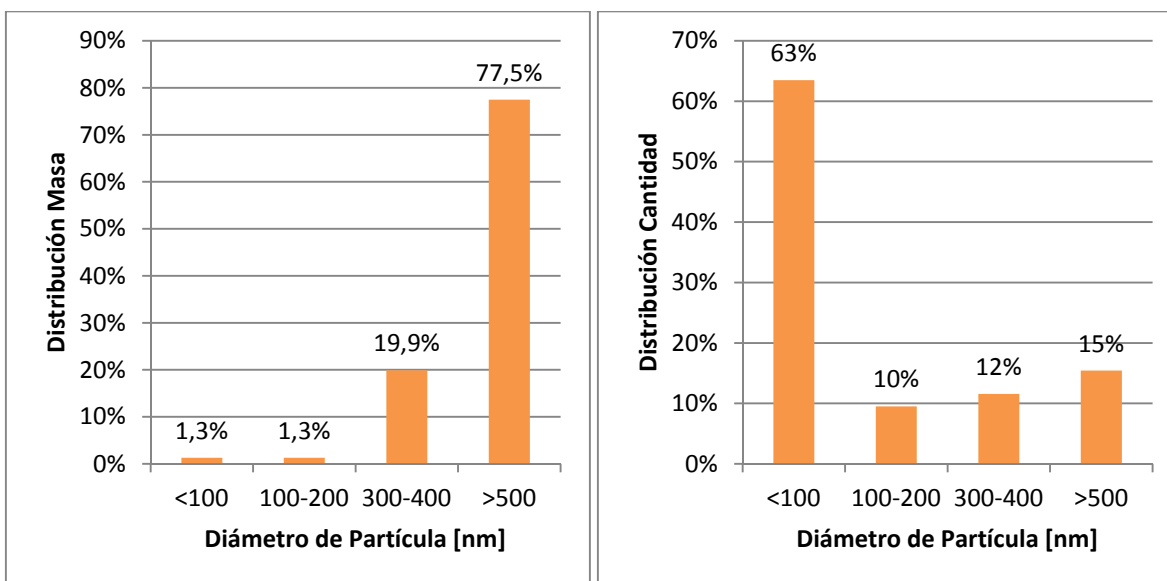


FIGURA 3.22: DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA SEGÚN: CANTIDAD (A) Y MASA (B)

Se midió también la masa de cada membrana adicionada, tal como se hizo con las membranas sin cobre (Figura 3.10). Los resultados promedio se encuentran en la Tabla 3.2, donde también se indica la cantidad de cobre esperada en cada membrana según la cantidad cargada durante la síntesis:

TABLA 3.2: MASA ESPERADA DE COBRE EN MUESTRAS *CU2*, *CU5* Y *CU10*

MASA [mg]	Cu2 (2%)		Cu5 (5%)		Cu10 (10%)	
	TOTAL (SiO ₂ +Cu)	Cu (ESPERADO)	TOTAL (SiO ₂ +Cu)	Cu (ESPERADO)	TOTAL (SiO ₂ +Cu)	Cu (ESPERADO)
1 COATING	3,90	0,058	2,99	0,150	3,15	0,315
2 COATING	4,74	0,095	4,89	0,245	5,15	0,515
3 COATING	6,92	0,138	7,14	0,357	7,52	0,752
4 COATING	8,59	0,172	8,98	0,449	9,45	0,945

3.8 USOS: CATÁLISIS

Ya estipulada la forma en que se incorporan las nanopartículas en las membranas y films obtenidos, se procede a comprobar sus propiedades catalíticas para su uso en reformado de metanol y sus propiedades químicas relevantes para su uso como recubrimiento bactericida.

En primera instancia se realizaron pruebas de TPR (reducción por temperatura programada) para asegurarse de que el material tuviese actividad catalítica. Esto se realizó sobre

el mismo Xerogel molido, sin calcinado, que se llevó a DRX y TEM (X10), cuya síntesis se encuentra descrita en la metodología. Los resultados se presentan en la Figura 3.23.

El gráfico indica la tasa de consumo de hidrógeno según la temperatura, que aumentaba a una tasa de [1°C/seg]. Así, a la temperatura a la que el material comenzara a tener actividad catalítica, se comienza a ver un consumo del hidrógeno alimentado. Dado que esta variable dependiente es una razón de consumo de masa, el área bajo la curva indica la masa consumida en ese intervalo temperatura y de tiempo. Así, se puede saber cuánto cobre se ha reducido en el consumo de ese hidrógeno, en una proporción de un mol de cobre por cada mol de gas hidrógeno.

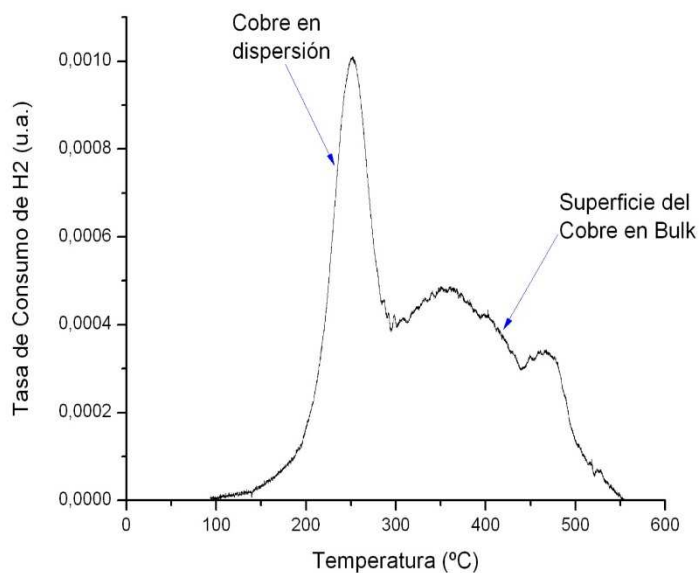


FIGURA 3.23: RESULTADOS TPR MUESTRA X10 (XEROGEL, 10% COBRE), CON PICOS EN 250 [°C] Y DE 300 A 500 [°C]

Dado que la reducción la causa el gas hidrógeno que recorre la superficie del Xerogel X10, los átomos de cobre que se encuentren más dispersos y en la superficie de éste se reducirán con mayor facilidad [41], que ya que tienen menor temperatura de reducción. Se puede observar un pico alto de cobre con cierto grado de dispersión (reducido a una temperatura entre los 100 y 280°C), pero también una gran masa de cobre en cúmulos de mayor tamaño, cuya reducción es más difícil y se reducen a mayores temperaturas.

Según el área barrida, se obtiene que la muestra de 56,4 mg de catalizador contenía $1,5 \times 10^{-3}$ [Mol] de cobre en dispersión y $3,2 \times 10^{-3}$ [Mol] de cobre total en la muestra. Esto corresponde a 1,0 mg de cobre activo y 2,03 mg de cobre total en los 56,4 mg de muestra, o 1,8 y 3,6 [%p/p], cantidad mucho menor a la proporción cargada en la síntesis (Tabla 3.2), donde se tenía un 10 [%p/p] de cobre.

Aunque no tuviera la cantidad de cobre activo esperada, se considera el catalizador apto para la catálisis del reformado de metanol, y para cálculos posteriores se considera que 1,8% del peso de las membranas *Cu10* corresponderá a cobre activo. Para los casos de *Cu2* y *Cu5*, se

asumirá una ponderación similar, teniéndose un 0,36 y 0,9% respectivamente. Así, la Tabla 3.2 se corrige según estos valores, obteniéndose los resultados presentes en la siguiente tabla, Tabla 3.3:

TABLA 3.3: MASA TOTAL DE COBRE ACTIVO EN CU2, CU5 Y CU10 (CORRECCIÓN SEGÚN TPR)

MASA [mg]	Cu2 (2%)		Cu5 (5%)		Cu10 (10%)	
	TOTAL (SiO ₂ +Cu)	CU ACTIVO	TOTAL (SiO ₂ +Cu)	CU ACTIVO	TOTAL (SiO ₂ +Cu)	CU ACTIVO
1 COATING	3,90	0,010	2,99	0,027	3,15	0,057
2 COATING	4,74	0,017	4,89	0,044	5,15	0,093
3 COATING	6,92	0,025	7,14	0,064	7,52	0,135
4 COATING	8,59	0,031	8,98	0,081	9,45	0,170

Para probar la capacidad de reformado de estas membranas se diseñó un sistema de reacción que pudiese funcionar de manera continua, como se indica en el capítulo de metodología, sección 2.3.9. Pruebas catalíticas.

Una vez construido, y luego de asegurar que no presentara fugas en ninguna de las uniones, se debió definir el rango de operación de los tres principales parámetros del sistema que podían ser manipulados: La temperatura del reactor, la del burbujeador, y la presión del gas *carrier*. Aunque el primero es el de mayor interés para la investigación, ya que de este dependerá la actividad catalítica de la membrana, los otros dos también tienen relevancia. La temperatura del burbujeador dictará la concentración de los reactantes en la corriente de entrada al reactor, mientras la presión afectará el tiempo de residencia de estos en el reactor.

Cabe destacar los efectos secundarios que tienen los cambios en la presión del gas *carrier*, ya que la elección de su valor va más allá de escoger una presión donde el flujo inducido sea apropiado para el tiempo de residencia que se desee tener en el reactor. Esto no es fácil de lograr dado el amplio rango de permeación que presentan las membranas sintetizadas. Entonces, si se desea establecer un flujo constante para operar con todas las muestras, se debe ajustar la presión de Nitrógeno para cada una. Aunque las complicaciones adicionales que esto conlleva para la operación del equipo son menores, se tendría un problema mayor con los cambios en la presión del gas, específicamente con su efecto sobre el flujo de los reactantes.

Ante un cambio en la presión del gas *carrier* la concentración de los reactantes en la fase gas del burbujeador cambiará significativamente. Específicamente, dado que la presión de vapor permanece igual, su cantidad no cambiará, pero sí se verá diluido en una mayor cantidad de nitrógeno. Por ende, al aumentar la presión del *carrier* disminuirá la concentración de metanol y agua en el reactor. Esto dificulta el cambio de presión para cada muestra ya que se tendrían concentraciones inconsistentes de reactantes en la reacción, dificultando la comparación entre

una muestra y otra. Se opta entonces por comparar, en vez de rendimiento según la masa de catalizador, rendimiento según masa de catalizador y tiempo de residencia.

Considerando lo anterior, se buscaron las magnitudes apropiadas para los dos parámetros asociados a la concentración de los reactantes, para obtener una concentración apropiada de estos en la entrada del reactor.

Se consideró en un principio operar con el burbujeador a 40°C ya que es una temperatura que no se encuentra alejada de la temperatura ambiente y por lo mismo el enfriamiento sucederá de forma más lenta, requiriéndose menos energía para mantenerla. Además, se encuentra bastante alejada de la temperatura de ebullición de los reactantes, evitando que la presión del sistema suba abruptamente si el equipo se descalibrara.

Por su parte, se escogió como presión de Nitrógeno 40 psi, ya que se deseaba tener una cantidad alta de flujo a través de la membrana. Se estableció 40 psi como límite superior dado que es la presión utilizada en la mayoría de las operaciones en el Laboratorio de polímeros.

Luego se procedió a medir la concentración resultante de los reactantes, por medio de cromatografía de gases que midiese la cantidad de metanol en esta corriente. Como ya se mencionó, la solución del burbujeador se diseñó de tal forma que las presiones de vapor de metanol y agua fueran iguales, por lo que se asume que la concentración de agua en este flujo de entrada será igual a la concentración medida de metanol.

Se obtiene que en la fase gaseosa, con 40 psi de nitrógeno y 40°C de temperatura en el burbujeador, un 0,06% del volumen corresponde a Metanol. Siendo mucho mayor la cantidad utilizada usualmente en los estudios de catálisis (entre 5 y 10%) se decide cambiar estos valores establecidos para presión y temperatura. A continuación, en la Tabla 3.4, se presenta la proporción de metanol que se obtiene para distintos valores en estos parámetros:

TABLA 3.4: PORCENTAJE DE METANOL Y AGUA SEGÚN PRESIÓN DEL CARRIER Y TEMPERATURA DEL BURBUJEADOR

% METANOL/AGUA	10 PSI	40 PSI
40°C	0,1%	0,06%
57°C	2,5%	2,1%

Se optó finalmente por utilizar el *carrier* a 10 psi y la temperatura a 57°C para tener una concentración más alta de reactantes. Aunque el flujo a través de la membrana disminuya por la menor presión, se tiene un mayor tiempo de residencia en el reactor, donde podría aumentarse el rendimiento de la reacción. La principal desventaja en disminuir el flujo es el aumento del tiempo de operación del equipo, ya que las corridas se demorarán más en juntar suficientes productos para una toma de muestras.

Se realizaron reacciones a 200, 230, 250 y ocasionalmente a 280°C para variadas muestras con 10%, 5% y 2% de cobre. La carga de catalizador por cada reacción se varió

también, por medio del número de coatings hechos en las muestras. El rango de esta variable fue entre 2 y 4 *coatings*, que se traduce a un rango de carga total de membrana catalizadora entre 4,3 [mg] y 11,8 [mg]. La mayoría de las reacciones se hicieron con muestras calcinadas, pero en ciertos casos se realizaron con muestras sin calcinar para conservar el cobre en su estado reducido.

TABLA 3.5: RESULTADOS CROMATOGRAFÍA DE GASES; REACCIÓN DE MEMBRANA SINTETIZADA SEGÚN *Cu10*, CON 4 RECUBRIMIENTOS; OPERADA A 250°C CON CARRIER A 10 PSI Y BURBUJEADOR A 57°C

ESPECIE	VOLUMEN [μL]	VALOR PORCENTUAL
CO ₂	1,0	0,03%
H ₂	0,1	0,00%
O ₂	2,2	0,07%
N ₂	3.029,6	99,9%
TOTAL	3.033,0	100,0%

En total se hicieron cerca de 16 reacciones y todas las cromatografías indicaban resultados similares al de la Tabla 3.5, con una mezcla de Nitrógeno, Oxígeno y una baja cantidad de dióxido de carbono. La lectura de hidrógeno en el cromatógrafo de gases no es suficiente como para considerarse confiable. Esto podía deberse al *carrier* de Helio de este equipo, el cual, al tener propiedades tan similares al hidrógeno, le da una baja sensibilidad a este último gas. Por ello, se le hizo cromatografía con *carrier* de Argón a las muestras de 10% de cobre, 4 coatings, reaccionando a 250°C. Tanto en el caso de la membrana calcinada como en la carente de calcinación no se obtuvo lectura de hidrógeno, que se podría explicar principalmente de dos maneras. Primero, puede ser que la reacción no suceda, tal vez por tener una cantidad muy baja de sitios catalíticos o porque estos se han desactivado de alguna manera. Alternativamente, puede ser que se esté dando paralelamente una reacción donde se consuma el hidrógeno, como una combustión, donde el producto (agua) no puede ser leído por el CG.

Esta segunda alternativa es relativamente simple de comprobar: si la reacción sucede pero el hidrógeno se consume, los otros productos de la reacción (aparte del agua) pueden ser leídos por el cromatógrafo. Se hizo una comparación del CO₂ obtenido en las muestras de reacción con las trazas de CO₂ presente en la línea debido a fugas y filtraciones y no existía una diferencia sustancial entre ambos casos. Se hizo también un análisis similar para los reactantes: se midió la cantidad de metanol sin reaccionar en una corrida a 250°C y no hubo una disminución notable, por lo que se concluye que no sucede reacción en estos casos.

En cuanto a la cantidad de sitios catalíticos, como se observa en la Tabla 3.3, las cantidades de cobre activo contenido en cada muestra (de entre 2 y 4 coatings) es mínima: 19 a 34 [μg] para las muestras *Cu2*, 46 a 85 [μg] para las *Cu5* y 93 a 170 [μg] para las muestras de

Cu10. Usualmente ([45],[41],[35]) se utilizan cargas mucho mayores de catalizadores (100-500 [mg]) con contenidos entre 10 y 50% de cobre, que se traducen a entre 10 y 250 [mg], es decir, entre 2 y 3 órdenes de magnitud más alto que las muestras de mayor contenido de cobre, *Cu10*.

Para aumentar la cantidad de sitios catalíticos se podría sintetizar muestras con mayor cantidad de *coating*, pero la cantidad de catalizador (cobre/sílice) agregada por cada uno de estos es marginal. Considerando que de la muestra aproximadamente un 99,9% del peso corresponde al soporte de alúmina, absolutamente inerte para la reacción, se optó por aprovechar esa masa para cargar mayor cantidad de catalizador. Así se confeccionó de forma similar un soporte hecho en su totalidad por Xerogel *X10*, prensando aproximadamente 1,7 [g] de polvo para formar un disco de poco más de 1 [mm] de espesor. A pesar de tener cerca de 100 veces más masa de catalizador, estas muestras no produjeron hidrógeno, tanto calcinadas como sin calcinar.

Dado que el Xerogel *X10* había indicado actividad catalítica en la prueba de TPR, se concluye que el problema no corresponde a la cantidad de sitios catalíticos, ya que estos se encuentran disponibles para la reacción en el soporte hecho completamente de *X10*. El problema de esta muestra sea probablemente de canalización de los gases, ya que la granulometría del Xerogel *X10* es mucho mayor a la de la alúmina Baikoski-CR15. Con una granulometría mayor se tendrían también porosidades mayores, a través de las cuales los gases probablemente filtraban sin retenerse por suficiente tiempo como para que la reacción se diera en los sitios activos. En tal caso, el problema definitivo sería en el tiempo de contacto de los reactantes con el catalizador. La mejor forma de aumentar el área de contacto entre catalizador y corriente de gases sería por medio de un soporte y reactor cilíndrico, donde los gases viajen paralelos al soporte en vez de perpendicular.

La otra explicación que se debe considerar para la baja actividad catalítica en las reacciones es las grietas mencionadas previamente, formadas durante la síntesis de las membranas. Dado que estas canalizan los gases que se enfrentan a la membrana, causan una disminución en el tiempo de contacto entre reactantes y sitios catalíticos. Se estima que el tiempo de residencia en el reactor es de 2,2 [s] en las condiciones de operación establecidas.

Considerando que un catalizador de cobre/cerámico tiene una actividad de 100 [$\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}} \text{ s}$] para el reformado de hidrógeno a 250 [°C] [36], el tiempo de residencia que requiere una carga usual de 500 [mg] para alcanzar 50% de conversión sería de 0,32 [s]. Para los catalizadores utilizados, de 9,5 [mg] de catalizador por reacción, se requiere un tiempo de residencia de 17,2 [s], es decir, casi 8 veces mayor. Su actividad probablemente sea menor a la usada de referencia, por lo que estos tiempos deberían aumentar aún más. Así, la baja actividad catalítica también se puede explicar por este efecto, ya que sin un tiempo de residencia adecuado no se tendrá la conversión deseada. Las posibles soluciones para este problema serían las mismas propuestas para los problemas de grietas de las membranas, ya que es consecuencia de este último.

3.9 USOS: MICROBIOLOGÍA

Finalmente, se midieron las propiedades antibacterianas de estos recubrimientos. Primero se midió su capacidad de liberación de iones en el agua, midiendo la concentración de cobre en las soluciones de lixiviación de los films.

La cantidad de iones de cobre liberada en el agua fue mínima tanto para la muestra de *Cu2* como para la de *Cu10*. Las mediciones fueron del mismo orden de magnitud que el ruido presente en la calibración del equipo, por lo que se hace una corrección de estos valores, considerando el corrimiento que le sucedía al blanco de calibración utilizado durante el análisis. Las curvas definitivas se presentan en la Figura 3.24.

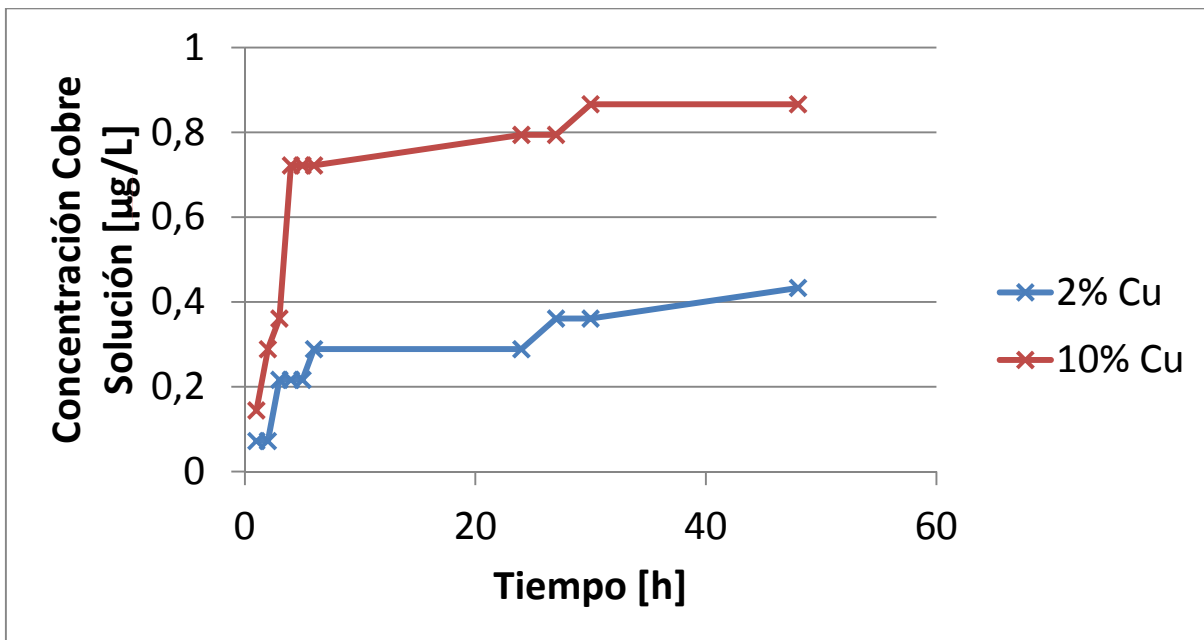


FIGURA 3.24: RESULTADOS PRUEBA DE LIXIVIACIÓN CON CALIBRACIÓN CORREGIDA

Como se puede observar, en ambas muestras se alcanza un máximo de iones liberados dentro del primer día de lixiviación, y al eliminar el sobrenadante para medir si permanece alguna cantidad de cobre que pueda ser lixiviado posteriormente, la lectura obtiene una ausencia absoluta de iones.

Por su parte, la masa total de iones de cobre liberada es considerablemente menor a la esperada, siendo cerca de una milésima de la proporción cobre/sílice utilizada en la síntesis.

Por último, se midió sus propiedades antibacterianas por medio del método de halo inhibitorio para *escherichia coli*, que fue incubada durante 24 horas. Se utilizaron nuevamente muestras cargadas al 2% y 10% de cobre/sílice, cargando cerca de 12 mg de film con cobre, con cantidades estimadas de cobre de 240 y 1200 [µg].

Los resultados del análisis de halo inhibitorio indicaron que en ninguna de las muestra se encontraba actividad antibacteriana, como se observa en la Figura 3.25. Aunque ambas muestras presenten cobre, es posible que este resultado se deba también a una cantidad muy baja de cobre presente en las muestras, así como en la catálisis. Las cantidades indicadas en la prueba de lixiviación se encontraban al borde de la capacidad de lectura del medidor de absorbancia, y por lo mismo entregando resultados del orden de [µg/L], es decir, de la milésima de ppm.

Por otro lado, también se debe considerar que la prueba se hizo en una placa de agar, donde la difusión de los solutos es más lenta. Se debería realizar una prueba similar pero en solución cerciorarse de que la actividad es efectivamente baja debido a carencia de iones.



FIGURA 3.25: ESTADO FINAL EN LAS PRUEBAS DE HALO INHIBITORIO; EN LA PARTE SUPERIOR SE OBSERVAN LAS MUESTRAS DE CONTROL, Y ABAJO LAS MUESTRAS CON COBRE. IZQUIERDA: SINTETIZADA POR Cu_2 ; DERECHA: SINTETIZADA POR Cu_{10} . NINGUNA PRESENTA DIFERENCIAS CON EL CONTROL.

CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES

Se logró el objetivo principal de desarrollar la metodología para la creación de membranas por Sol-Gel, basada en el método de dos pasos, para obtener películas delgadas, así como la inclusión de nanopartículas de Cobre metálico formadas *in-situ* de modo que estas queden embebidas dentro de la película o membrana formada.

La síntesis debió ser modificada en dos formas mayores: primero, las muestras requerían de la aplicación sucesiva de múltiples recubrimientos, de modo que se cubriera la superficie completa del soporte; y segundo, se discontinuó el uso de soluciones básicas durante la síntesis, ya que estas causaban la formación de partículas micrométricas dentro del Sol. A pesar de lo anterior, las membranas obtenidas presentaban un impedimento limitado al paso de nitrógeno, debido a la presencia de múltiples grietas en su superficie. Estas grietas fueron asociadas a defectos internos debido al espesor de las mismas.

La síntesis *in-situ* de las nanopartículas de cobre metálico fue lograda con éxito, como demuestra el cambio de coloración del Sol y las pruebas de UV-vis, donde se obtuvo pico a los 570 [nm] asociado a las nanopartículas. Con imágenes de microscopía electrónica se encontró una aproximación para la distribución de tamaños de las nanopartículas, entre los 60 y 500 [nm].

Imágenes obtenidas por SEM indican como las nanopartículas se incorporan en la matriz de sílice durante el recubrimiento. Se observó que, aunque parte de ellas quedaban embebidas dentro de la sílice, una cantidad considerable migran hacia la superficie. También se observa una buena dispersión de las partículas a lo largo de la superficie de las muestras.

El material en forma de Xerogel presenta actividad catalítica en las pruebas de TPR, sin embargo las membranas sintetizadas no indicaron actividad en el reformado de metanol. Es posible que sean problemas de implementación del equipo dada la baja cantidad membrana nanocompuesta en cada muestra.

Las películas obtenidas indicaron actividad en las pruebas de liberación de iones de cobre, siendo su liberación rápida y limitada, llegando a una asíntota de 8 [µg/L] dentro de las primeras 36 horas. La prueba de halo inhibitorio demuestra que esta cantidad es insuficiente para aplicaciones anti-bacterianas, ya que no presentó diferencias medibles entre las muestras con cobre y la muestra de control.

Así, a pesar de que fue posible producir películas delgadas y modificar su síntesis para la formación de nanopartículas de cobre *in-situ*, no es posible validar la hipótesis, por lo tanto se requiere mayor investigación. Esto, dado que para ambos usos planteados (catálisis y antimicrobiano) las películas no presentan actividad en sus pruebas definitivas (reformado y halo inhibitorio), pero demuestran su potencial en las pruebas preliminares (TPR y liberación de iones).

Se concluye finalmente que la cantidad de cobre potencialmente activo en las películas obtenidas es muy baja para las aplicaciones planteadas, recomendándose considerar la posibilidad de aumentar su concentración en el Sol. Se recomienda además automatizar la rotación durante el dip-coating, de modo de homogeneizar la aplicación de cada recubrimiento.

BIBLIOGRAFÍA

1. Callister, W.D.J., *Material Sciences and Engineering, an Introduction*. 7th Edition ed. 2007: John Wiley and Sons, Inc.
2. Nenoff, T.M. and N.W. Ockwig, *Membranes for hydrogen separation*. Chemical Reviews, 2007. **107**(10): p. 4078-4110.
3. Basile, A., et al., *Methanol steam reforming for hydrogen generation via conventional and membrane reactors: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. **29**: p. 355-368.
4. Marikani, A., et al., *Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles*. Materials Letters, 2012. **71**: p. 114-116.
5. The Freedonia Group, *World Membrane Separation Technologies: Industry Study With Forecast for 2017 & 2022*. 2013: Boston.
6. DeSisto, W.J., et al., *Synthesis and characterization of mesoporous silica membranes via dip-coating and hydrothermal deposition techniques*. Journal of Membrane Science, 2003. **218**(1-2): p. 55-67.
7. Winnubst, L., H.F. Qureshi, and A. Nijmeijer, *Influence of sol-gel process parameters on the micro-structure and performance of hybrid silica membranes*. Journal of Membrane Science, 2013. **446**: p. 19-25.
8. Tsuru, T., et al., *Design of silica networks for development of highly permeable hydrogen separation membranes with hydrothermal stability*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(2): p. 414-415.
9. Tsuru, T., et al., *Characterization and gas permeation properties of amorphous silica membranes prepared via plasma enhanced chemical vapor deposition*. Journal of Membrane Science, 2013. **441**: p. 45-53.
10. Brinker, C.J., et al., *Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating*. Nature, 1997. **389**(September): p. 651-655.
11. Scalapone, D., R. Nisticò, and G. Magnacca, *Preparation and physico-chemical characterization of large-mesopore silica thin films templated by block copolymers for membrane technology*. Microporous and Mesoporous Materials, 2014. **190**: p. 208-214.
12. Hsieh, H.P., *Inorganic Membranes for Separation and Reaction*. Membrane Science and Technology Series. Vol. 3. 1996, Amsterdam: Elsevier.
13. Sjöberg, E., L. Sandström, and J. Hedlund, *Very high flux MFI membrane for CO₂ separation*. Journal of Membrane Science, 2011. **380**(1-2): p. 232-240.
14. Téllez, C., et al., *ZIF-8 continuous membrane on porous polysulfone for hydrogen separation*. Journal of Membrane Science, 2014. **464**: p. 119-126.
15. David, E. and J. Kopac, *Development of palladium/ceramic membranes for hydrogen separation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(7): p. 4498-4506.
16. Ganji Babakhani, E., et al., *Effect of synthesis conditions on performance of a hydrogen selective nano-composite ceramic membrane*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(20): p. 15359-15366.
17. Bhatia, S.K., X. Gao, and J.C. Diniz da Costa, *Adsorption and transport of gases in a supported microporous silica membrane*. Journal of Membrane Science, 2014. **460**: p. 46-61.
18. Hwang, J.J., *Review on development and demonstration of hydrogen fuel cell scooters*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(6): p. 3803-3815.

19. Tondello, E., et al., *Recent trends on nanocomposites based on Cu, Ag and Au clusters: A closer look*. Coordination Chemistry Reviews, 2006. **250**(11-12): p. 1294-1314.
20. Saber Tehrani, M., P. Aberoomand Azar, and S. Mohammadiazar, *A single step technique for preparation of porous solid phase microextraction fibers by electrochemically co-deposited silica based sol-gel/Cu nanocomposite*. Journal of chromatography A, 2013. **1278**: p. 1-7.
21. Trimmel, G., et al., *CuInS₂-Poly(3-(ethyl-4-butanoate)thiophene) nanocomposite solar cells: Preparation by an in situ formation route, performance and stability issues*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011. **95**(5): p. 1354-1361.
22. Dmitruk, I., et al., *Optical recording in copper-silica nanocomposite*. Applied Surface Science, 2014. **302**: p. 66-68.
23. Ciesla, C.-S. and M. Werner, *Nanocomposite Materials*, in *ObservatoryNANO Briefing*. 2012.
24. De, S. and S. Mandal, *Surfactant-assisted shape control of copper nanostructures*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013. **421**: p. 72-83.
25. Xie, H., et al., *Synthesis and Characterization of Monodispersed Copper Colloids in Polar Solvents*. Nanoscale research letters, 2009. **4**(5): p. 465-470.
26. Opolski, A., A. Nasulewicz, and A. Mazur, *Role of copper in tumour angiogenesis-clinical implications*. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2004. **18**(1): p. 1-8.
27. Yun, K., et al., *Glucosamine functionalized copper nanoparticles: Preparation, characterization and enhancement of anti-bacterial activity by ultraviolet irradiation*. Chemical Engineering Journal, 2012. **209**: p. 558-567.
28. Hu, J., N. Zhang, and X. Yu, *Synthesis of copper nanoparticle-coated poly(styrene-co-sulfonic acid) hybrid materials and its antibacterial properties*. Materials Letters, 2014. **125**: p. 120-123.
29. Teli, M.D. and J. Sheikh, *Modified bamboo rayon-copper nanoparticle composites as antibacterial textiles*. International journal of biological macromolecules, 2013. **61**: p. 302-307.
30. Zhu, L.-J., et al., *Hemocompatible and antibacterial porous membranes with heparinized copper hydroxide nanofibers as separation layer*. Colloids and surfaces B: Biointerfaces, 2013. **110**: p. 36-44.
31. Kumar, D., et al., *Chitosan-based copper nanocomposite accelerates healing in excision wound model in rats*. European journal of pharmacology, 2014. **731**: p. 8-19.
32. Chang, J., et al., *Copper-containing mesoporous bioactive glass scaffolds with multifunctional properties of angiogenesis capacity, osteostimulation and antibacterial activity*. Biomaterials, 2013. **34**(2): p. 422-433.
33. Brinker, C.J. and G. Scherer, *Sol-Gel Science*. 1990, Boston: Academic Press.
34. Peppley, B.A., et al., *Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃. Part 1: the reaction network*. Applied Catalysis A: General, 1999. **179**(1-2): p. 21-29.
35. Matsumura, Y. and H. Ishibe, *Selective steam reforming of methanol over silica-supported copper catalyst prepared by sol-gel method*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **86**(3-4): p. 114-120.
36. Mendes, A., et al., *Catalysts for methanol steam reforming—A review*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **99**(1-2): p. 43-57.
37. Matsumura, Y., *Development of durable copper catalyst for hydrogen production by high temperature methanol steam reforming*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(32): p. 13950-13960.

38. Tsai, C.-y., et al., *Dual-layer asymmetric microporous silica membranes*. Journal of Membrane Science, 2000. **169**(2): p. 255-268.
39. Gulians, V.V., M.A. Carreon, and Y.S. Lin, *Ordered mesoporous and macroporous inorganic films and membranes*. Journal of Membrane Science, 2004. **235**(1-2): p. 53-72.
40. Franco, A., *Informe: Preparacion de membranas cataliticas de silice mesoporosa y microporosa con nanoparticulas de Cu*. 2009, Universidad de Chile: Santiago.
41. Wang, Z., et al., *Surface structure and catalytic behavior of silica-supported copper catalysts prepared by impregnation and sol-gel methods*. Applied Catalysis A: General, 2003. **239**(1-2): p. 87-94.
42. Yang, W., et al., *Preparation of hollow mesoporous silica spheres by a sol-gel/emulsion approach*. Microporous and Mesoporous Materials, 2010. **127**(1): p. 67-72.
43. Zeng, T., C. Wu, and B.P. Mosher, *One-step green route to narrowly dispersed copper nanocrystals*. Journal of Nanoparticle Research, 2006. **8**(6): p. 965-969.
44. Chen, D.-H. and S.-H. Wu, *Synthesis of high-concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions*. Journal of colloid and interface science, 2004. **273**(1): p. 165-169.
45. Palo, D.R., R.a. Dagle, and J.D. Holladay, *Methanol steam reforming for hydrogen production*. Chemical Reviews, 2007. **107**(10): p. 3992-4021.

ANEXO A

Información Adicional: Estado del Arte Permeabilidad Membranas Cerámicas

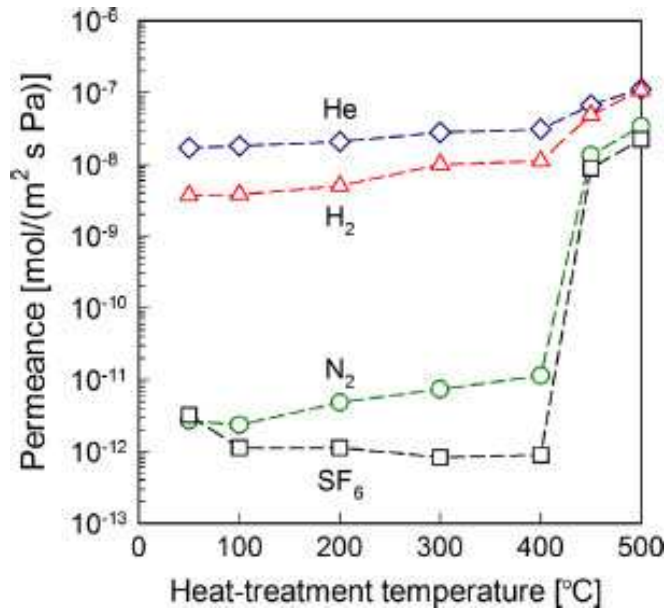


FIGURA A.1: CAMBIOS DE PERMEACIÓN EN MEMBRANAS DE SÍLICE OBTENIDA POR DEPOSICIÓN DE VAPORES QUÍMICOS AUMENTADOS POR PLASMA (PECVD), SEGÚN LA TEMPERATURA DE POST-TRATAMIENTO PARA VARIADOS GASES [9]

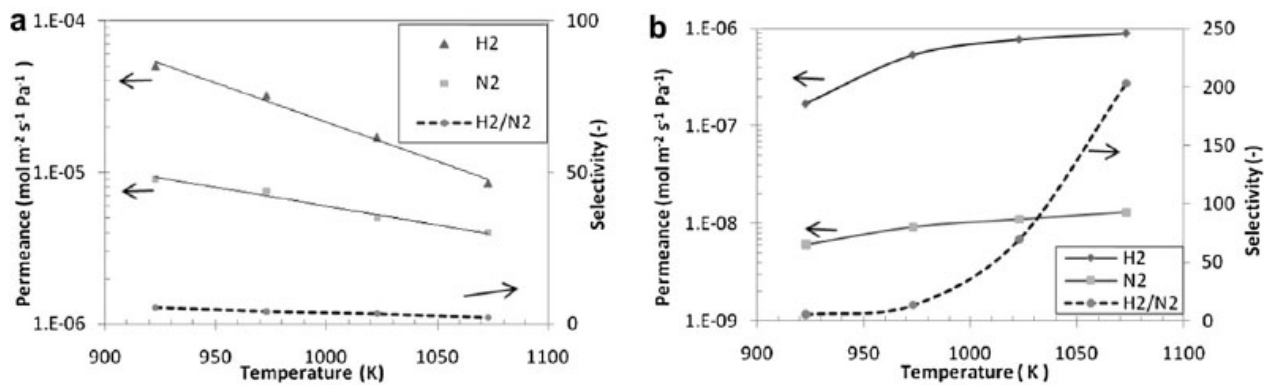


FIGURA A.2: CAMBIOS EN PERMEACION Y SELECTIVIDAD SEGÚN TEMPERATURA PARA HIDRÓGENO Y NITRÓGENO, EN MEMBRANAS DE: (A) ALÚMINA POROSA; (B) NANOCOMPUESTA, SÍLICE-ALÚMINA [16]

Información Adicional: Estado del Arte de Reactores de Membrana para Reformado de Metanol

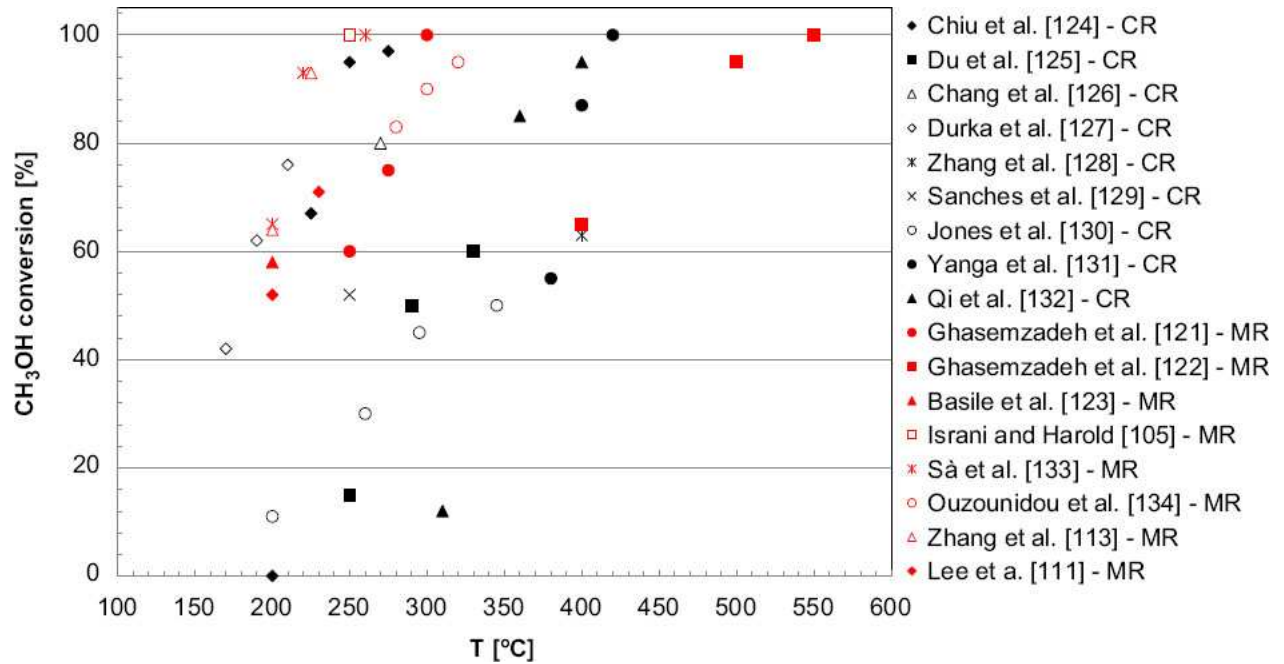


FIGURA A.3: CONVERSIÓN PARA EL REFORMADO DE METANOL EN REACTORES DE MEMBRANA CATALÍTICA A DIVERSAS TEMPERATURAS (REVISIÓN DE DIVERSAS PUBLICACIONES) [3]

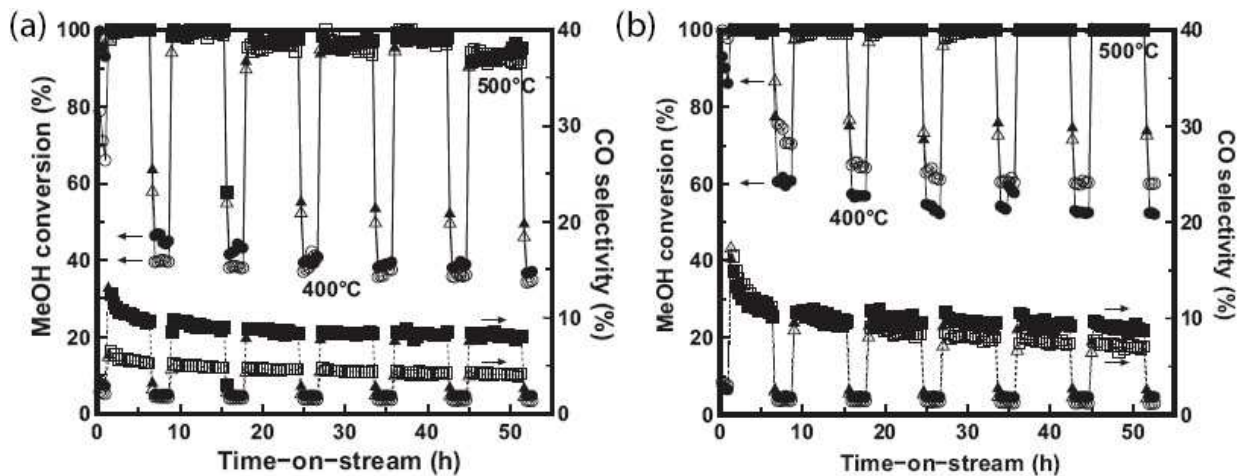


FIGURA A.4: PRUEBAS DE DURABILIDAD ANTE ALTA TEMPERATURA (A) ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA CATALIZADOR DE CU/ZNO/ZRO₂/IN₂O₃ (B) ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA CATALIZADOR DE CU/ZNO/ZRO₂/Y₂O₃/IN₂O₃, CON MEJOR ESTABILIDAD A LOS 500°C [37]

Información Adicional: Estado del Arte de Nanopartículas y Nanocompuestos de Cobre



FIGURA A.5: (A) MUESTRA DE NANOCOMPUESTO DE COBRE/SÍLICE; (B) ESCRITURA CON LÁSER SOBRE EL NANOCOMPUESTO; (C) BORRADO CON LÁSER [22]

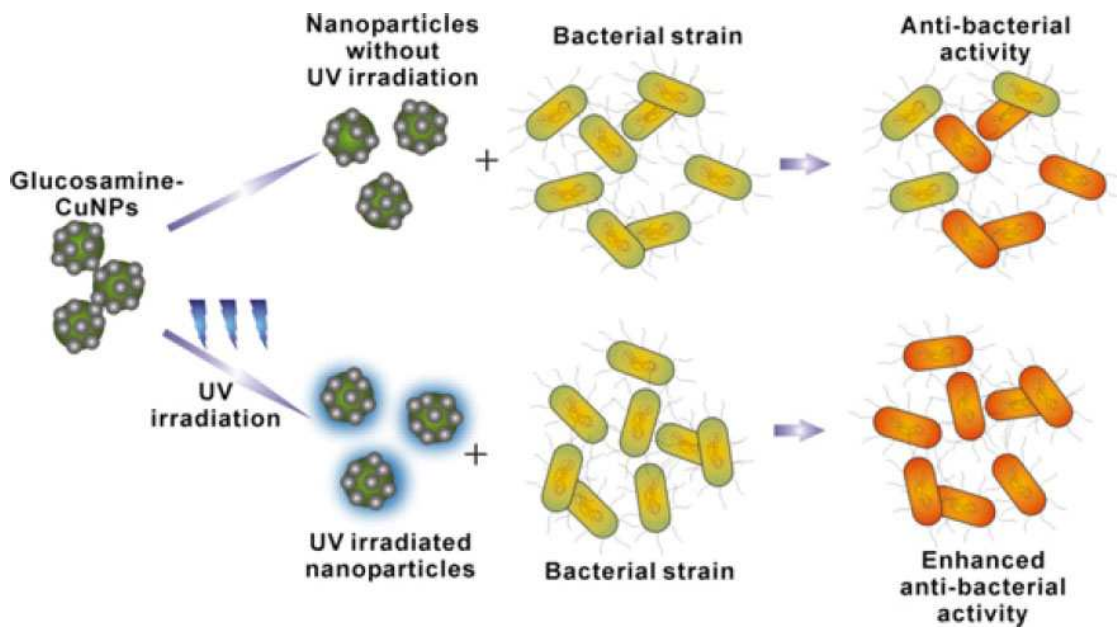


FIGURA A.6: DIAGRAMA EXPLICATIVO DE LA ACCIÓN DE LAS NANOPARTICULAS MODIFICADAS CON GLUCOSAMINA, MÁS AFICIENTES AL SER IRRADIADAS CON RADIACIÓN ULTRAVIOLETA [27]