



**Universitat de les
Illes Balears**

Facultat de Ciències

Memòria del Treball de Fi de Grau

**2109. Preparació de membranes basades en
cristalls porosos y polímers per a la extracció
de contaminants de l'aigua**

Adela Garcia-Abadillo Muntaner

Grau de Química

Any acadèmic 2017-18

Treball tutelat per Fernando Maya Alejandro
Departament de Química

S'autoritza la Universitat a incloure aquest treball en el Repositori Institucional per a la seva consulta en accés obert i difusió en línia, amb finalitats exclusivament acadèmiques i d'investigació	Autor		Tutor	
	Sí	No	Sí	No
	X		X	

Paraules clau del treball:

Xarxa metall-orgànica, polímer, membranes, caracterització de materials, ZIF-8, etilamina.

Agraïments

Voldria expressar el meu agraïment primerament als meus pares per fer que aquest somni es fes realitat i per donar-me suport durant tota aquesta etapa acadèmica que avui conclou; però especialment em sent molt agraïda a:

- La col·laboració del Dr. Fernando Maya Alejandro qui ha sigut el tutor d'aquesta tesis i que a lluitat dia rere dia perquè el procés experimental assolís els objectius proposats. A més, m'agradaria destacar la seva implicació a distància quan durant al segon semestre em vaig trobar a Itàlia d'intercanvi com un cop que ell es va trobar instal·lat al seu nou destí.
És d'admirar el temps que a dedicat en bolcar-se a la meva tesis contestant amb temps rècord als meus correus amb dubtes o realitzant les correccions pertinents del TFG.
- Al ja Dr. Daniel Salazar Beltrán per la seva dedicació i paciència, per ajudar-me a aconseguir uns bons resultats, així com proporcionar-me algunes dades d'interès com la informació dels materials o equips emprats.
- Tant a l'equip del laboratori de Química Analítica com de Química Inorgànica per ser-hi sempre que he necessitat de la seva ajuda i per fer-me sentir realment com part del seu equip.
- Al Dr. Àngel Garcia Raso per saber escoltar-me i assessorar-me des del primer dia que vaig decidir entrar al grau de Química. Gràcies a les seves paraules no tan sols ha estat el cap d'estudis de Química sinó que també ha sigut un amic.

Per tot això i molt més, GRÀCIES.

Resum i objectius

Aquest treball de fi de grau ha estat desenvolupat en el grups de Química Analítica Automatització i Medi Ambient i de Química dels Materials de la Universitat de les Illes balears, dins la línia de recerca en materials nanoestructurats, i ha estat dirigit pel doctor Fernando Maya.

La memòria continua la línia de recerca del grup, la qual consisteix en la preparació de nous materials basats en la conversió de nanopartícules d'òxids metàl·lics immobilitzats en polímers en materials microporosos en forma de columnes. En aquest cas, hem avaluat la seva combinació amb polímers en forma de membranes per a la ràpida filtració de mostres aquoses.

L'ús de membranes redueix el consum de solvents respecte a les columnes empaquetades i degut a que aquestes molts cops causaven sobrepressions no ens permetien l'ús de cabals molt elevats. Amb les membranes podem emprar cabals majors reduint així el risc de taponaments. Com a resultat vàrem realitzar una extracció d'un ester del àcid ftàlic (PAE) mitjançant filtracions al buit que varen resultar ràpides, eficients i reproduïbles, facilitant així l'extracció de volums majors de mostres que amb les columnes.¹

L'objectiu principal d'aquest treball és la preparació de xarxes metall-orgàniques per a l'obtenció de membranes de diferent composició química i morfològica per finalment ser emprades com a filtres.

A més, una vegada obtingudes les membranes es durà a terme la seva caracterització estructural, morfològica i textural mitjançant adsorció física de gasos, anàlisi termogravimètric, difracció de Raigs X (DRX), cromatografia líquida d'alt rendiment (HPLC), i microscòpia electrònica de rastreig (SEM).

Per acabar, s'estudiarà la seva saturació i es determinarà la capacitat de retenció de les membranes emprant mostres d'aigua contaminades amb Dimetil ftalat (DMP).

Índex

Figures	1
Taules.....	1
Abreviatures	2
1. Introducció	3
1.1. Introducció teòrica.....	4
1.1.1. Zeolites	4
1.1.2. Descripció de les xarxes metall-orgàniques	5
1.1.3. Ús de membranes per extraccions de contaminants	7
2. Procediment experimental.....	7
2.1. Síntesis de xarxes metall-orgàniques. Preparació de polímers de coordinació de Zn(II) amb 2-metilimidazol, a partir de la conversió de nanopartícules d'òxid de zinc reactives.....	8
2.2. Preparació de membranes de ZIF-8.....	9
2.3. Saturació de les membranes	9
2.4. Caracterització dels materials obtinguts	10
2.5. Disposició dels residus generats	11
3. Resultats i discussió	12
4. Conclusions	17
5. Bibliografia	18
6. Annexos	21
ANEX A. Informació sobre els materials emprats:.....	21
ANEX B. Informació sobre els equips:.....	21
ANEX C. Tècniques experimentals	22

Figures

Figura 1. Estructura química general dels ftalats. R i R' = C_nH_{2n+1} on n=4-15

Figura 2. Formació de zeolites amb tetraedres enllaçats a través dels oxígens dels vèrtexs

Figura 3. Angles en (a) ZIFs i (b) zeolites. Im: simbolitza el lligand orgànic i M ió metàl·lic.

Figura 4. Xarxa metall-orgànica ZIF-8

Figura 5. Estructura ZIF-8

Figura 6. ZIF-8 on es mostra l'emplenament de la cavitat

Figura 7. Difracció de Raigs X del Zif-8-EA

Figura 8. Anàlisi de l'àrea superficial mitjançant el mètode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) dels cristalls de ZIF-8 obtinguts a partir de nanopartícules de ZnO i EA.

Figura 9. TGA ZIF-8-EA

Figura 10. TGA membrana

Figura 11. Imatge SEM de cristalls de ZIF-8-EA incorporat a una membrana a escala de 10 µm (a), 5µm (b) i 2 µm (c); ZIF-8-EA en pols a escala de 10 µm (d), 5µm (e) i 2 µm (f); i perfil membrana a escala de 500 µm (g), 100 µm (h) i 50 µm (i).

Figura 12. Percentatge de DMP retingut a la membrana de ZIF-8-EA en funció del volum de aigua filtrat. Concentració de DEM, 5 mg/L.

Figura 13. Forma general isoterma adsorció-desorció

Figura 14. Tipus d'isotermes

Figura 15. Paràmetres de xarxa d'una cel·la unitat

Taules

Taula 1. Informació sobre els materials emprats

Taula 2. Informació sobre equips

Abreviatures

BET	Brunauer-Emmett-Teller
CE	Contaminant emergent
DMP	Dimetil ftalat
DRX	Difracció de raigs X
EA	Etilamina
HPLC	Cromatografia de líquids d'alta resolució
nm	Nanòmetre
PAE	Èster d'àcid ftàlic
PVC	Policlorur de vinil
PVDF	Fluorur de polivinilidè
r.p.m	Revolucions per minut
SEM	Microscopia electrònica de rastreig
TGA	Anàlisi termogravimètric
TiO₂	Diòxid de titani
ZIF-8	"Zeolitic Imidazolate Framework"
ZIF-8-EA	ZIF-8 modulad amb etilamina
ZnO	Òxid de zinc

1. Introducció

Gràcies al desenvolupament de noves tècniques analítiques ha estat possible la detecció de diverses substàncies que es troben a la naturalesa i que en un principi no eren catalogades com a contaminants, però que amb el pas del temps s'ha incrementat la preocupació per la seva presència en el medi ambient. Aquest és el cas dels contaminants emergents (CE) presents a l'aigua, entre els quals podríem destacar fàrmacs, composts perfluorats, hormones, drogues i productes d'ús diari per a l'higiene personal. Entre tots aquests hem decidit centrar-nos en els ftalats, o esters d'àcid ftàlic (PAE), ja que es produeixen a gran escala per a aplicacions com adhesius, esmalts d'ungles, pigments de pintura, joguets per nens, o la fabricació de botelles per contenir líquids.

Els PAES tenen dos grups ester units a un anell de benzè en configuració orto. S'empren com a plastificants, ja que un cop afegits a un plàstic presenten la capacitat d'incrementar-ne la seva flexibilitat.

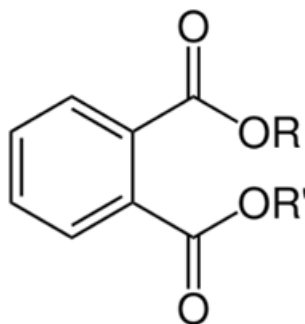


Figura 1. Estructura química general dels ftalats. R i R' = C_nH_{2n+1} on n=4-15

Un dels seus principals usos el trobem com a additiu per a polímers, especialment amb PVC (policlorur de vinil) per aconseguir la conversió d'un plàstic dur a un plàstic flexible. Els PAEs poden modificar les forces de tensió, densitat, viscositat o temperatura de transició vítria de l'estructura d'un polímer.

Una investigació realitzada al setembre del 2017 als Estats Units apunta que el 93% de les mostres de 250 botelles d'aigua mineral recollides a nou països diferents contenen micropartícules de plàstic.² Partint de la base que l'aigua embotellada és el mercat de begudes amb major creixement mundial, no es d'estranyar la emergent preocupació que suposa la presència de PAEs, entre altres contaminants, per a les institucions que cuiden de la salut humana i ambiental. Per tant, els PAEs han estat identificats com a substàncies perilloses per la Unió Europea (UE).

Alguns dels principals problemes que poden causar els PAEs estan relacionats amb el càncer,^{3,4} i el sistema endocrí, ja que afecta els ronyons i tenen efectes sobre la reproducció.

Els ftalats al ser lipofílics son bioacumulables i es van administrant en el teixit adipós en forma de microdosis que van directament a la sang; de forma que al augmentar el contacte amb els ftalats aquesta dosis anirà incrementant-se periòdicament. Al ser poc biodegradables i altament tòxics produiran que paulatinament augmenti la contaminació al nostre cos. Aquests, poden arribar fins al nostre organisme a través de la ingestió, inhalació, i absorció a través de la pell després de l'ús de productes de PVC o altres polímers.⁵ Tot i això, aquest grup de composts no presenta caràcter normatiu.

En general, els PAEs son estables en dissolució a temperatura ambient. I presenten un rang molt ampli de propietats físico-químiques en funció de la seva massa molecular.⁶ Els PAEs es poden classificar en dos grups:

- PAE de baix pes molecular com podrien ser el dibutil ftalat (DBP), dietilftalat (DEP) i dimetilftalat (DMP) que son emprats principalment en productes d'higiene personal, medicaments o adhesius.
- PAE d'alt pes molecular com el di(2-n-etilhexil) ftalat (DEHP) que presenta efectes nocius sobre la salut. Aquests son emprats per fabricar polímers que troba'm a les botelles de begudes i aliments.

1.1. Introducció teòrica

1.1.1. Zeolites

La paraula zeolita prové del grec i significa "pedra que bull" degut que a l'any 1756 és va observar que al encalentir ràpidament el mineral del que prové la zeolita es produïen grans quantitats de vapor d'aigua que havien estat absorbides per el material.

Es tracta de minerals aluminosilicats amb porus de diàmetre oscil·lant entre 2 y 20 Å. Solen presentar una forma i mida bastant regular que permet emprar-les com a tamís molecular, separació de gasos i catàlisi heterogènia.⁷⁻⁹

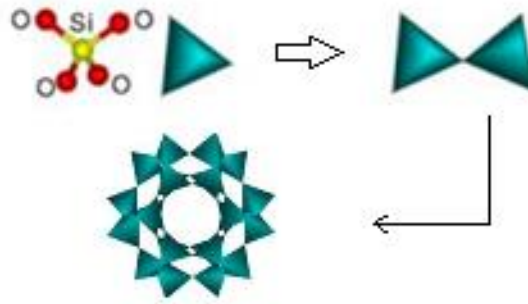


Figura 2. Formació de zeolites amb tetraedres enllaçats a través dels oxígens dels vèrtexs

Les zeolites estan formades per tetraedres de SiO_2 i/o Al_2O_3 enllaçats entre sí de forma que comparteixen els oxígens situats en els vèrtexs.

Com a resultat de les diferències entre càrregues de Silici (4+) i Alumini (3+) es genera una càrrega negativa en excés per cada alumini present a l'estructura que haurà de ser neutralitzada per cations externs de compensació que mantenen la electroneutralitat de la cèl·lula. Aquests cations reben el nom de cations extra-reticulars ja que no participen en la estructura. En condicions adequades es poden canviar per altres equivalents electroquímicament per tal de poder neutralitzar la càrrega aniònica de la xarxa presentant així propietats d'intercanvi iònic.^{8,10}

La disposició d'aquests tetraedres en les tres dimensions de l'espai dona lloc a un sistema de canals i cavitats de dimensions moleculars anomenades porus. Aquests porus fan que les zeolites presentin una superfície interna molt major que la superfície externa dels cristalls i poden ser omplerts amb gasos i aigua, de forma que també tenen propietats adsorbents.^{8,10}

Presenten importants aplicacions, ja sigui com a catalitzadors de refinatge del petroli, descalcificadors d'aigua en detergents, sensors biomèdics, o eliminadors d'olors.¹¹

1.1.2. Descripció de les xarxes metall-orgàniques¹²

Tot i el gran ús de les zeolites, la ciència intenta cercar nous materials nanoporosos cristal·lins que superin la problemàtica que confronten aquests materials. Una de les limitacions de les zeolites és la petita mida de les cavitats que causa limitacions per difondre molècules al llarg de l'estructura cristal·lina degut a la dificultat del transport dels reactius als llocs actius dels canal.¹³ De forma que s'estan emprant materials que no estan formats d'aluminosilicats, entre els quals destaquen els MOFs. La paraula MOF prové de "metal-organic frameworks", o el que és el mateix xarxes metall-orgàniques. Es tracta de materials cristal·lins formats per la unió d'àtoms o agregats metàl·lics a través de lligands orgànics creant xarxes ordenades i elèctricament neutres.¹⁴⁻¹⁷

El material obtingut es caracteritza per presentar:

- Grans i uniformes cavitats. Fins un 90 % de volum lliure.
- Elevada àrea superficial que s'estén a més de 6000 m², en alguns casos. Per exemple, el MOF-177 presenta un àrea superficial de 5994 m²/g.¹⁸
- Baixa densitat.
- Estructura i composició variable.

Aquestes propietats són les que transfereixen als MOFs aplicacions diverses com poden ser emmagatzematge de gasos,¹⁹ separació,²⁰ o catàlisis²¹, entre altres aplicacions. A més, tal i com hem fet en aquest treball, els MOFs poden ser incorporats a membranes,²²⁻²⁵ en forma de cristalls que dispensarem estratègicament a una matriu del polímer fluorur de polivinilidè (PVDF) per preparar membranes útils per la filtració de contaminants ambientals.²⁶

A més, ja es coneixen prop de 5000 estructures de MOFs bidimensionals i tridimensionals. Per tant, ja ens podem fer una idea de la importància que han assolit a l'actualitat.

Zeolite imidazolate frameworks (ZIF)

En el 2006 es varen descobrir els ZIFs "zeolite imidazolate frameworks", un nou subtipus de MOFs caracteritzat per presentar topologies zeolítiques i lligands del tipus imidazolat formant un angle metall-imidazolat-metall similar a l'angle Si-O-Si de 145° de les zeolites.

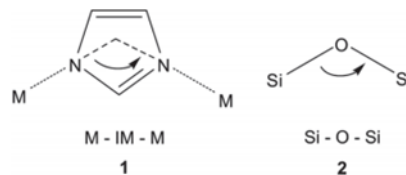


Figura 3. Angles en (a) ZIFs i (b) zeolites. Im simbolitza imidazolat, i M ió metàl·lic.

Aleshores, es tracta de xarxes metall-orgàniques (MOF) a on el tetraedre de SiAl₄ és substituït per ions de metall de transició i el pont d'oxigen per enllaços imidazol. De tal forma que finalment tindrem ions de zinc coordinats per quatre anells imidazolats. Existeixen diversos tipus de ZIFs, però en el nostre cas hem emprat el ZIF-8 ja que es caracteritza per tenir una alta resistivitat química i tèrmica.

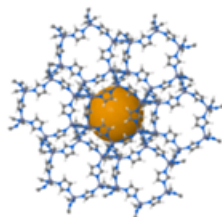


Figura 4. Xarxa metall-orgànica ZIF-8

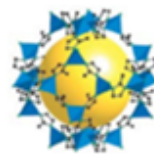


Figura 5. Estructura ZIF-8

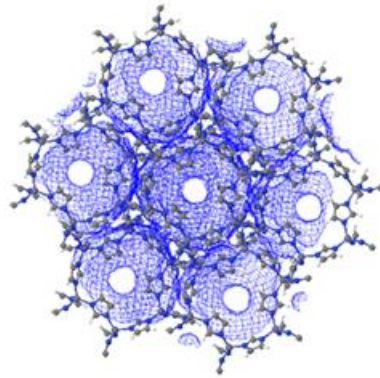


Figura 6. ZIF-8 on es mostra l'emplenament de la cavitat

Una característica estructural important del ZIF-8 és que posseeix grans porus, aproximadament, 11,6 Å de diàmetre connectats a través de petits canals de 3,4 Å.

El ZIF-8 pot ser sintetitzat per un procés hidrotermal. Una barreja sòlida de nitrat de zinc tetrahidrat i 2-metilimidazol dissolt en DMF dins d'un vial. A continuació, es tapa el vial i s'escalfa en un forn programable durant 24 hores, després es refreda. Un cop treta la dissolució mare de la barreja s'afegeix cloroform per finalment recollir cristalls polièdrics incoloros de la capa superior que rentarem amb DMF i els deixarem assecar a l'aire durant 10 min.

1.1.3. Ús de membranes per extraccions de contaminants

Com a membrana podríem entendre tot aquell material capaç de crear una barrera entre un fluid retenint o facilitant el pas d'un o més components del fluid a través d'ella.²⁷ Els resultats vendran donats en funció de la naturalesa de la nostra membrana. El procés d'extracció de contaminants a tingut lloc a través de filtracions al buit emprant com a filtre unes membranes formades per MOFs el qual podem veure més detallat a l'apartat 2.3.

Els avantatges en l'ús de membranes per a l'extracció de contaminants ambientals en comparació amb l'ús de materials en forma de columnes empaquetades amb partícules, són la possibilitat d'emprar un major cabal d'extracció mantenint una excel·lent transferència de massa, i per tant, una elevada eficiència d'extracció.

2. Procediment experimental

Es van sintetitzar cristalls del material ZIF-8, i ZIF-8 assistit amb etilamina. L'adició de l'amina ens permet modular la mida del cristall de ZIF-8, i modificar la polaritat de la seva superfície, ja que les amines competeixen amb el lligand d'imidazol per a coordinar-se amb el Zn(II).

Un cop vàrem tenir els MOFs sintetitzats el que vàrem fer va ser incorporar-los sobre una membrana polimèrica. Concloent que sols els MOFs d'etilamina aconseguen formar una membrana uniforme i homogènia; mentre que les membranes preparades amb ZIF-8 sintetitzat sense amina es fracturaven, ja que els cristalls obtinguts formaven dispersions menys estables en la mescla de polímer/dissolvent emprats per a sintetitzar les membranes.

Per tant, a partir d'aquest moment sols vàrem emprar les membranes de ZIF-8 preparades amb etilamina.

2.1. Síntesis de xarxes metall-orgàniques. Preparació de polímers de coordinació de Zn(II) amb 2-metilimidazol, a partir de la conversió de nanopartícules d'òxid de zinc reactives.

Per preparar el ZIF 8 amb etilamina vam treballar a temperatura ambient i procedint de la següent forma:

Vàrem preparar 16 g d'una solució de 2-metilimidazol amb metanol (25% en pes) amb 4 g de la dispersió de nanopartícules de ZnO, el qual actua com a font de metalls (40 % en pes en metanol).²⁸

Per tal de que es pugui donar la conversió, ho vàrem deixar reaccionar durant 24 h amb agitació constant a temperatura ambient i aïllat de la radiació solar. Durant aquest procés les nanopartícules de ZnO es dissolen lentament amb la solució de 2-metilimidazol en metanol alliberant ions Zn^{2+} , que posteriorment es coordinarà amb el 2-metilimidazol per formar cristalls de ZIF-8 al voltant de les nanopartícules de ZnO.

El rendiment de la conversió de ZnO a ZIF-8 depèn de la relació 2-metilimidazol/nanopartícules de ZnO; de forma que emprant 2-metilimidazol en excés respecte de les nanopartícules de ZnO (10:1) obtindrem com a producte predominant cristalls purs de ZIF-8²⁸. Per modular la conversió del ZnO a ZIF-8 es va afegir etilamina a una concentració del 2.5% a la solució de 2-metilimidazol.

Passat el temps de reacció vàrem traspasar el ZIF-8 amb etilamina a parts iguals dins dos tubs de centrifugació, que centrifugàrem a 40 rpm durant 5 min; i repetirem l'operació 3 cops rentant el sòlid blanc obtingut amb metanol.

Finalment, decantàrem el solvent del tub de centrifugació i el ficàrem a l'estufa a 60 °C durant 24 h més. Al dia següent el nostre ZIF-8 ja es trobà sec, de forma que polvoritzàrem el contingut del tub de centrifugació amb l'ajuda d'un morter d'àgata fins a obtenir partícules finament divides.

Aleshores, aquest serà el nostre material de partida, que caldrà guardar-lo dins un tub de vidre correctament etiquetat.

2.2. Preparació de membranes de ZIF-8.

Per a l'obtenció de membranes vàrem emprar PVDF, és a dir, un polímer fluorat com a polímer aglutinant; a més de suports de niló per a incrementar la robustesa de la membrana preparada.

El procediment a seguir per incorporar el nostre material a les membranes fou el següent: Dins d'un tub de plàstic introduir 150 mg de ZIF-8-EA amb 5 mL d'acetona. Deixar sonicant durant 30 minuts. Agregar 1 g de dissolució de polímer PVDF/DMF (7.5 % en pes de PVDF). Tornar a sonicar per 30 minuts més. Eliminar l'acetona innecessària amb una corrent suau de gas nitrogen, obtenint així una dispersió concentrada.

Aquesta dispersió serà suficient per cobrir tres suports de niló (25 mm de diàmetre 0.45 μm de grossor) col·locats sobre una placa petri. Finalment, aquest conjunt de filtre amb dissolució el deixa'm dins d'una estufa per tal de que es sequi i obtinguem unes membranes que puguin ser emprades. Per tal de que la membrana sintetitzada conservi les seves propietats és molt important que **l'estufa mai sobrepassi els 60 °C**. En aquest cas, un temps de una hora serà suficient per a l'obtenció de la membrana.

Un cop obtingudes les membranes, varen ser rentades amb metanol per eliminar qualsevol partícula no retinguda i es varen deixar assecar a temperatura ambient.

2.3. Saturació de les membranes

En aquest apartat extraurem el contaminant DMP emprant les membranes preparades mitjançant un muntatge per filtrar al buit.

En primer lloc vàrem preparar diverses dissolucions aquoses de DMP més diluïdes, a partir d'una dissolució de DMP més concentrada (1 g L⁻¹) preparada en metanol.

Cada cop que empràvem una membrana nova era necessària la seva activació amb 10 mL de metanol i a continuació 20 mL d'aigua per rentar la membrana amb la finalitat d'eliminar qualsevol solvent, a més d'evitar que la membrana es seques. El producte d'aquesta filtració es rebutjat ja que la seva única finalitat és activar la membrana.

A continuació, es va fer passar a través de la membrana un volum total de 80 mL de la dissolució de DMP dividida en 4 fraccions de 20 mL cada una. Un cop filtrats aquests 20 mL els decantàrem dins d'un recipient de vidre retolat com a "producte d'extracció 1" i el tapàrem. Repetir el procés fins a finalitzar la dissolució preparada. Les mostres resultants de la filtració han de ser guardades en fresc dins de la nevera.

El que es pretén aconseguir amb aquest procés és saturar la membrana amb DMP, de forma que la membrana sigui capaç de retenir el DMP de la dissolució inicial i els que no es retenguin passin al producte filtrat que posteriorment analitzarem per HPLC per caracteritzar-los quantitativament i qualitativament.

Finalment, per extreure el DMP retingut a la membrana la desactivàrem passant 10 mL de metanol. D'aquesta manera el DMP retingut es pot eluir i la membrana pot ser reutilitzada.

Aquesta membrana la deixarem assecar per un proper ús.

2.4. Caracterització dels materials obtinguts

Mitjançant la caracterització de materials podem identificar quines són les seves propietats físiques, químiques o estructurals, entre altres. Per tant, a continuació, parlarem d'algunes de les tècniques emprades per conèixer les característiques del nostre material.

A partir de la tècnica de difracció de Raigs-X (DRX) vàrem estudiar l'estructura cristal·lina del ZIF a la membrana d'etilamina. La caracterització cristal·logràfica de les xarxes metall-orgàniques es va dur a terme als Serveis Científicotècnics de la UIB, emprant un equip de difracció marca SIEMENS i model D5000 equipat amb un anticàtode de coure (radiació $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) dins d'un interval de 2θ de 3 a 80° i amb un pas de 0.02° . Es va analitzar tant la mostra en pols com la mostra agregada a la membrana.

La morfologia de les partícules es va analitzar mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (SEM) emprant un microscopi Hitachi S-3400N operat a 15 kV, respectivament.

La caracterització textural dels materials preparats es va dur a terme mitjançant l'anàlisi de les corresponents isoterms d'adsorció-desorció de gas nitrogen a 77 K que es van obtenir emprant un instrument automàtic Micromeritics Tristar II. Abans de l'anàlisi de sorció de gas nitrogen, les mostres van ser tractades de la següent forma:

1. Pesar un tub de vidre.
2. Sobre paper d'alumini pesar 0.150 g de ZIF-8-EA.
3. Introduir el ZIF-8-EA al tub de vidre intentant que el material no quedi a les parets del tub.

Preparació de membranes basades en cristalls porosos y polímers per a la extracció de contaminants de l'aigua

4. Posar l'aparell a 423 K amb una corrent continua de nitrogen per eliminar la humitat del material.
5. Esperar 24 h per analitzar la mostra.

L'àrea superficial i la porositat van ser calculades mitjançant el mètode BET.

L'anàlisi termogravimètric es va realitzar als Serveis científicotècnics de la UIB, emprant un equip simultani de termogravimetria i anàlisi tèrmic diferencial del model SDT 2960. Es va analitzar tant la mostra agregada a la membrana con la membrana tota sola; escalfant-les a una velocitat constant de 10 °C/min en aire de 25 °C fins a 800 °C.

Finalment, l'avaluació de les membranes preparades per a l'extracció de DMP en mostres d'aigua s'ha dut a terme mitjançant la quantificació del DMP extret fent ús de cromatografia líquida d'alta resolució. El pas de la mostra per cromatografia líquida d'alt rendiment s'ha dut a terme al laboratori de Química Analítica ambiental de la UIB emprant un sistema Jasco HPLC amb una bomba d'alta pressió (PU-4180), un injector manual (20 µL), i un detector òptic ultraviolat-visible (MD-4017). La separació es va dur a terme a temperatura ambient emprant una columna Phenomenex Kinetex EVO C18100A (150 mm de longitud × 4.6 mm de diàmetre intern, 5µm de diàmetre de partícula), amb una pre-columna del mateix material (5 mm × 4.6 mm). La fase mòbil va consistir en una mescla acetonitril/agua (60:40 v/v) a un cabal de 1 mL min⁻¹. La detecció del DMP es va dur a terme a una longitud d'ona de 230 nm.

2.5. Disposició dels residus generats

Els procediments per eliminar els residus es troben vinculats a les característiques i perillositat d'aquests, tot i que també es tenen en compte factors com la possibilitat de recuperació, reutilització o reciclatge dels residus.

En el nostre cas, com que la majoria de les dissolucions eren aquoses i molt diluïdes les dipositàvem dins recipients destinats a dissolucions aquoses proporcionades per el Departament de Control i Gestió de Residus del Laboratori de la Facultat de Ciències.

Finalment, per a una correcta gestió de residus la Universitat de les Illes Balears depèn del Servei de Protecció Ambiental que s'encarrega de recollir tots els residus perillosos generats a la Universitat per a després classificar-los i tractar-los convenientment.

3. Resultats i discussió

❖ Difracció de Raigs X

L'anàlisi cristal·logràfic es va dur a terme per difracció de raigs X en pols mitjançant les condicions descrites. A la Figura 7 es mostra el difractograma obtingut per al material ZIF-8-EA. Com a resultat, es van obtenir intensos pics característics de ZIF-8 mitjançant difracció de raigs X a $2\theta = 7.30^\circ$, 10.35° , 12.70° i 18.00° els quals encaixen amb els plans atribuïts a una estructura sodalítica, confirmant l'obtenció del material adequat.

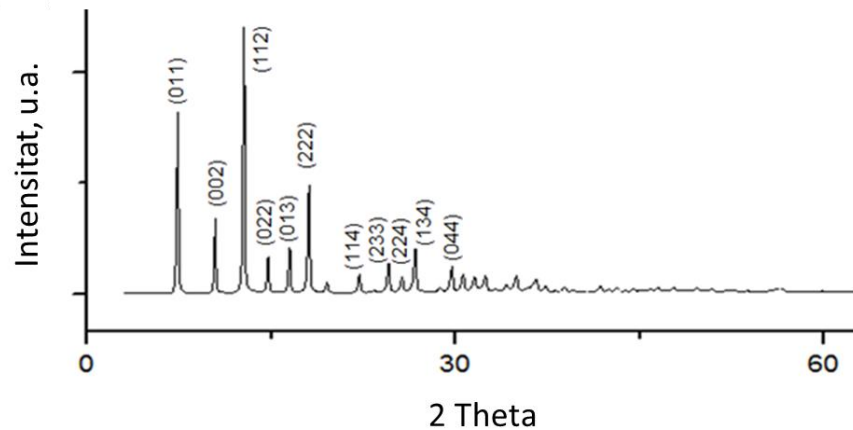


Figura 7. Difracció de Raigs X del ZIF-8-EA

❖ Adsorció física de gasos

Segons l'Annex C apartat I.I es va observar un comportament d'isoterma de sorció de nitrogen tipus I (Isoterma de Langmuir) per ZIF-8 que revela la seva naturalesa microporosa. Es tracta d'un procés únicament de quimisorció basat en una adsorció monocapa on la quantitat adsorbida augmenta amb la pressió fins a arribar a un valor límit corresponent al recobriment de la superfície per una monocapa.

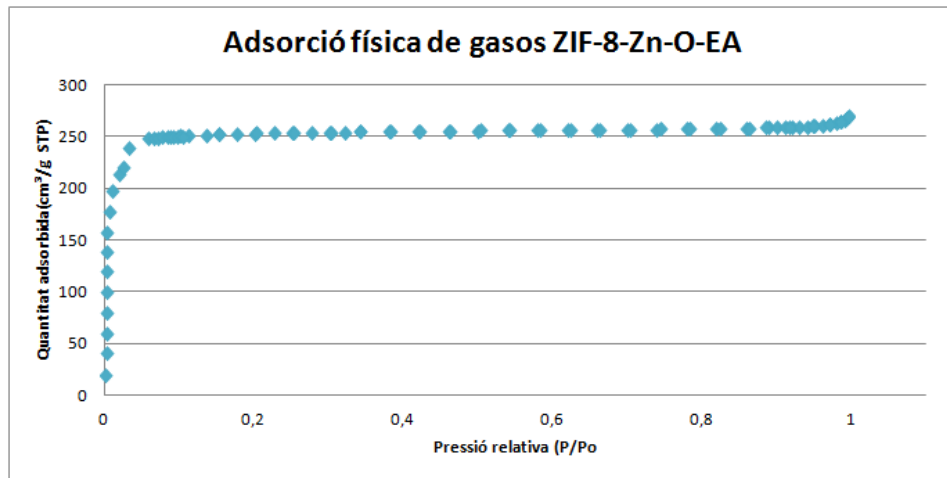


Figura 8. Anàlisi de l'àrea superficial mitjançant el mètode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) dels cristalls de ZIF-8 obtinguts a partir de nanopartícules de ZnO i EA.

El ZIF preparat a través de nanopartícules de ZnO en absència de modulador presenta una àrea superficial de $1209 \text{ m}^2/\text{g}$, mentre que el ZIF-8 preparat en presència del modulador etilamina mostra una àrea superficial de $791 \text{ m}^2/\text{g}$.

Podem veure que el modulador emprat varia notablement el valor de l'àrea superficial, és a dir, de la conversió de nanopartícules de ZnO. A més, podem justificar que quan major sigui la conversió de nanopartícules de ZnO major serà el valor de l'àrea superficial; és per això que l'àrea superficial del ZIF-8 en absència de modulador és major que amb presència de modulador. Aquest fenomen es degut a la presència d'algunes partícules de ZnO (no poroses) que queden sense reaccionar dins els cristalls de ZIF-8.

❖ Anàlisi termogravimètric

L'anàlisi termogravimètric (TGA) realitzat a través del ZIF-8 sintetitzat (Figura 9) i en membrana (Figura 10) va revelar la notable estabilitat tèrmica d'aquests compostos.

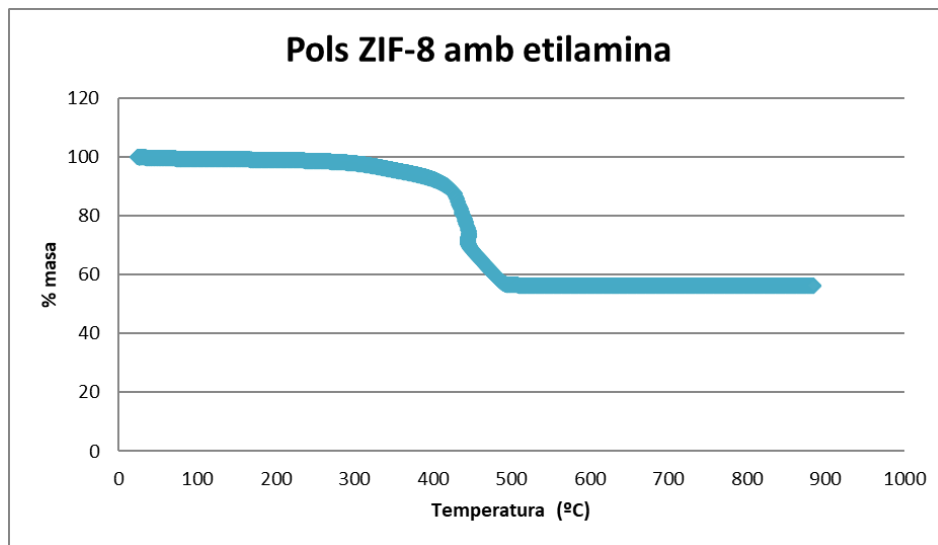


Figura 9. TGA ZIF-8 EA

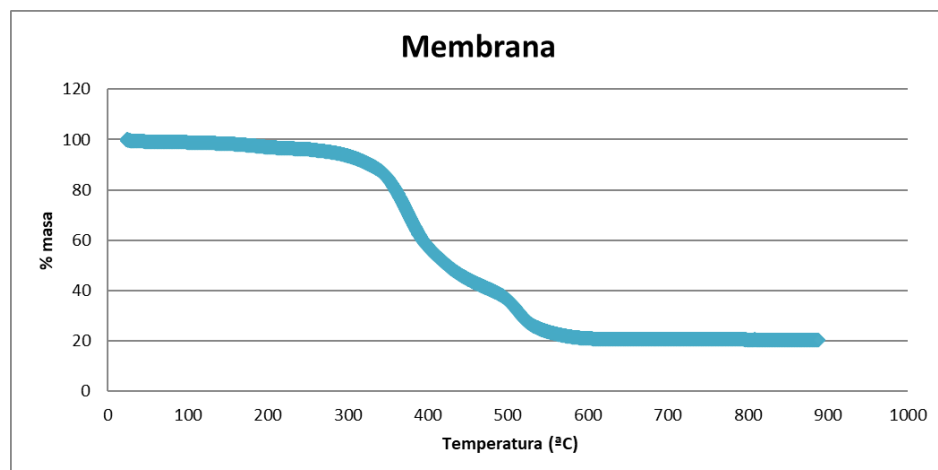


Figura 10. TGA membrana

El ZIF-8-EA es estable fins a valors propers als 300 °C. A partir d'aquesta temperatura el ZIF-8 es degrada degut a l'oxidació del lligand orgànic emprat, quedant un residu de casi un 60% en pes, corresponent a ZnO produït a partir del Zn(II) present en el ZIF-8, a més de les nanopartícules de ZnO que han quedat sense reaccionar.

En el cas de la membrana, un perfil similar es observat. No obstant, en aquest cas el ZIF-8 es troba juntament amb el PVDF, i el filtre de niló emprat com a suport. Per aquest motiu el residu a 600 °C es menor (20 % en pes).

❖ *Microscopia electrònica*

Tal i com ja hem vist amb la difracció de raigs X, el material obtingut presenta una estructura tipus sodalita cúbica. A partir de les imatges obtingudes mitjançant la tècnica SEM, podem veure que les membranes preparades son homogènies (Figura 11 a-c), i estan formades per petits cristalls del material ZIF-8-EA, els quals estan units emprat els polímer PVDF. Com a comparació es mostren també les imatges SEM dels cristalls de ZIF-8-EA preparats en pols (Figura 11 d-f). Al tallar una porció de la membrana es va poder estudiar la seva secció transversal. Com es pot veure a la Figura 11 g-i, el grossor total del suport preparat es d'uns 200 μm . D'aquests, aproximadament la meitat del grossor correspon a suport de niló, mentre que la meitat superior es la membrana de ZIF-8-EA/PVDF (Figura 11h). Es pot observar que els microcristalls de ZIF-8 EA queden clarament intactes i es troben ben integrats amb el polímer.

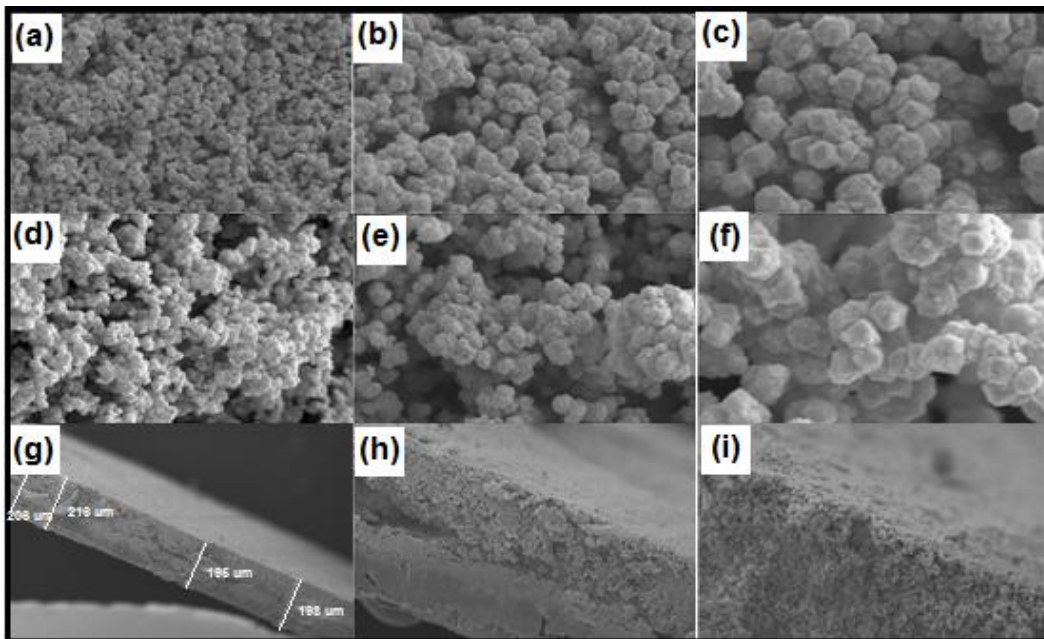


Figura 11. Imatge SEM de cristalls de ZIF-8 EA incorporat a una membrana a escala de 10 μm (a), 5 μm (b) i 2 μm (c); ZIF-8-EA en pols a escala de 10 μm (d), 5 μm (e) i 2 μm (f); i perfil membrana a escala de 500 μm (g), 100 μm (h) i 50 μm (i).

❖ *Cromatografia líquida d'alt rendiment (High performance liquid chromatography, HPLC)*

En aquest apartat, s'avaluen les membranes preparades per a l'extracció del DMP en aigua. De forma que es quantificarà la quantitat de DMP extrets mitjançant la tècnica de cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC).

La resolució de la separació és funció de les interaccions que s'estableixen entre la fase estacionaria, els analits i la fase mòbil. Així podrem diferenciar la senyal proporcionada per el DMP no extret a la membrana d'altres possibles components de l'aigua, els quals ens podrien interferir si realitzéssim aquestes mesures directament mitjançant espectrofotometria UV-vis.

Per tant, en aquest experiment filtrarem diverses fraccions de la dissolució aquosa de DMP a través de la membrana de ZIF-8-EA, i a partir del anàlisi per HPLC de la dissolució filtrada podrem establir la quantitat del DMP que no ha sigut retingut en aquesta, i indirectament establir la eficiència de l'extracció. Com es mostra a la Figura 12, emprant una concentració elevada de DMP (5 mg/L), i un elevat cabal de 650 L/m²h, el DMP és inicialment completament retingut a la membrana. A partir dels 30 mL de mostra el DMP comença a traspasar la membrana disminuint lleugerament la capacitat d'aquesta. La capacitat de la membrana de ZIF-8-EA es va reduir aproximadament a la meitat després de filtrar 80 mL.

La concentració de DMP en casos en que aquest ha sigut detectat en mostres d'aigua no sol arribar a 1 µg/L,²⁹ mentre que la membrana preparada en aquest treball es capaç de retenir eficientment concentracions de DMP tres ordres de magnitud majors. Aquest resultat ens confirma la potencial aplicació d' aquest material per a la filtració de contaminants orgànics a nivells de traces en aigua.

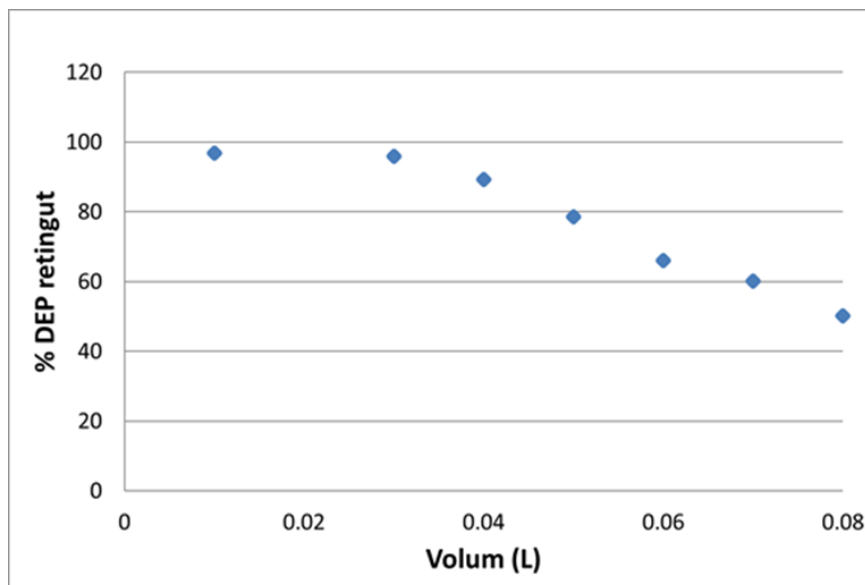


Figura 12. Percentatge de DMP retingut a la membrana de ZIF-8-EA en funció del volum de aigua filtrat. Concentració de DEM, 5 mg/L.

4. Conclusions

De la exposició i discussió dels resultats experimentals presents en aquesta memòria es poden extreure les següents conclusions:

- 1- S' ha estudiat la capacitat de la etilamina per a la síntesis de cristalls de ZIF-8, i la seva posterior aplicació per a l' extracció de contaminants ambientals.
- 2- S' ha aconseguit integrar aquest material en forma de membrana, per a poder facilitar el seu us com a filtre per a mostres aquoses.
- 3- S' ha aconseguit realitzar l' extracció del contaminant DMP de l'aigua amb la membrana preparada.

Hem pogut veure en aquest treball la bona cohesió de les membranes de niló modificades amb ZIF-8 i etilamina com a modulador. Per altra banda, mitjançant l'ús de la tècnica HPLC ha quedat demostrat que les membranes emprades mostraven una important eficiència alhora de retenir elevades concentracions de PAEs a cabals elevats, tal i com s'ha demostrat emprant el DMP com a model.

Aquest es tracta d'un primer pas, ja que dins d'una mostra d'aigua contaminada podríem trobar altres substàncies nocives a part dels PAEs. De forma que queda pendent per a futures investigacions provar aquestes membranes per a altres contaminants.

5. Bibliografia

1. C. Erger, T. C. Schmidt, Disk-Based Solid-Phase Extraction Analysis of Organic Substances in Water, *TrAC Trends Anal. Chem.* 61 (2014) 74-82.
2. Artículo periodístico “Con plástico” publicado en OrbMedia de Christopher Tyree y Dan Morrison
3. P. Otero, S. K. Saha, S. Moane, J. Barron, G. Clancy, P. Murray, Improved Method for Rapid Detection of Phthalates in Bottled Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *J. Chromatogr. B*, 997 (2015) 229-35.
4. X. Liu, Z. Sun, G. Chen, W. Zhang, Y. Cai, R. Kong, X. Wang, Y. Suo, J. You, Determination of Phthalate Esters in Environmental Water by Magnetic Zeolitic Imidazolate Framework-8 Solid-Phase Extraction Coupled with High-Performance Liquid Chromatography, *J. Chromatogr. A*, 1409 (2015) 46-52.
5. Y. Guo, Q. Wu, K. Kannan, Phthalate Metabolites in Urine from China, and Implications for Human Exposures, *Environ. Int.*, 37 (2011) 893-98.
6. W. Jianlong, Z. Xuan, and W. Weizhong, Biodegradation of Phthalic Acid Esters (PAEs) in Soil Bioaugmented with Acclimated Activated Sludge, *Process. Biochem.*, 39 (2004) 1837-41.
7. G. Rodríguez Fuentes G. Propiedades Físico-químicas y Aplicaciones Industriales de la Clinoptilolita Natural. Tesis en Opción al Grado de Doctor en Ciencias Físicas. Centro Nacional de Investigaciones Científicas. La Habana, Cuba. 1987.
8. G. G. Pace, A. M. Rendón, G. R. Fuentes. Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales. Caracas: Ediciones Innovación Tecnológica; 2000. pp. 95-8.
9. D. W. Breck. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use. New York: John Wiley and Sons; 1974. pp. 168-76.
10. D. W. Ming, F. A. Mumpton. Minerals in Soil Environments. Soil Science Society of America. Book Series. 2nd. edition. Wisconsin: Dixon JB; Weed SB, editors; 1989. 873-911.

11. Artículo “Sólidos porosos periódicos: perspectivas. G. Turnes, C. Otero. Localización: Anales de la Real Sociedad Española de Química, ISSN 1575-3417, Nº. 3, 2000. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=1979949>
12. A. Phan, C.J. Doonan, F.J. Uribe-Romo, C.B. Knobler, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi. Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks, *Accounts Chem. Res.*, 43 (2010) 58-67.
13. R. B. Lapierre, A. C. Rohrman, J. L. Schlenker, J. D. Wood, M. K. Rubin, W. J. Rohrbaugh, The Framework Topology of ZSM-12: A High-Silica Zeolite, *Zeolites*, 5 (1985) 346-348.
14. O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, Reticular Synthesis and the Design of New Materials, *Nature* 423 (2003) 705–714.
15. S. Kitagawa, R. Kitaura, S.I. Noro, Functional Porous Coordination Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2334–2375.
16. G. Férey, Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 191–214.
17. H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks, *Science* 341 (2013) 123044
18. S.M. Luzan, H. Jung, H. Chun, A.V. Talyzin. Hydrogen Storage in Co-and Zn-based Metal-Organic Frameworks at Ambient Temperature, *Int. J. Hydrog. Energy*, 34 (2009) 9754-9759.
19. A.R. Millward, O.M. Yaghi, Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room temperature, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 17998–17999.
20. J.R. Li, J. Sculley, H.C. Zhou, Metal–Organic Frameworks for Separations, *Chem. Rev.* 112 (2011) 869–932.
21. A. Corma, H. Garcia, F.X. Llabres i Xamena, Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.* 110 (2010) 4606–4655.
22. S. R. Venna, M. A. Carreon, Highly Permeable Zeolite Imidazolate Framework-8 Membranes for CO₂/CH₄ separation, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2009) 76–78.

23. T. H. Bae, J. S. Lee, W. Qiu, W. J. Koros, C. W. Jones, S. Nair, A High-Performance Gas-Separation Membrane Containing Submicrometer-sized Metal–Organic Framework Crystals, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 9863–9866.
24. T. Rodenas, I. Luz, G. Prieto, B. Seoane, H. Miro, A. Corma, F. Kapteijn, F.X.L. Xamena, J. Gascon, *Nat. Mater.* 14 (2015) 48–55.
25. N. C. Su, D. T. Sun, C. M. Beavers, D. K. Britt, W. L. Queen, J. J. Urban, Enhanced Permeation Arising from Dual Transport Pathways in Hybrid Polymer–MOF Membranes, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 922–931.
26. M. S. Denny, S. M. Cohen, In Situ Modification of Metal–Organic Frameworks in Mixed-Matrix Membranes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 9029–9032.
27. J. Macanás de Benito, Desarrollo de Nuevas Membranas Compuestas para la Separación de Iones Metálicos y Aplicaciones Electroquímicas, Memoria Doctorado en Ciencias Químicas; pag. 5. Universidad Autónoma de Barcelona, Bellaterra, 6 de Junio del 2006.
28. Y. Yue, Z. Qiao, X. Li, A. J. Binder, E. Formo, Z. Pan, C. Tian, Z. Bi, S. Dai, Nanostructured Zeolitic Imidazolate Frameworks Derived from Nanosized Zinc Oxide Precursors, *Cryst. Growth Des.*, 13 (2013) 1002-1005.
29. <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/es051380x>
30. A. Broido, A simple, Sensitive Graphical Method of Treating Thermogravimetric Analysis Data. *J. Polym. Sci. Part A-2*, 7 (1969) 1761-1773.
31. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*. Harlow: Prentice Hall, 2008. 146-147.
32. R.W. James, *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*. 1962 G. Bell and Sons.
33. E. Forgács, T. Cserháti, in *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (Second Edition), 2003 Chromatography | Principles.

6. Annexos

Totes les dissolucions han estat preparades amb aigua milli-Q. A l'annex A troba'm tota la informació pertinent a marca i puresa dels reactius emprats per la realització d'aquest treball.

ANEX A. Informació sobre els materials emprats:

Reactiu	Marca	Puresa (%)
DMP	Sigma Aldrich	99.7%
Acetonitril	DEQ	99.9%
Metanol	Sigma Aldrich	99.9%
Àcid clorhídric	Karal	36.5%
Acetona	Scharlau	99.8 %
Etilamina	Sigma Aldrich	99%
Nanopartícules d'òxid de zinc	Sigma Aldrich	40%
Fluorur de polivinilidè	Sigma Aldrich	
2-metilimidazol	Acros Organics	99%

Taula 1. Informació sobre els materials emprats

ANEX B. Informació sobre els equips:

Instrument	Marca	Especificacions
HPLC	BFRL	SY8100
Bureta multiinjecció	CRISON	Multi-Burette 4S
Mòdul de selecció	CRISON	Multi-Burette 4S
Detector	Ocean Optics	USB 2000
Columna	Agela Technologies	RP C18 (250 x 4.6 mm, 5 µm)
Membranes de niló	GVS Life Sciences	25 mm, 0,45 mm
Difractòmetre de raigs x	Siemens	D5000
Microscopi electrònic de rastreig	Hitachi	S-3400N
Equip de fisorció de nitrògen	Micrometrics	Tristar II
TGA	TA instruments	SDT 2960
Centrifugadora	Hettich Zentrifugen	Rotofix 32 A

Taula 2. Informació sobre equips

ANEX C. Tècniques experimentals

I.1. Adsorció física de gasos

L'adsorció física de gasos és una tècnica d'anàlisi de propietats texturals (superfície específica, volum i mida de porus) basada en la interacció que té lloc entre un gas (adsorbat) i el sòlid que es vol caracteritzar (adsorbent).

El resultat d'aquest anàlisi és l'isoterma d'adsorció-desorció, que consisteix en una sèrie de dades que relacionen el volum de gas retingut per la superfície del sòlid a caracteritzar en funció de les condicions de pressió.

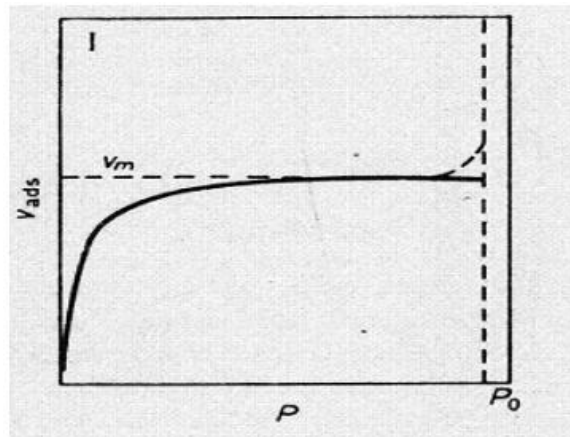


Figura 13. Forma general isoterma adsorció-desorció

L' interpretació d'aquestes isotermes mitjançant diferents models matemàtics permet obtenir valors per a les propietats texturals. Les propietats que caracteritzen texturalment a un sòlid són diverses, encara que les més utilitzades solen ser:

- Superfície específica. Fa referència al desenvolupament superficial del sòlid per unitat de massa i normalment s'expressa com m^2/g . La mesura d'aquesta propietat es porta a terme en el rang intermedi de pressions, emprant models matemàtics com Langmuir o B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller), sent aquest últim el model més emprat.
- Volum total de porus. Es refereix al volum ocupat per l'adsorbat, dins de l'adsorbent, a una pressió determinada (habitualment propera a $p / p_0 = 1$). Es tracta d'una mesura directa, sense ús d'un model matemàtic, i expressa el volum que ocupen els porus. Habitualment s'expressa com cm^3/g .
- Distribució de mides de porus. Consisteix en expressar el volum de porus enfront de la mida del porus al qual es subscriu. No és una mesura directa, sinó la conseqüència d'aplicar models matemàtics més o menys complexos.

Segons les seves característiques l'adsorció pot ser de dos tipus. Adsorció física (fisisorció) o adsorció química (quimisorció).

Existeixen cinc tipus d'isotermes:

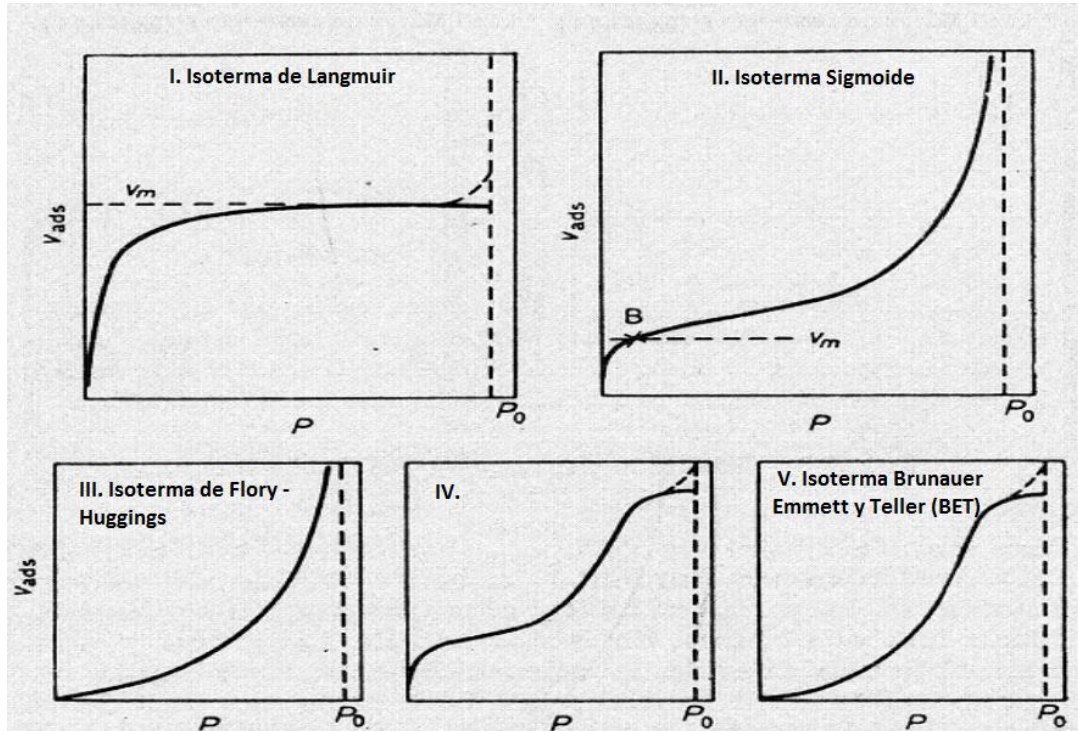


Figura 14. Tipus d'isotermes

I.II. Anàlisi termogravimètric, TGA³⁰

La tècnica es sustenta en l'enregistrament de les variacions de massa d'una mostra quan és sotmesa a un programa de temperatura en una atmosfera controlada. Aquesta variació de massa pot ser positiva o negativa, responen així a un augment o a una pèrdua de massa, respectivament.

Les condicions de treball emprades responen a una corrent d'aire que ens proporciona una atmosfera oxidant i una rampa de temperatura. Típicament, una rampa de temperatura per aquest tipus d'experiments es sol fer arribar fins als 600 °C augmentant 10 °C/min.

Presenta diverses aplicacions, però en el nostre cas l'hem emprat per avaluar l'estabilitat tèrmica dels composts sintetitzats i per a quantificar-ne el contingut d'òxid de zinc.

I.III. Difracció de Raigs X

La unitat de mesura en la regió dels raigs X és l'Angstrom (Å), que equival a 10^{-10} m. Els Raigs X són radiació electromagnètica de la mateixa naturalesa que la llum però de longitud d'ona molt més curta situada dins intervals de 0.5-2.5 Å mentre que la longitud d'ona de la llum visible està en l'ordre de 6000 Å.

La difracció de raigs X,³¹ es produeix en fer interaccionar un feix de raigs X d'una determinada longitud d'ona amb una substància cristal·lina en forma de pols.

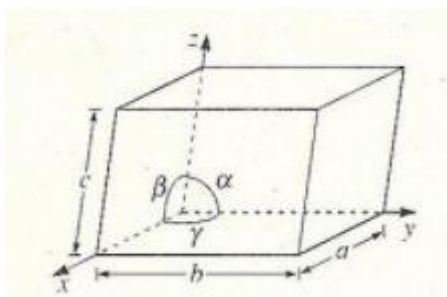


Figura 14. Paràmetres de xarxa d'una cel·la unitat

Aquesta tècnica es regeix per la Llei de Bragg,³² que prediu els angles en què els raigs X són difractats per un material amb estructura atòmica periòdica. És a dir, permet estudiar les direccions en les quals la difracció de raigs X sobre la superfície d'un cristall produeix interferències constructives. Identificant així els espais interplanars juntament amb els índexs de Miller, i els paràmetres de xarxa: dimensió de la cel·la unitat (a,b,c) i angles que la formen (α, β, γ).

$$n \lambda = 2 d_{h,k,l} \sin \vartheta$$

On: "n" és un nombre enter; "λ" és la longitud d'ona de la radiació incident; "d" és l'espaiat interplanar; "θ" és l'angle d'incidència i "hkl" són els índex de Miller de la línia de difracció considerada.

Finalment, al comparar els resultats obtinguts amb taules bibliogràfiques podrem identificar l'estructura que hem obtingut amb alguna ja registrada.

I.IV. Cromatografia líquida d'alt rendiment (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)³³

Es tracta d'una tècnica útil per a la separació de molècules orgàniques que presenten una volatilitat molt baixa i no poden separar-se mitjançant cromatografia de gasos.

La tècnica consisteix en l'ús d'una fase mòbil líquida per separar els components de la mostra. Aquests es dissolen en un dissolvent i a continuació es fan passar per la columna amb un flux constant de pressió proporcionat per una bomba. D'aquesta manera, els components travessen la fase estacionària a diferents velocitats segon l'afinitat que tinguin per aquesta i es van separant, arribant així a un detector que genera un senyal que respon al temps de retenció, el qual pot dependre de la concentració i del tipus d'analit.

Aquest senyal generat en funció del temps rep el nom de cromatograma i ens permet identificar els components presents a la mostra.

Aleshores, el líquid on es dissol la nostra mostra serà la fase mòbil i el material contingut a la columna serà la fase estacionaria.

I.V. Microscòpia electrònica de rastreig ("Scanning Electron Microscopy, SEM)

A partir d'aquesta tècnica podem obtenir informació tant estructural com de caracterització de defectes. El microscopi emprat es troba també als serveis científicotècnics de la UIB, del model HITACHI S-3400N. Mitjançant aquesta tècnica podem observar la morfologia, i la mida dels cristalls i les membranes preparades. El microscopi SEM ens proporciona imatges amb una gran profunditat de camp, ja que pot enfocar simultàniament zones a diferents altures de la mostra. La microscòpia SEM permet obtenir imatges topogràfiques a partir de la detecció de la radiació resultant de la interacció d'un feix d'electrons d' alt potencial d'acceleració amb la mostra. La radiació resultant d'aquesta interacció es deu a electrons secundaris, i electrons retrodifosos, entre d'altres. Els electrons secundaris i electrodifosos proporcionen la informació necessària per obtenir les imatges.

La columna del microscopi és on s'accelera la mostra mitjançant una diferència de potencial que pot anar des de 50 fins a 30 000 volts:

- Els electrons accelerats per un petit voltatge es van utilitzar per a mostres molt sensibles, com podrien ser les mostres biològiques sense preparació addicional o mostres molt aïllants.
- Els volts elevats s'utilitzen per a mostres metàl·liques, ja que aquests en general no sofreixen danys com les biològiques i d'aquesta manera s'aprofita la menor longitud d'ona per tenir una millor resolució.

Els electrons accelerats surten del canó, i es focalitzen a través de les lents condensadora i objectiva, la funció és reduir la imatge.