

**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**

**Dpto. de Termodinámica y Física Aplicada**



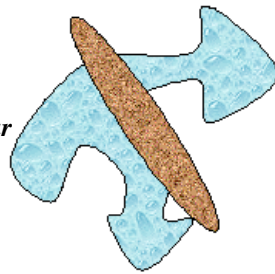
**CARACTERIZACIÓN  
ESTRUCTURAL Y SUPERFICIAL  
DE MEMBRANAS  
MICROPOROSAS**

**TESIS DOCTORAL**

**LAURA PALACIO MARTÍNEZ**

**1998**

*Haz lo necesario para lograr  
tu más ardiente deseo, y  
acabarás lográndolo.*  
**L. van BEETHOVEN**



*Porque al final, y al principio  
de todo, estaba y ha estado  
siempre mi más profundo afecto  
por las cosas.*  
**M. CURIE**

*Amar lo que uno hace, y sentir  
que es importante. ¿Acaso hay  
algo que colme más de  
regocijo?*  
**K. GRAHAM**

## *Agradecimientos*

Quizás sea este el capítulo más difícil de escribir de todo este trabajo, por lo denso de su contenido en valores y sentimientos. En él quiero expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que, de una manera u otra, me han apoyado y ayudado en la realización de este trabajo.

Deseo dar las gracias, en la persona de Carlos Casanova Director del Departamento de Termodinámica y Física Aplicada, a todos los miembros que lo conforman, quienes en todo momento me han animado, haciéndome disfrutar de este trabajo. A mis “compañeros” Vicente, Patxi y Felipe que han sabido hacerme reír (y también gritar) mostrándome el mejor lado de esta tesis. A todas las personas que han pasado por estos laboratorios y que en todo momento me han mostrado lo mejor de ellas mismas: Mónica, Blanca, Noelia, Javier, Raúl, Jose o David.

Y dentro de esta “familia”, quiero agradecer a los directores de este trabajo, Dres. Pedro Prádanos y José Ignacio Calvo, que con gran paciencia y dedicación han estado pendientes de esta tesis. A Pedro me gustaría expresarle mi más sincero agradecimiento, ya no sólo por todas las horas que ha puesto sin importar el momento, sino también por todos los consejos dentro y fuera del laboratorio, cercanos, como él es. De igual forma al Dr. Antonio Hernández, cuyas orientaciones y sugerencias han sido siempre útiles, al mismo tiempo que su colaboración en la redacción de las publicaciones que han salido estos años que he estado en el Grupo. A todos ellos, gracias por los buenos ratos que hemos disfrutado en la Universidad y fuera de ella.

Así mismo deseo hacer extensiva mi gratitud a los miembros del Laboratorio de Tecnología de Membranas y Química Tecnología de Polímeros de la Universidad de Tecnología de Lappeenranta en la persona de su directora Marianne Nyström, quienes han puesto a mi disposición sus instrumentos, resultados y su cariño durante mi estancia en Finlandia. A Pasi Väisänen por su colaboración.

Tampoco me quiero olvidar de los miembros del Instituto de Química del GKSS (Teltow) en la persona de Helmut Kamusewitz, con quienes estamos empezando una colaboración, y quienes han tenido ya su aportación en este trabajo. A Antje Wenzel y Manuela Keller, dos estupendas investigadoras.

También quiero agradecer a los miembros del Departamento de Física Aplicada I, que me han facilitado la edición de alguna de las imágenes poniendo todo de su parte. A Alfredo, con quien he compartido momentos estupendos.

No quiero terminar sin reconocer el apoyo constante de todos mis amigos y compañeros, que han estado siempre ahí. A Susana quien siempre ha tenido palabras

de aliento. A Javier, Tato, Isabel, Quico, Santi y al resto de gente del Centro quienes, en sus limitaciones, me han enseñado el verdadero valor de las cosas. A Bea, Alfonso, Elvira y Yoly quienes me han “quitado” unos minutos para darme horas llenas de lo mejor de ellos mismos.

A mi familia, a mis padres y a Eva, que han sabido estar siempre donde más les necesitaba, dándome su amor hasta en los peores ratos.

A mi otra familia quienes me han conocido en los comienzos de este trabajo y que de momento no se han cansado de mí. A Toño porque, además de otras cosas que me ha dado, ya conoce el “perfil” de algunas membranas. Y en ellos lo más importante, Javi, compañero y amigo según el momento, pero siempre novio, manteniéndose cerca aun en las distancias para dárme todo: GRACIAS.

A todos los que me han acompañado en este camino, mi más sincero agradecimiento.

## *Índice*

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN	1
A. Membranas	3
A1. Naturaleza de las membranas	4
A2. Estructura de la membrana	8
A3. Mecanismo de transporte	14
A4. Aplicaciones de las membranas	15
B. Procesos de membrana	19
B1. Procesos de separación con un gradiente de presión	19
B2. Procesos de separación con un gradiente de potencial químico o electroquímico	20
B3. Procesos de separación debido a un campo eléctrico aplicado	20
B4. Procesos de separación debido a un gradiente de temperatura	21
C. Estructura y objetivos de este trabajo	22
Referencias	23
 Capítulo 2: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS	 27
A. Introducción	29
B. Técnicas microscópicas	35
B1. Microscopía electrónica	36
B2. Microscopía de sonda: STM y AFM	37
B3. Análisis computerizado de las imágenes microscópicas	45
C. Métodos de penetración de líquidos	47
C1. Desplazamiento de líquido	49
C2. Porosimetría de mercurio	56

D. Técnicas basadas en la adsorción y desorción de gases	60
D1. Porometría de adsorción-desorción de gases	62
D2. Permoporometría	71
E. Técnicas basadas en la solidificación capilar: termoporometría	73
F. Técnicas basadas en un desarrollo funcional: test de retención de solutos	76
F1. Modelo de película (Film model)	78
F2. Distribución de tamaño de poro	80
G. Técnicas espectroscópicas	82
H. Caracterización eléctrica	90
H1. Microscopía de fuerza eléctrica (EFM)	90
H2. Procesos electrocinéticos	92
H3. Cargas propias y cargas adsorbidas en la interfase	99
I. Técnicas de medida de ángulos de contacto	104
J. Técnicas de medida de porosidades	112
K. Complementariedad y relevancia de los métodos analizados	118
Símbolos	122
Referencias	129
Capítulo 3: DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES	145
A. Adsorción y desorción de gases	145
A1. Distribución de tamaños de poro	145
A2. Porosidades	149
B. Imágenes topográficas	150
B1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	150
B2. Microscopía electrónica de barrido de efecto de campo	151
B3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	152
C. Porosímetro de mercurio	157

D. Porómetro de aire	159
E. Otros métodos de medida de porosidades	162
E1. Método picnométrico	162
E2. Método de densidades aparentes	163
F. Medida de ángulos de contacto	163
F1. Materiales	163
F2. Dispositivo experimental	165
G. Transformada de Fourier en espectroscopía de infrarrojo	167
H. Potencial de flujo	169
I. Tratamiento de datos	169
I1. Análisis de imagen	169
I2. Ajuste y tratamiento de datos	170
Referencias	172
Capítulo 4: MEMBRANAS DE MICROFILTRACIÓN	173
A. Membranas Anopore™	176
A1. Descripción de las membranas	176
A2. Caracterización estructural	180
A3. Porosidades	189
A4. Distribución de tamaño de poro	191
B. Membranas Cyclopore™	208
B1. Descripción de las membranas	208
B2. Caracterización estructural (AFM)	211
B3. Porosidades	216
B4. Distribución de tamaño de poro	217
C. Membranas Gelman™	233
C1. Descripción de las membranas	233
C2. Caracterización estructural (AFM)	234
C3. Porosidades	238
C4. Distribución de tamaño de poro	239
Referencias	247
Capítulo 5: MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN	251

A. Membranas de poliamida aromática	253
A1. Descripción de las membranas	253
A2. Análisis de la composición de la membrana	254
A3. Caracterización de la estructura superficial: imágenes topográficas (AFM)	255
A4. Porosidades	257
A5. Distribución de tamaños de poro	258
A6. Caracterización eléctrica	271
A7. Estudio de la hidrofobicidad e hidrofiliicidad	272
B. Membranas de polisulfona	282
B1. Descripción de las membranas	282
B2. Análisis de la composición de la membrana	284
B3. Caracterización de la estructura superficial: AFM y SEM	286
B4. Porosidades	292
B5. Distribución de tamaños de poro	293
B6. Caracterización eléctrica	308
B7. Estudio de la hidrofobicidad e hidrofiliicidad	309
C. Membranas cerámicas tubulares	318
C1. Descripción de las membranas	318
C2. Caracterización de la estructura superficial: imágenes topográficas (AFM)	319
C3. Porosidades	320
C4. Distribución de tamaños de poro	322
Referencias	327
Capítulo 6: CONCLUSIONES	331



# *Capítulo 1: INTRODUCCIÓN*

## A. Membranas

- A1. Naturaleza de las membranas
- A2. Estructura de la membrana
- A3. Mecanismo de transporte
- A4. Aplicaciones de las membranas

## B. Procesos de membrana

- B1. Procesos de separación con un gradiente de presión
- B2. Procesos de separación con un gradiente de potencial químico o electroquímico
- B3. Procesos de separación debido a un campo eléctrico aplicado
- B4. Procesos de separación debido a un gradiente de temperatura

## C. Estructura y objetivos de este trabajo

## Referencias

## Capítulo 1: INTRODUCCIÓN

### A. MEMBRANAS

Aunque muchas veces no nos damos cuenta, las membranas están presentes en la mayor parte de las actividades que se realizan a lo largo de la vida; ya no sólo dentro de nuestro cuerpo, sino también en otro tipo de aplicaciones a nivel industrial y que se extienden a diferentes campos: químico, farmacéutico, biológico, alimenticio, medio ambiente, etc.

Sin embargo, a pesar del auge y la importancia de las membranas, aún hoy sigue sin estar del todo claro lo que se entiende por *membrana*. Esto deriva de la gran variedad morfológica, estructural y de composición que presentan los distintos materiales agrupados bajo este término tan genérico.

Una definición bastante acorde con el tipo de membrana, tal y como aquí se considera, podría ser: “*Cualquier región que actúa como una barrera entre dos fluidos, restringiendo o favoreciendo el movimiento de uno o más componentes, de uno o ambos fluidos a través de ella*”<sup>1</sup> (1-3).

Esta definición, un tanto ambigua pero necesaria, permite hacer una amplia clasificación de las membranas según el criterio que se escoja. Con el fin de esclarecer al máximo los parámetros que van a afectar a nuestras membranas y procurando no perder una visión general del tema, se intentará realizar una revisión amplia, centrada principalmente en los parámetros de máximo interés para este trabajo. Una clasificación posible toma como punto de partida cuatro enfoques distintos: su naturaleza, su estructura, su mecanismo de transferencia de materia y sus posibilidades de aplicación (ver tabla 1.1).

---

<sup>1</sup> Se han dado muchas y muy variadas definiciones de membranas que se pueden encontrar recogidas en distintas publicaciones (4,5)

NATURALEZA	Biológicas		
	Sintéticas	Inorgánicas	Metálicas De vidrio Cerámicas
		Orgánicas	Porosas Densas
		Mixtas	
ESTRUCTURA	Estructura Microscópica	Porosidad	Densas Porosas (homo y heteroporosas)
		Configuración	Simétricas Asimétricas
		Líquidas	Soportadas No soportadas
	Est.Macroscópica	Laminares Tubulares Fibras huecas	
TRANSPORTE	Porosas	Flujo fase gaseosa	Tipo Knudsen De flujo viscoso
		Flujo fase líquida	
		Difusión	
	Densas		
	De cambio iónico	Catiónico Aniónico	

**Tabla 1. 1** Clasificación de las membranas.

### A.1 NATURALEZA DE LAS MEMBRANAS

En base a su origen, las membranas se pueden clasificar en *biológicas* y *sintéticas* (todas las membranas con las que vamos a trabajar aquí pertenecen a este último grupo).

**a) Membranas biológicas:** (6,7) Las membranas biológicas son aquellas que forman parte de los seres vivos. Dentro de éstos podemos encontrarlas a muchos niveles: a nivel celular, como barreras de intercambio o aislamiento de la célula con el exterior, o a nivel pluricelular, delimitando órganos funcionales o como recubrimiento que permite la interacción con el exterior. A excepción de las membranas celulares, las membranas biológicas son láminas finas de tejido que cubren los órganos del cuerpo de los seres vivos. De los cientos de membranas biológicas con esta función, una de las más familiares son las membranas mucosas que recubren los canales y cavidades del cuerpo (p.e. el canal alimentario y sus ramas, el aparato respiratorio, etc.). El comportamiento y funciones son muy variadas, como consecuencia de la variedad de órganos y niveles en los que están presentes.

**b) Membranas sintéticas: (8)** En la actualidad, existe una gran variedad de membranas sintéticas que han ido evolucionando en función de los materiales y las técnicas utilizados en su fabricación, con el fin de ir mejorando su comportamiento para una determinada operación de separación. Aunque nosotros ya hemos hecho una clasificación previa de las membranas, hay muchas ocasiones en las que las membranas sintéticas a su vez se clasifican en varias categorías, de acuerdo a su composición (material usado para hacerla), función, estructura y forma:

Composición: inorgánica, orgánica o polimérica y mixta.

Función: separación de gases, destilación de agua, diálisis, ultrafiltración, microfiltración, electrodiálisis, etc.

Estructura (referido a la microestructura en su corte transversal): homogénea, asimétrica o compuesta.

Forma: laminar, fibra hueca, tubular o un revestimiento.

Centrémonos aquí en la clasificación en cuanto a la composición, distinguiendo tres grupos: inorgánicas, orgánicas o poliméricas y membranas mixtas.

#### i) MEMBRANAS INORGÁNICAS (9):

Se caracterizan por poseer una gran estabilidad química, mecánica y térmica, sensiblemente mayor que las poliméricas.

Se pueden distinguir tres tipos diferentes de membranas inorgánicas: membranas metálicas, de vidrio y cerámicas.

Las membranas metálicas (10) se obtienen principalmente por sinterizado de polvos metálicos de wolframio, molibdeno, níquel, hierro, aluminio, platino, cobre, plata, oro, etc. Su principal aplicación es la purificación o la separación de gases con alta difusividad, principalmente hidrógeno. No obstante también se fabrican membranas track-etched de microfiltración bombardeando (por una cara o por las dos), láminas de aluminio o silicio (11); si lo que se quieren son membranas de ultrafiltración, lo que se hace es recubrir las paredes de los poros con óxido de aluminio. Estas membranas se producen tanto en láminas planas como en módulos en espiral. Se han comercializado también membranas tubulares de acero inoxidable con tamaños de poro entre 0.001 y 1  $\mu\text{m}$ .

Las membranas de vidrio se preparan a partir de óxidos de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), y en función de los aditivos añadidos en su preparación (boro, fósforo, sodio, etc.), las propiedades pueden ser distintas (12). Aunque la estructura de sílica no es muy resistente químicamente, se puede mejorar parcialmente con un tratamiento superficial de la estructura interna de los poros haciendo a la superficie más hidrofóbica (13). Estas membranas de vidrio se pueden obtener por dos métodos: por prensado, donde las partículas o polvo de vidrio son sinterizadas por efecto de presión mecánica, o bien por separación térmica de una fase vítrea homogénea en otras dos fases y posterior tratamiento de cada una de ellas. Es en este segundo método donde se obtienen las membranas menos resistentes químicamente (14). La ventaja de las membranas de vidrio es que se pueden formar fácilmente los capilares (fibras huecas), pudiéndose modificar igual que se hace con las fibras huecas porosas. En ellas se han medido

permeabilidades de gases de bajo peso molecular ( $H_2$ , Ne,  $O_2$ , Ar, etc.) en función de la temperatura.

Por último, las membranas cerámicas son las más desarrolladas, ya que poseen un campo de aplicación mucho más amplio. Se fabrican por combinación de un metal (normalmente aluminio, titanio o zirconio) con un no-metal, formando óxidos, nitruros o carburos. De todas ellas las más utilizadas son las de óxidos metálicos, principalmente óxidos de aluminio ( $\alpha$ - ó  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ) y las de óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ). Los métodos de fabricación de estas membranas cerámicas son muy diversos: sinterizado, procesos de deshidratación de geles, anodizado sobre una capa de metal (15), etc.

Las principales características de las membranas inorgánicas son su alta estabilidad térmica, mecánica y química. Concretamente, las membranas cerámicas son capaces de soportar temperaturas de hasta  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , límite muy por encima del de las membranas orgánicas, las cuales, como mucho, pueden llegar a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta resistencia térmica aumenta las posibilidades de trabajo con estas membranas; así, p.e., en el caso de filtración de líquidos, el aumentar la temperatura nos permite aumentar la solubilidad de la alimentación pudiendo trabajar a mayores concentraciones y viscosidades. Incluso desde el punto de vista de duración de las membranas, el lavado a altas temperaturas es mucho más eficaz, pudiéndose esterilizar con el paso de vapor de agua.

Las membranas metálicas o de vidrio, pueden soportar temperaturas superiores a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , propiedad fundamental en su principal aplicación: la separación de gases o la catálisis de reacciones gaseosas a altas temperaturas.

Si analizamos la estabilidad mecánica de estas membranas encontramos tanto ventajas como desventajas; aunque poseen un módulo de tensión muy alto, sin embargo, son materiales frágiles de ahí que puedan soportar altas presiones, pero se rompen fácilmente por golpes o vibraciones.

De todas las características de las membranas inorgánicas, la más importante es la estabilidad química, sobre todo en el caso de las membranas cerámicas, que son estables frente a variaciones del pH, siendo capaces de soportar casi todos los disolventes orgánicos. Además, en el campo de la ultrafiltración, las membranas cerámicas suelen presentar una baja afinidad química a un amplio número de moléculas orgánicas (proteínas, grasas, azúcares, etc.). Esto hace que la adsorción química sea baja, reduciendo el riesgo de ensuciamiento. Si esto lo unimos a la facilidad de limpieza hace que el tiempo de vida de estas membranas sea mayor que el de otras de tipo polimérico.

#### ii) MEMBRANAS ORGÁNICAS O POLIMÉRICAS:

Constituyen el campo más amplio y desarrollado de las membranas, tanto desde el punto de vista de volumen de fabricación como desde el campo de posibles aplicaciones. Las propiedades de una membrana polimérica van a depender fundamentalmente de dos factores, que a su vez van a influir en su comportamiento: la naturaleza física y química del polímero, la cual determinará su interacción con las componentes a separar, y el método de preparación de la membrana, que determinará su estructura.

Típicamente se dividen en dos tipos de membranas de acuerdo con su estructura: porosas y densas. Según se trate de un tipo o de otro, en la fabricación se va a dar más importancia a unas propiedades del polímero que a otras (**8, 16**).

Los polímeros son sustancias formadas por una repetición ordenada de monómeros orgánicos que dan lugar a sustancias de alto peso molecular con estructuras más o menos complejas. Las propiedades más características de éstos son la estereoisomería, la flexibilidad de la cadena, el peso molecular medio, las interacciones entre cadenas, el estado térmico del polímero (vidrio o goma), la cristalinidad, su estabilidad térmica y química, sus propiedades mecánicas, etc.

En el caso de membranas porosas, su selectividad está determinada principalmente por el tamaño y la dispersión de tamaños de los poros, la cual está determinada casi exclusivamente por el método de fabricación de la membrana. Sin embargo, la naturaleza del polímero en estas membranas microporosas sólo afectará a propiedades como la adsorción física o química y a la estabilidad (química, mecánica y térmica).

Las propiedades de transferencia de masa, para las membranas no porosas están fuertemente influenciadas por algunas de las propiedades intrínsecas del polímero, como el grado de cristalinidad, la estructura, el estado vítreo o de goma, etc. La elección de un polímero para una aplicación determinada depende de forma significativa de la aplicación para la cual esté destinada la membrana. Esto se debe a que las propiedades de transporte en las membranas densas (solubilidad y difusividad) dependen del material de la membrana y de la naturaleza del permeado, y sobre todo de la interacción entre ellos.

Las membranas poliméricas pueden estar fabricadas a partir de uno o varios polímeros; en función de esto las podemos dividir en membranas homogéneas y compuestas. Las primeras están fabricadas a partir de un único polímero, mientras que las segundas surgen de la superposición de capas de distintos materiales.

Estas membranas compuestas, generalmente están formadas por dos capas con distinta porosidad, denominadas capa porosa y capa fina. La capa porosa tiene como finalidad dar consistencia mecánica a la membrana, afectando lo menos posible a sus propiedades de permeabilidad y retención. Para ello, su permeabilidad debe ser muy alta y el tamaño de sus poros muy superior al de la capa fina (**17**).

La capa fina es la que determina las propiedades de selectividad y permeabilidad de una membrana compuesta. Esta capa está soportada sobre la capa porosa, permitiendo así reducir mucho su espesor con lo que aumenta la permeabilidad de la membrana, al ser ésta inversamente proporcional al espesor de la misma.

La aplicación de esta técnica en la fabricación de membranas es válida, tanto para las membranas porosas como para las densas. Además, es posible de aumentar el número de capas de la membrana con el fin de aumentar su selectividad.

### iii) MEMBRANAS MIXTAS:

Con este nombre vamos a designar a aquellas membranas compuestas en las que una de las dos capas está formada por un polímero mientras que la otra es un material inorgánico, generalmente cerámico. La razón de emplear éste último son sus características de resistencia térmica, mecánica y química. Por otra parte, al tener los materiales cerámicos porosidades elevadas y pocos problemas de adsorción y ensuciamiento, contribuirán poco al valor total de la resistencia de la membrana. La capa fina será un material polimérico, que se elegirá en función de la aplicación que se quiera dar a la membrana.

En la tabla 1.2 se recogen, de forma más resumida, las principales características de las membranas sintéticas.

## A.2 ESTRUCTURA DE LA MEMBRANA

La estructura de la membrana es uno de los factores fundamentales que más va a influir en el comportamiento de la misma. Esta estructura difiere mucho de un tipo de membranas a otro.

Al hablar de la estructura de la membranas hay que aclarar a que nivel estamos trabajando, macroscópico o microscópico, ya que dentro de cada uno de ellos podemos distinguir hechos diferentes. A nivel macroscópico se observan propiedades como el espesor, la estructura porosa y la posible asimetría de la membrana, factores que influyen en la velocidad de transporte así como en la selectividad. A nivel microscópico son más relevantes otras propiedades: la naturaleza cristalina o amorfa, la naturaleza química, la existencia de cargas eléctricas, dipolos, etc. También a este nivel es esencial el conocimiento del tamaño de poro, de la distribución en tamaños o del tipo de huecos que hay.

Pero el primer elemento determinante de la estructura de las membranas es el proceso empleado en su fabricación. Teniendo en cuenta este hecho, veamos primero una breve descripción de los procesos comúnmente utilizados.

### **Métodos generales de obtención de membranas**

Los procedimientos de obtención de membranas se han clasificado en cinco grandes grupos, atendiendo a la naturaleza del proceso físico-químico principal que interviene en cada caso. A su vez, alguno de estos procedimientos generales se lleva a cabo según distintas variantes, como se recoge en la tabla 1.3.

Tipo de membrana	Material <sup>2</sup>	Estructura	Proceso de preparación	Aplicaciones
Cerámicas y de metal	Arcilla, sílica, óxido de Al, grafito, plata, tungsteno	Microporosas con $d_p$ entre 0.05 y 20 $\mu\text{m}$	Deposición y sinterizado de polvos cerámicos o metálicos	Filtración a temperaturas elevadas, separación de gases
Vidrio	Vidrio	Microporosas con $d_p$ entre 10 y 100 $\mu\text{m}$	Tratamiento de fases ácidas en mezclas bicomponentes	Filtración de mezclas moleculares
Poliméricas sinterizadas	PTFE, PET, PP	Microporosas con $d_p$ entre 0.1 y 20 $\mu\text{m}$	Deposición y sinterizado de polímeros en polvo	Filtración de suspensiones, filtración de aire
Poliméricas extendidas (Stretched)	PTEF, PET	Microporosas con $d_p$ entre 0.1 y 5 $\mu\text{m}$	Extensión de una película polimérica parcialmente cristalina	Filtración de aire, filtración de disolventes orgánicos
Track-etched	PC, poliéster, mica, metálicas	Microporosas con $d_p$ entre 0.02 y 20 $\mu\text{m}$	Irradiación de una película polimérica y tratamiento con ácido	Filtración de suspensiones, filtración estéril de disoluciones biológicas
Microporosas simétricas de inversión de fases	Ésteres de celulosa	Microporosas con $d_p$ entre 0.1 y 10 $\mu\text{m}$	Deposición (casting) de una disolución polimérica y precipitación del polímero con una sustancia no disolvente	Filtración estéril, purificación de agua, diálisis
Asimétricas	Éster de celulosa, poliamida, polisulfona	Homogénea o microporosa, capa fina con una subestructura microporosa	Deposición (casting) de una disolución polimérica y precipitación del polímero con una sustancia no disolvente	Ultrafiltración y ósmosis inversa, separación de disoluciones moleculares
Compuestas	Ésteres de celulosa, poliamida, polisulfona	Película polimérica homogénea en una subestructura microporosa	Deposición de una película fina polimérica en una subestructura microporosa	Ósmosis inversa, separación de disoluciones moleculares
Homogénea	Goma de silicona	Película polimérica homogénea	Extrusión de una película polimérica homogénea	Separación de gases
Intercambio iónico	Polivinilclorato polisulfona, PET	Película polimérica homogénea o microporosa con iones fijados, cargados positiva o negativamente	Por inmersión de polvo de intercambio iónico en un polímero, o sulfonación y aminación de una película polimérica homogénea	Electrodialisis, desalinización

**Tabla 1. 2** Membranas sintéticas: estructura, preparación y aplicaciones

<sup>2</sup> En algún caso se usará su forma abreviada: PTFE (politetrafluoroetileno), PET (polietileno), PP (polipropileno), PC (policarbonato).



Inversión de fases	{	Precipitación por inmersión
		Precipitación térmica
Deposición y recubrimiento	{	Evaporación controlada
		Polimerización a partir de plasma
		Polimerización interfacial
		Recubrimiento por inmersión
Re velado de trazas nucleares	{	Formación dinámica
Sinterización		
Deformación mecánica		

**Tabla 1. 3** Métodos generales de obtención de membranas.

- Inversión de fases: Usado para la fabricación de membranas poliméricas. En este proceso entran en juego tres componentes: el polímero, el disolvente y un coagulante (18, 19). El proceso consta de 3 pasos consecutivos:

1. El polímero se disuelve en un disolvente apropiado hasta formar una disolución que contiene entre el 10 al 30 % en peso de polímero.
2. Esta mezcla se extiende formando una película de un espesor entre 100 y 500  $\mu\text{m}$ , o bien se moldea dándole la forma adecuada (hilos, hojas planas, etc.).
3. Por último se somete la membrana a un proceso de temple y endurecimiento para hacerla manejable y dotarla de muchas de las características que se quieren. A lo largo de este proceso, el disolvente se va evaporando y el polímero y el coagulante se van separando y coagulando.

La *precipitación por inmersión* consiste en introducir la disolución polimérica en otra disolución (generalmente agua) para provocar la inversión de fase (20), mientras que la *evaporación controlada* es un proceso por vía seca (21), en el que la precipitación del polímero se consigue por evaporación lenta del disolvente. Por último, la *precipitación térmica* es un proceso similar al anterior con la diferencia que aquí, la evaporación es rápida debido a un cambio brusco de temperatura. En cualquiera de los tres casos, las membranas que se obtienen son asimétricas.

- Deposición y recubrimiento: En estos métodos se recurre a la fijación de una película delgada de material con propiedades selectivas sobre una base porosa que sirve de soporte, dando lugar a una membrana compuesta de tipo asimétrico (22, 23). El soporte puede ser en unos casos integrante de la propia membrana (soporte poroso) o un simple molde para su fabricación.

Estos métodos presentan cierta analogía con el de inversión de fases ya que también diferenciamos dos películas, pero en este caso el modo en que se obtiene la película y la posterior fijación al soporte suponen etapas diferentes.

Los otros métodos que restan de la tabla 1.3 conllevan un tratamiento posterior cuando ya se tiene preparada la película del material.

- Revelado de trazas nucleares: Originariamente desarrollado por un equipo de investigadores pertenecientes a General Electric (General Electric Co., USA) (24, 25) se somete a una membrana densa a un haz de partículas nucleares ionizante, cuyas trayectorias a través del polímero son las que se transforman en los poros tras un tratamiento químico (revelado) posterior (26).

- Sinterización: Consiste en aglutinar, por efecto de la temperatura y/o la presión, un material granular o pulverulento, con el fin de conseguir una lámina sólida más o menos porosa (2, 27).

- Deformación mecánica: En este método se provoca una deformación mecánica a la película polimérica; así, si se le aplica una tensión adecuada, se pueden conseguir membranas con estructura de celdillas (microfisuras) formadas al producirse roturas parciales en el seno del material (28).

Volviendo a la estructura de las membranas podemos encontrar distintos parámetros o aspectos que serán de interés a la hora de establecer una sistemática.

### a) Microestructura de la membrana:

Cuando hablamos de las membranas sintéticas orgánicas las dividimos en dos grandes grupos: porosas y densas; esta división también se hace necesaria en este apartado en el que estamos tratando de parámetros puramente estructurales.

#### i) MEMBRANAS DENSAS:

Su mecanismo de transporte depende de la solubilidad y la difusividad de la molécula transportada a través del material. Su permeabilidad está controlada por el espesor de la membrana y por las propiedades físicas y químicas del polímero: cristalinidad, estructura de la cadena, humedad, etc.

Aunque no tienen poros propiamente dichos, en ellas se puede hablar de un diámetro de poro equivalente (p.e. dando el tamaño de la mayor molécula que es capaz de atravesarla, aunque esto sólo se puede decir de una forma aproximada pues hay otros factores, que pueden hacer que para moléculas iguales la facilidad de paso a través de la membrana sea distinta).

#### ii) MEMBRANAS POROSAS:

Son aquellas en las que su estructura microporosa se puede asemejar a una barrera perforada, pudiendo ser atravesada por aquellas partículas cuyo tamaño sea inferior al tamaño de poro.





En la tabla 1.1 se dividen estas membranas en homoporosas y heteroporosas, aunque esta división es un tanto arbitraria ya que nunca se pueden encontrar filtros totalmente homoporosas. Se habla de membranas homoporosas cuando al hacer su distribución de tamaños de poro, la dispersión es pequeña, i.e., la distribución (muchas veces de tipo gaussiano)

no es muy ancha. Si esa dispersión es grande entonces se habla de membranas heteroporosas. Esto suele ocurrir en las membranas poliméricas donde no existen poros propiamente dichos sino que son los huecos en el entramado del polímero lo que permite el paso a través de la membrana.





**b) Configuración de la membrana:**

Desde el punto de vista de la configuración las membranas pueden clasificarse en: membranas simétricas y asimétricas. Si se quiere especificar aún más, dentro de cada grupo se pueden hacer otra serie de distinciones, como se puede ver en la figura 1.1, para el caso, por ejemplo, de membranas de microfiltración.

**MEMBRANAS SIMÉTRICAS DE MICROFILTRACIÓN**

				
<b>Estructura de poro</b>	<i>Poros rectos</i>	<i>Forma de espumas</i>	<i>Forma de coral (tortuosos)</i>	<i>Alargados</i>
<b>Técnica de producción</b>	<i>Track-etched/ proc. anódico</i>	<i>Casting+lixiviación/evaporación</i>		<i>Extensión de películas</i>

**MEMBRANAS ASIMÉTRICAS DE MICROFILTRACIÓN**

				
<b>Estructura de poro</b>	<i>Subestr.~dedos últ.capa selectiva</i>	<i>Subestr.~espumas últ.capa nodular</i>	<i>Últ.capa doble</i>	<i>Esferas cerámicas sinterizadas</i>
<b>Técnica de producción</b>	<i>Inversión de fases</i>	<i>Inversión de fases</i>	<i>Inversión de fases</i>	<i>Sinterizado/ slip casting</i>

**Figura 1. 1** Tipos diferentes de membranas de microfiltración de acuerdo con su configuración

**i) MEMBRANAS SIMÉTRICAS:**

Son aquellas en las que sus propiedades morfológicas (diámetro de poro, porosidad, tortuosidad, etc.) y sus propiedades funcionales (permeabilidad, retención, etc.) no dependen de la cara de la membrana que se elija para realizar el análisis.

## ii) MEMBRANAS ASIMÉTRICAS:

Éstas tienen propiedades morfológicas y/o funcionales distintas por ambas caras de la membrana. Se fabrican, bien sean homogéneas o compuestas (29) con una estructura aparentemente de doble capa: capa fina y capa porosa (ver figura 1.2). La primera capa es la que proporciona las características de funcionalidad a la membrana y su espesor suele ser muy pequeño comparado con el de la otra capa. La capa porosa posee poros de diámetro mucho mayor por lo que no suele influir en las características de funcionalidad pero proporciona una mayor resistencia mecánica.

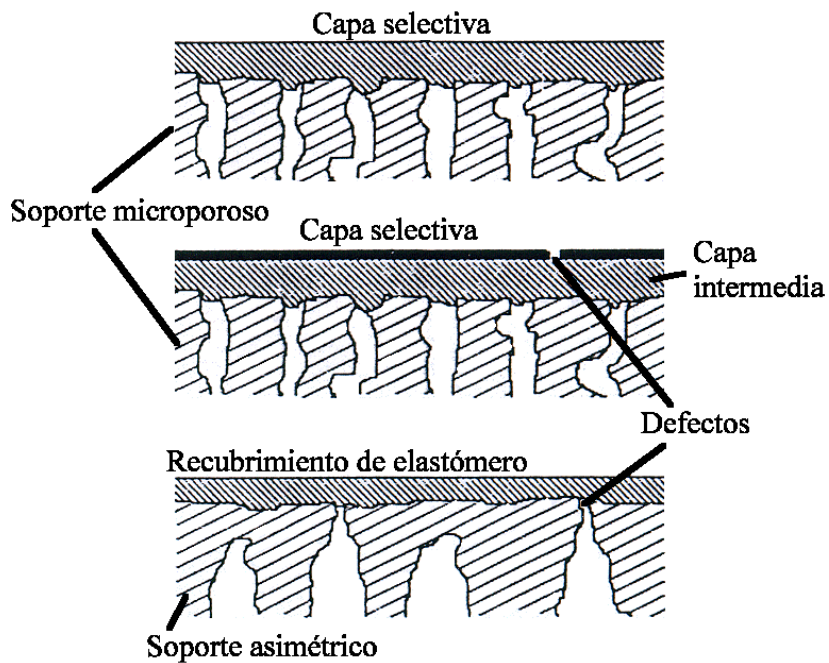


Figura 1. 2 Esquema de un corte transversal de membranas compuestas

**c) Membranas líquidas:**

Pueden ser de dos tipos:

i) SOPORTADAS:

Consisten en una capa de líquido, bien soportada por ambos lados por dos membranas delgadas, o bien, impregnada dentro de una estructura porosa.

ii) NO SOPORTADAS:

Se presentan en forma de una emulsión o en capas más o menos gruesas mantenidas por diferencias de densidades.

**d) Macroestructura de la membrana:**

A excepción de las membranas líquidas que son un grupo más diferenciado, hasta ahora se había hablado de la estructura microscópica de las membranas. Vamos a continuación a referirnos a la estructura macroscópica, derivada de su propio proceso de fabricación. Desde este punto de vista, podemos dividir las membranas en tres tipos:

i) LAMINARES:

Son láminas planas, las cuales se podrán manipular para formar otro tipo de módulos dependiendo de su propia flexibilidad.

ii) TUBULARES:

Son tubos porosos con diámetros entre 5-25 mm y longitud típica en el rango de 600-6000 mm, pudiendo ser de un solo canal o multicanales. Este tipo es uno de los más usados a nivel industrial sobre todo por su facilidad de limpieza.

iii) FIBRAS HUECAS:

Son microtubos poroso de diámetros comprendidos entre 0.2 y 1.25 mm. Se suelen suministrar en paquetes constituidos por un gran número de fibras, y su principal ventaja es que su relación entre el área de membrana efectiva y el volumen del módulo es muy alta.

### **A.3 MECANISMO DE TRANSPORTE**

El transporte a través de una membrana va estar condicionado tanto por la naturaleza y la estructura de la membrana, como por las propiedades físicas y químicas de las sustancias que la atraviesan. Desde este punto de vista, podemos analizar el transporte a través de tres tipos distintos de membranas: porosas, densas y de cambio iónico.

**a) Transporte a través de membranas porosas**

Este mecanismo de transporte es de tipo convectivo, estando controlado por las propiedades dinámicas del fluido a través de los poros. Si la sustancia es pura, o bien si se trata de una mezcla de sustancias, estará también influido por la difusión de cada uno de los componentes en el seno del fluido. Según el tipo de fluido se puede diferenciar entre flujo en fase gaseosa o flujo en fase líquida (17).

**b) Transporte a través de membranas densas**

En este tipo de membranas el transporte viene definido en términos del mecanismo de disolución-difusión, siendo un parámetro muy importante la solubilidad (17).

**c) Transporte a través de membranas de cambio iónico**

El intercambio iónico se hace con la disolución a separar y según esté la membrana cargada positiva o negativamente este intercambio será aniónico o catiónico, respectivamente. Para ello es necesario que la membrana tenga cargas fijas (17).

**A.4 APLICACIONES DE LAS MEMBRANAS**

Podemos hacer una última clasificación de las membranas atendiendo a su aplicación que tengan, ya que según el proceso en el que intervengan se utilizarán unas u otras membranas. Restringiéndonos a los procesos más usuales comentaremos: separación de gases, ósmosis inversa, electrodiálisis, diálisis, ultrafiltración y microfiltración. A excepción del primero, que como su nombre indica, se refiere a fases gaseosas, el resto de procesos trabajan con fases líquidas y aquí se han clasificado en orden creciente de peso molecular o tamaño de poro, aunque en algunos casos se llegan a solapar los rangos de actuación (ver figura 1.3).

**a) Separación de gases y vapores**

Las membranas más utilizadas son las densas, en las cuales el transporte está regido por el mecanismo de difusión. La fuerza impulsora suele ser la diferencia de presión entre las dos caras de la membrana, con valores de hasta 10 bares (30).

**b) Diálisis**

Se usan membranas que permiten el paso de iones y sustancias de bajo peso molecular (< 1000 g/mol). A diferencia de los dos casos anteriores, la fuerza generalizada es la diferencia de concentración a ambos lados de la membrana, por lo que el transporte será puramente difusivo (31).

**c) Electrodialisis**

En el mismo rango de tamaño de poro que la diálisis, las membranas que se utilizan son las de cambio iónico, siendo la diferencia de potencial a ambos lados de la membrana, la fuerza impulsora del proceso, por lo que aquí solamente permean solutos no iónicos (31).

**d) Microfiltración, ultrafiltración e hiperfiltración (nanofiltración-ósmosis inversa)**

En todos los casos la fuerza impulsora es la diferencia de presión, teniendo también en común que el proceso de selección viene determinado sólo por el tamaño de poro de la membrana (tamaños de poros diferentes y por tanto rangos de presiones distintas). En el caso de la *ultrafiltración* se trabaja con diferencias de presión entre 2 y 10 bares, y los materiales que atraviesan la membrana son los disolventes, los iones y las moléculas de bajo peso molecular. En los procesos de *microfiltración* las diferencias de presión necesarias son mucho más bajas, no llegando a 2 bar. Se utilizan para eliminar materiales en suspensión y para la esterilización de líquidos (bacterias, levaduras, algas, etc.). En este caso, el tamaño de poro está comprendido entre 0.01 y 10  $\mu\text{m}$ . Con el término *hiperfiltración* se engloba a los procesos que trabajan a presiones altas (entre 10 y 60 bar) y cuya finalidad es la separación de solutos de bajo peso molecular.

En el caso de la *ósmosis inversa*, para tamaños moleculares pequeños se utilizan membranas densas, mientras que para tamaños mayores se usan membranas porosas. La diferencia de presión empleada cual debe ser lo suficientemente grande como para vencer la presión osmótica de la disolución (10-100 bares). En un proceso de ósmosis inversa puro, se retienen prácticamente todas las sustancias disueltas en la disolución (30).

En la tabla 1.4 se recogen algunas de las aplicaciones más importantes a nivel industrial de las membranas en los procesos de separación.

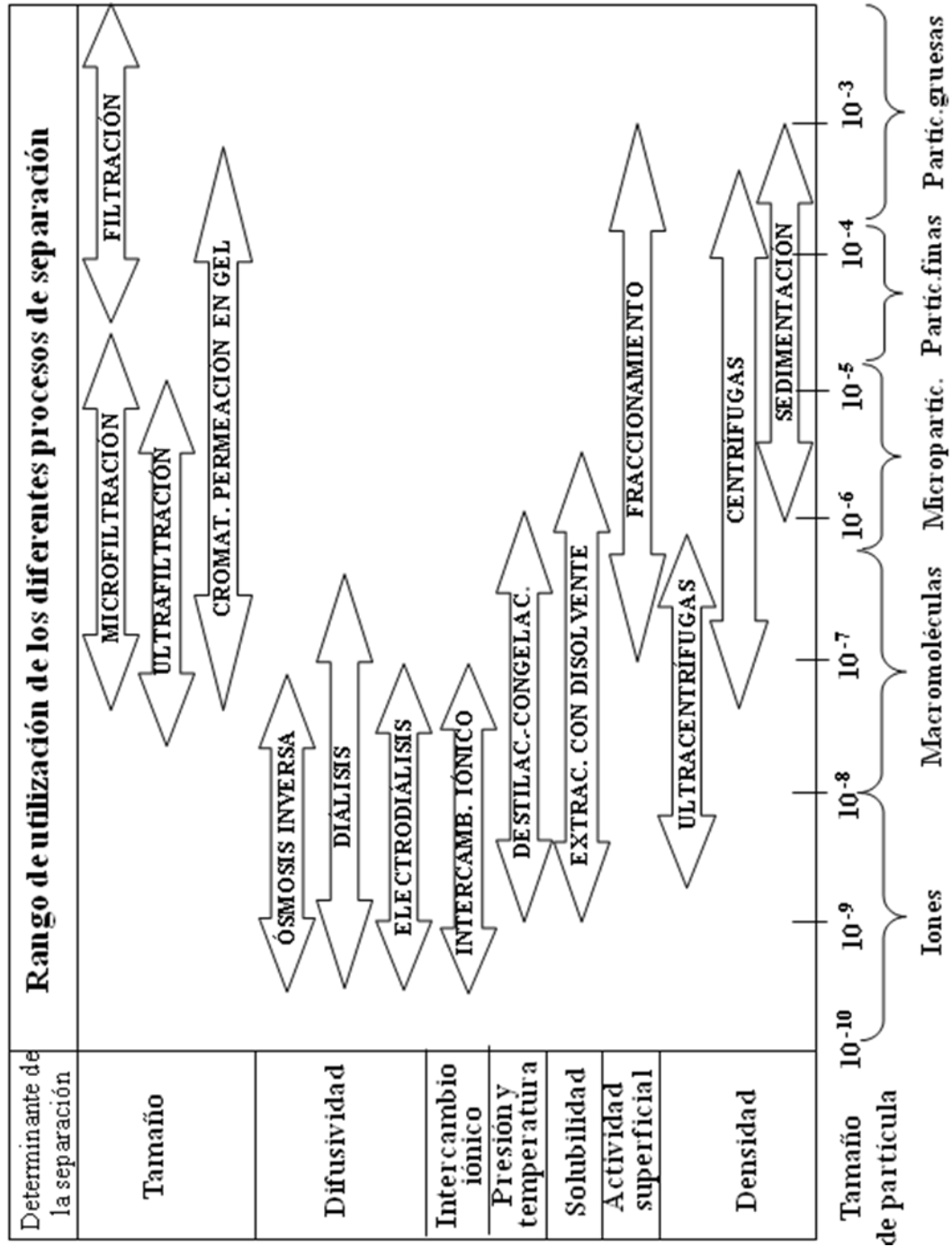


Figura 1. 3 Procesos de separación según el rango de tamaño a separar.



Área de aplicación	Microfiltración	Ultrafiltración	Osmosis inversa	Electrodialisis
Producción de agua potable y agua industrial	Producción de agua ultra-pura para la industria electrónica. Eliminación de partículas, virus, bacterias, etc. en procesos con agua en las industrias química, alimentaria y farmacéuticas.	Producción de agua ultra-pura para la industria electrónica. Producción de agua estéril y libre de pirógenos para la industria química y farmacéutica.	Destilación de agua de mar y salobre. Eliminación de la dureza del agua de alimentación de calderas. Desionización de agua para industrias electrónicas y de electrochapado. Esterilización y desionización de agua para las industrias química y farmacéutica.	Desalminación de aguas salobres. Ablandamiento de agua de procesos industriales.
Tratamiento de las aguas residuales de la industria y los municipios	Filtración de disoluciones coloidales y turbidas Recuperación de pinturas electroforéticas de aguas de aclarado (enjuague). Recuperación de proteínas a partir de los efluentes de la industria láctea y cárnica. Recuperación de polivinil en la industria textil. Recuperación de lanolina del agua de lavado de madera. Tratamiento de efluentes de la industria del papel y derivados.	Separación de aceite y agua. Recuperación de pinturas electroforéticas de aguas de aclarado (enjuague). Recuperación de proteínas a partir de los efluentes de la industria láctea y cárnica. Recuperación de polivinil en la industria textil. Recuperación de lanolina del agua de lavado de madera. Tratamiento de efluentes de la industria del papel y derivados.	Recuperación de lactosa y ácido láctico de los efluentes de la industria láctea. Recuperación de azúcar de la industria azucarera. Tratamiento de efluentes de la industria del papel y derivados. Tratamiento secundario o terciario de los efluentes municipales. Desalminación de los efluentes industriales.	Recuperación de iones metálicos pesados de las aguas de lavado en las industria de chapaado metálico. Separación de sales y ácidos lácteos de los efluentes de la industria láctea. Desalminación de los efluentes industriales.
Separación de masas en la industria alimentaria, química y farmacéutica.	Filtración estéril y clarificación de vino, cerveza, vinagres, etc. Filtración de partículas, virus, bacterias de disoluciones farmacéuticas. Filtración estéril de disoluciones intra venosas.	Concentración de leche y productos lácteos. Filtración estéril, clarificación y desproteinización de vino, vinagre, etc. Concentración y purificación de encimas, hormonas, opiáceos, etc. Separación de pirógenos, virus, bacterias, etc., de disoluciones farmacéuticas.	Eliminación del agua en productos alimenticios líquidos, como zumos de frutas, azúcar, productos lácteos o almibares. Producción de café instantáneo, té o sopas. Concentración de la ctosa, ácido láctico y otros componentes de bajo peso molecular para productos dietéticos. Concentración de aminoácidos, alcaloides, etc., en la industria farmacéutica. Concentración de componentes de bajo peso molecular en la industria de procesos químicos.	Desalminación de dextranos, disoluciones de azúcar. Desmineralización del suero lácteo. Separación de ácido tartárico del vino. Desmineralización de disoluciones farmacéuticas.

Tabla 1. 4 Aplicaciones industriales de los procesos de separación de membrana.

## B. PROCESOS DE MEMBRANA

Existe una gran variedad de procesos de membrana. Vamos a hacer aquí una breve descripción de los procesos más importantes, clasificados atendiendo a la fuerza generalizada impulsora (32).

### B.1 PROCESOS DE SEPARACIÓN CON UN GRADIENTE DE PRESIÓN

Si de todos los procesos que se podrían citar aquí, que serían muchísimos, nos centramos en aquellos que utilizan como fuerza generalizada un gradiente de presión hidrostática tendríamos que hablar de *Microfiltración (MF)*, *Ultrafiltración (UF)* y de *Ósmosis inversa (OI)* (ver tabla 1.5). Algunos autores hablan también de *Nanofiltración (NF)*, como un proceso de filtración de partículas de tamaños inferiores a la UF, hasta el límite superior de OI. Estos fenómenos son básicamente idénticos (el proceso de separación es similar con pequeñas diferencias en el mecanismo de transporte) con la diferencia en cuanto al tamaño de las partículas a separar y el tipo de membrana usada.

Microfiltración	Ultrafiltración	Hiperfiltración
<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ Separación de partículas (bacterias, levaduras)</li> <li>♦ Presión osmótica despreciable</li> <li>♦ Presión aplicada baja (&lt;2 bar)</li> <li>♦ Estructura simétrica (no siempre)</li> <li>♦ Espesor de la capa de separación <math>\approx 10-150 \mu\text{m}</math></li> <li>♦ Separación basada en el tamaño de partícula</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ Separación de macromoléculas</li> <li>♦ Presión osmótica despreciable</li> <li>♦ Presión aplicada baja (<math>\approx 1-10</math> bar)</li> <li>♦ Estructura asimétrica</li> <li>♦ Espesor de la capa real de separación <math>\approx 0.1-1.0 \mu\text{m}</math></li> <li>♦ Separación basada en el tamaño de partícula</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>♦ Separación de solutos de bajo peso molecular (sal, glucosa, lactosa)</li> <li>♦ Presión osmótica alta (<math>\approx 5-25</math> bar)</li> <li>♦ Presión aplicada alta (<math>\approx 10-60</math> bar)</li> <li>♦ Estructura asimétrica</li> <li>♦ Espesor de la capa real de separación <math>\approx 0.1-1.0 \mu\text{m}</math></li> <li>♦ Separación basada en la diferencia en la solubilidad y difusividad</li> </ul>

**Tabla 1. 5** Comparación entre los procesos de membrana regidos por el gradiente de presión.

Para las membranas de MF y UF el mecanismo será principalmente convectivo mientras que para la OI el flujo se deberá prácticamente a la difusión del soluto en el interior de la matriz de la membrana, en este caso mucho más densa y difícilmente asimilable a una estructura porosa.

Otra diferencia entre estos procesos es la presión aplicada como consecuencia de que el tamaño de poro de las membranas empleadas es diferente:

En microfiltración las membranas usadas son simétricas con tamaños de poro de 0.1 a 10  $\mu\text{m}$ , y las diferencias de presión son de 0.1 a 2 bares.

En la ultrafiltración se separan moléculas o partículas pequeñas, de menos de 0.3  $\mu\text{m}$  de diámetro, empleándose presiones de 2 a 10 bares. El tipo de membrana que se usa aquí es de tipo asimétrico.

Cuando las moléculas a separar son aún más pequeñas, entre 2000 y 3000 g/mol, el mecanismo es la ósmosis inversa<sup>3</sup>, y como la presión osmótica en este caso es significativa, es necesario aplicar presiones capaces de superar ésta: entre 20 y 100 bares.

## **B.2 PROCESOS DE SEPARACIÓN CON UN GRADIENTE DE POTENCIAL QUÍMICO O ELECTROQUÍMICO**

Estos fenómenos aparecen a través de una membrana que separa dos disoluciones acuosas de igual o diferente concentración, de modo que se producen procesos de *difusión* a través de ella. Las sustancias que se difunden pueden ser electrolíticas, no electrolíticas o mezcla de ambas.

Si las dos especies tienen **igual concentración** hay dos tipos de procesos:

- Autodifusión: si en una de las dos disoluciones está presente un isótopo radiactivo.
- Interdifusión: cuando las dos disoluciones tienen distinta cantidad de iones de un signo y la misma de iones de signo contrario.

Si la **concentración** es **distinta** la difusión de las especies es en sentido contrario al gradiente. Un caso de especial interés dentro de este grupo es la *ósmosis*, que tiene lugar entre especies electrolíticas; aquí la transferencia del electrolito va desde la solución más concentrada a la más diluida y la del disolvente en sentido opuesto.

## **B.3 PROCESOS DE SEPARACIÓN DEBIDO A UN CAMPO ELÉCTRICO APLICADO**

Cuando se aplica un campo eléctrico a un sistema separado por una membrana puede haber una corriente a través de ésta debido al movimiento de los iones, el cual se verá favorecido si la membrana es conductora. Nunca se va a encontrar una membrana que impida totalmente el paso de corriente, incluso para el caso de membranas no selectivas.

Dentro de este apartado cabe destacar los siguientes procesos:

- Electrodialísis: Recibe este nombre el movimiento de iones a través de la membrana.

---

<sup>3</sup> Hay ocasiones en que este proceso, por seguir la nomenclatura hasta ahora utilizada, se denomina hiperfiltración

-Electroósmosis: tiene lugar cuando además de la transferencia de iones hay un transporte de disolvente.

#### B.4 PROCESOS DE SEPARACIÓN DEBIDO A UN GRADIENTE DE TEMPERATURA

Hasta ahora todos los fenómenos descritos tienen lugar en sistemas isotermos, pero también tienen su interés aquellos que se producen cuando las dos especies separadas tienen temperaturas distintas. El mantener un gradiente de temperatura a través de la membrana va a dar lugar a:

a.- Un flujo de disolvente llamado termoósmosis y

b.- Un flujo de electrolito que hace que aparezca una fuerza electromotriz llamada potencial de difusión térmico.

En la tabla 1.6 se resumen los procesos de membrana más relevantes técnica y económicamente, dos factores que han de tenerse en cuenta puesto que las membranas se emplean para rentabilizar el proceso.

Proceso de separación	Tipo de membrana	Fuerza conductora	Método de separación	Rango de aplicación
Microfiltración	Microporosa simétrica con $d_p$ entre 0.1 y 10 $\mu\text{m}$	Diferencia de presión hidrostática entre 0.1 y 1 bar	Tamizado debido al radio de poro y la absorción	Cultivos celulares y partículas
Ultrafiltración	Microporosa asimétrica con $d_p$ entre 1 y 10 $\mu\text{m}$	Diferencia de presión hidrostática entre 0.5 y 5 bar	Tamizado	Separación de disoluciones macromoleculares
Ósmosis inversa	De tipo "piel" ("skin type") asimétrica	Diferencia de presión hidrostática entre 20 y 100 bar	Tamizado-difusión	Separación de sales y microsolutos en disoluciones
Separación de gases	Homogénea o polímero poroso	Gradiente de concentración (actividad)	Difusión, solubilidad	Separación de mezclas de gases
Diálisis	Microporosa simétrica con $d_p$ entre 0.1 y 10 $\mu\text{m}$	Gradiente de concentración	Difusión en capa de libre convención	Separación de sales y microsolutos en disoluciones macromoleculares
Pervaporación	Asimétrica, piel densa	Gradiente de concentración	Difusión	Resolución de mezclas azeotrópicas
Electrodiálisis	De intercambio catiónico o aniónico	Gradiente de potencial eléctrico	Por carga eléctrica y tamaño de partícula	Desalinización de disoluciones iónicas
Electrofiltración	Microporosas con $d_p$ entre 5 nm y 10 $\mu\text{m}$	Gradiente de potencial eléctrico	Por carga eléctrica y tamaño de partícula	Similar a MF y UF

Tabla 1. 6 Procesos de separación de membranas

## C. ESTRUCTURA Y OBJETIVOS DE ESTE TRABAJO

El objetivo fundamental de este trabajo se halla recogido en el título del mismo: estudio y conocimiento de distintas técnicas de caracterización estructural y superficial, es decir, técnicas aplicables a la determinación de la estructura de la membrana así como el estudio de su superficie. A partir de aquí, se va a seguir con una parte de aplicación de dichas técnicas de caracterización a determinados casos concretos de membranas, intentando abarcar el mayor número de tipos diferentes de estos filtros.

La utilización de un amplio rango de técnicas de caracterización, así como su aplicación a tipos de membranas, en principio muy diversas, nos va a permitir conocer y analizar las potencialidades de cada una de las técnicas, dándonos al mismo tiempo un conocimiento lo más preciso posible sobre los filtros analizados.

De acuerdo con esto, el trabajo se va a articular en las siguientes etapas:

En el capítulo 2 se ha pretendido recoger el mayor número de técnicas de caracterización o al menos las más importantes y utilizadas. Aquí se hace un estudio y revisión teórica de todas ellas, así como de sus rangos de utilización y complementariedad.

En el siguiente capítulo se aborda la descripción de los diferentes dispositivos experimentales empleados, así como de los protocolos de medida seguidos, junto con los programas de tratamiento de datos usados.

Los capítulos 4 y 5 están dedicados a la caracterización de membranas de microfiltración y de ultrafiltración, respectivamente. En cada uno de los casos, se han estudiado tres tipos de membranas diferentes, de modo que se puedan recoger tipos de membranas asimétricas y simétricas, orgánicas e inorgánicas, fabricadas, claro está, por diversas técnicas.

Finalmente, en el capítulo 6, se recogen las principales conclusiones extraídas de los capítulos anteriores, comparando, en los casos que sea posible, las distintas técnicas para ver sus ventajas e inconvenientes según cada situación práctica concreta.

Cada uno de los capítulos presenta al final una amplia bibliografía que permite ampliar o concretar los aspectos expuestos sucintamente por falta de espacio.

**REFERENCIAS**

1. Calvo, J.I., "Caracterización de membranas de microfiltración. Aspectos estructurales y funcionales", Tesis doctoral, Univ. de Valladolid, Valladolid, España (1995).
2. Hernández, A., Tejerina, F., Arribas, J.I., Martínez, L., Martínez, F., "Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa", Univ. de Murcia, Murcia, España (1990).
3. Lakshminarayana, N., "Equations of membrane biophysics", Academic Press, Nueva York, EEUU (1984).
4. Lonsdale, H.K., "What is a membrane?", *J. Memb. Sci.*, 34 (1987) 125.
5. Lonsdale, H.K., "What is a membrane? Part II", *J. Memb. Sci.*, 43 (1989) 1.
6. Cerejido, M., Rounno, C.A., "Introduction to the study of biological membranes", Gordon & Breach Science Publishers, Nueva York, EEUU (1971).
7. Harrison, R., Lunt, G.G., "Biological membranes; their structure and function", Blake Ed., Londres, Gran Bretaña (1980).
8. Audinos, R., "Les membranes artificielles", Presses Univers. de France, Francia (1983).
9. Larbot, A., Guizard, C., Julbe, A., Cot, L. "Inorganic membranes: new concepts and developments", en Proc. "Membranes. Processes and Applications", Hernández, A. (Coord.), Summer School on Membranes, ESMST, Valladolid, España (1993).
10. McCaffrey, R.R., McAtee, R.E., Grey, A.E., Allen, C.A., Cummings, D.G., Appelhans, A.D., Wring, R.B., Jolley, J.G., "Inorganic membranes technology", *Sep. Sci. Technol.*, 22 (1987) 873.
11. Scott, K., "Handbook of industrial membranes", Elsevier Sci. Publishers, Ltd., Oxford, Gran Bretaña (1995).
12. Bhave, R.R., "Inorganic membranes: Synthesis, characterization and applications", Van Nostrand Reinhold, Nueva York, EEUU (1991).
13. Schnabel, R., Vulont, W., "High pressure techniques with porous glass membranes", *Desalination*, 24 (1978) 249.
14. Marchese, J., "Membranas. Procesos con membranas", Univ. Nacional de San Luis, San Luis, Argentina (1995).
15. Furneaux, R.C., Rigby, W.R., Davidson, A.P., "The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium", *Nature*, 337 (1989) 147.

16. Chabert, B., Saint-Yrieix, A., Serpinet, J., Valentin, N., Vial, J., "Physicochimie des polymères et surfaces par chromatographie en phase gazeuse", en *Technique et Documentation Derminol*, J. (Coord.), Paris, Francia (1981).
17. Mulder, M. "Basic Principles of Membranes Technology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda (1991).
18. Smolders, C.A., Reuvers, A.J., Boom, R.M., Wienk, I.M. "Microstructures in phase inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids", *J. Memb. Sci.*, 73 (1992) 259.
19. Boom, R.M., Wienk, I.M., van den Boomgaard, Th., Smolders, C.A., "Microstructures in phase inversion membranes. Part 2. The role of a polymeric additive", *J. Memb. Sci.*, 73 (1992) 277.
20. Loeb, S., Sourirajan, S., UNCLA, Report 60-61, Dpto. Eng. Univ. de California, Los Ángeles, EEUU (1961).
21. Kesting, R., "Synthetic polymeric membranes", McGraw-Hill, Nueva York, EEUU (1971).
22. Ayalon, A., "Precipitation membranes - A review", *J. Memb. Sci.*, 20 (1984) 93.
23. Leenaars, A.F.R., Burggraaf, A.J., "The preparation and characterization of alumina membranes with ultra-fine pores. Part 2. The formation of supported membranes", *J. Colloid Interface Sci.*, 105 (1985) 1077.
24. Price, P., Walker, P., US Patent, 3 303.085. (1967).
25. Fleicher, R., Price, P., Walker, P., "The nuclear tracks in solids. Principles and applications", Univ. of California Press, Berkeley, California, EEUU (1975).
26. Quinn, J.A., Anderson, J.L., Ho, W.S., Petzny, W.J., "Model pores of molecular dimension. Preparation and characterization of track-etched membranes", *Biophys. J.*, 12 (1972) 990.
27. Gester, D., Veyre, R., "Mineral ultrafiltration membranes in industry" en *ACS Symp. Ser. 281 "Reverse Osmosis and ultrafiltration"*, Sourirajan, S., Matsuura, T. (Eds.) (1985) 225.
28. Sarada, T., Sawyer, L.C., Ostler, M., "Three dimensional structure of Celgard<sup>®</sup> microporous membranes", *J. Memb. Sci.*, 15 (1983) 97.
29. Peinemann, K.V., "Preparation and properties of composite membranes", en *Proc. "Membranes. Processes and Applications"*, Hernández, A. (Coord.), Summer School on Membranes, ESMST, Valladolid, España (1993).
30. Strathmann, H., "Membrane separation processes", *J. Memb. Sci.*, 9 (1981) 121.

31. Hwang, S.I., Kammermeyer, K., "Membranes in separation", en "Techniques of Chemistry", vol. VII, Krieger Pub. Co., Malabar, Florida, EEUU (1984).
32. Lakshminarayana, N., "Transport phenomena in membranes", Academic Press, Nueva York, EEUU (1972).



# *Capítulo 2: TÉCNICAS DE* **CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS**

A. Introducción

B. Técnicas microscópicas

B1. Microscopía electrónica

B2. Microscopía de sonda: STM y AFM

B3. Análisis computerizado de las imágenes microscópicas

C. Métodos de penetración de líquidos

C1. Desplazamiento de líquido

C2. Porosimetría de mercurio

D. Técnicas basadas en la adsorción y desorción de gases

D1. Porometría de adsorción-desorción de gases

D2. Permoporometría

E. Técnicas basadas en la solidificación capilar: termoporometría

F. Técnicas basadas en un desarrollo funcional: test de retención de solutos

F1. Modelo de película (Film model)

F2. Distribución de tamaño de poro

G. Técnicas espectroscópicas

H. Caracterización eléctrica

H1. Microscopía de fuerza eléctrica (EFM)

H2. Procesos electrocinéticos

H3. Cargas propias y cargas adsorbidas en la interfase

I. Técnicas de medida de ángulos de contacto

J. Técnicas de medida de porosidades

K. Complementariedad y relevancia de los métodos analizados

Símbolos

Referencias

## Capítulo 2: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS

### A. INTRODUCCIÓN

Ya se ha visto en el capítulo anterior el amplio rango de procesos de separación que cubren las membranas. Ello es gracias a la gran cantidad de “membranas diferentes” que hay, es decir, las membranas pueden diferenciarse significativamente en su estructura y constitución de forma que su comportamiento funcional es diferente. Por ello es necesario caracterizar las membranas de forma que se puedan ajustar a cada uno de los procesos buscando la mejor optimización. Cualquier pequeño cambio en los parámetros de formación de la membrana pueden modificar su estructura y, consecuentemente, producir efectos drásticos en los procesos en los que intervienen.

De acuerdo con lo dicho, podemos definir el término *caracterización* de una membrana, como el conocimiento de su constitución, estructura y comportamiento funcional, obtenido a través del empleo de métodos y técnicas adecuadas.

Lo que se persigue en la caracterización de una membrana es la predicción de sus prestaciones frente a un proceso dado. Cabría pensar que con una caracterización morfológico-estructural adecuada se podría anticipar con total exactitud el comportamiento y rendimiento del filtro dentro de un proceso de separación determinado; sin embargo, la realidad es más compleja debido a que no siempre se conoce con exactitud el mecanismo que lleva a ese tipo de comportamiento y por otra parte hay muchos factores presentes en el proceso que no siempre es posible evaluar.

Por ello es necesario conocer el mayor número de parámetros posible de la membrana, sobre todo aquellos relacionados con su funcionamiento en condiciones experimentales similares a las que se prevean en la aplicación de la misma. De acuerdo con esto, los parámetros de caracterización normalmente se dividen en dos grandes grupos: parámetros estructurales y parámetros funcionales.

La caracterización estructural supone fundamentalmente, la determinación experimental de los siguientes parámetros:

- Distribución estadística de tamaños de poro, ya que raramente se observan en una membrana poros de un tamaño único.

- Morfología y tamaño medio de los poros, expresados generalmente mediante un factor de forma y un valor de radio o de diámetro de poro equivalente.

- Densidad superficial (volúmica) de poros, i.e., el número de los mismos por unidad de área de la superficie (volumen) de la membrana.

- Porosidad en volumen, o fracción del volumen total de membrana que está ocupada por los poros o huecos. En ciertos casos puede ser conveniente caracterizar también una porosidad en superficie, definida de forma paralela a la anterior.

- Rugosidad, que pone de manifiesto las diferencias de altura que puede haber en la superficie de una membrana.

- Tortuosidad, ya que en general los poros no son cilíndricos, de forma que el área ocupada en la superficie no se corresponde después con el volumen ocupado en el interior de la membrana.

En cuanto a la caracterización funcional de las membranas lo que se estudia es la permeabilidad, los coeficientes de retención y factores de separación, los coeficientes de difusión efectiva, las características de adsorción, así como diversas pruebas de compatibilidad química, mecánica y física.

Para determinar todos estos parámetros que hemos ido enumerando, se dispone de una serie de técnicas experimentales de caracterización más o menos complejas, que nos permitan evaluar las diversas propiedades de las membranas (1-8). A continuación vamos exponer de forma muy resumida los más importantes, que se analizarán de forma más extensa en los apartados siguientes:

**a) Microscopía electrónica:** Hay varias técnicas dentro de este grupo, las cuales permiten tener imágenes tanto de la topografía de la membrana como de secciones transversales de ella: *microscopía electrónica de barrido* (SEM, scanning electron microscopy), *microscopía electrónica de transmisión* (TEM, transmission electron microscopy), *microscopía electrónica de barrido de efecto de campo* (FESEM, field effect scanning electron microscopy), etc. Normalmente lo que se hace después es un análisis computerizado de la imagen para obtener los distintos parámetros como p.e. la distribución de tamaño de poros (9).

**b) Microscopía de fuerza atómica:** Esta técnica permite el estudio de materiales, tanto conductores como no conductores, llegando a una escala de nanómetros. Fue desarrollada por Binnig et al. (10), y su principal ventaja, frente a la microscopía electrónica, es que no es necesaria una preparación previa de la muestra. Aunque es una técnica relativamente nueva, su aplicación dentro del campo de las membranas tanto biológicas como sintéticas, se está

extendiendo a gran velocidad (11, 12). Por otra parte, proporciona además información topográfica, como es el caso de la microscopía electrónica, permitiendo estudiar la distribución de tamaños de poro.

**c) Métodos basados en el punto de burbuja:** Este método, introducido por Bechhold et al. (13) está basado en la medida de la presión necesaria para hacer fluir a través de una membrana el líquido en que se hallaba empapada. El *punto de burbuja* y métodos relacionados (tanto las *técnicas de desplazamiento de líquido-líquido* como *líquido-aire*) se usan muy a menudo para hacer una estimación del tamaño de poro medio y la distribución de tamaños de muchas membranas comerciales así como la determinación de defectos en los látexes, mediante la simple determinación del punto de burbuja (14-17), siendo algunas de las técnicas estándar recomendadas (18, 19). No obstante, también tiene algunos inconvenientes. Por una parte, normalmente existe un desconocimiento del ángulo de contacto del fluido con el material; además, en muchos casos se deben utilizar líquidos que no son los normales de operación de la membrana y que pueden modificar ligeramente su estructura.

**d) Porosimetría de mercurio:** Este método está basado en los mismos principios que el método de punto de burbuja, pero en este caso se usa mercurio (un líquido que no moja) para llenar la membrana seca. A parte del problema del ángulo de contacto que acabamos de comentar en la técnica anterior, ésta tiene la desventaja de que, para poros pequeños, las presiones de trabajo suelen ser tan grandes que pueden producir deformaciones importantes en el material.

**e) Métodos de adsorción-desorción:** También es posible obtener la distribución de tamaño de poro usando dispositivos de adsorción-desorción. Esta técnica consiste en medir la isoterma de adsorción-desorción, y está basada en la ecuación de Kelvin, la cual relaciona la presión de vapor reducida de un líquido con una superficie curvada con la presión de vapor en el equilibrio del mismo líquido plano (20). En este caso también se aplica a las isotermas de adsorción, la teoría de adsorción BET para obtener el área superficial específica. La ventaja de este método, es que permite determinar tamaños de poro de unos pocos angstroms; no obstante, por debajo de 2 nm ya no es directamente aplicable la ecuación de Kelvin, y el proceso de llenado de los poros ya no es una simple condensación capilar, sino que está fuertemente influenciado por la energía de interacción con el material. Esto tiene el inconveniente añadido de que el fundamento físico del proceso no es muy claro.

**f) Permoporometría:** La base de esta técnica está en el bloqueo controlado de los poros por condensación de vapor, que está presente en una mezcla de gases y la medida simultánea del flujo del gas a través de los poros (21). También es posible obtener la distribución de tamaño de poros usando la ecuación de Kelvin. Presenta los mismos inconvenientes que el método de punto de burbuja, aunque en este caso, el gas condensable suele ser O<sub>2</sub>, o vapor de agua. El primero de ellos en muchos casos da un ángulo de contacto próximo a cero con la mayoría de los materiales y no suele modificar la estructura de los materiales; el vapor de agua tiene ángulos de contacto mucho mayores, normalmente conocidos. La mayor incertidumbre cuando se utiliza este método de caracterización, está en la determinación del espesor de la capa de adsorción, valor que es necesario conocer en función de la presión.

**g) Termoporometría:** Este método sugerido por Brun et al. (22) está basado en el hecho de que el punto de solidificación de un vapor condensado en los poros es función de la curvatura de la interfase. Usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC, differential scanning calorimeter) se puede observar fácilmente la temperatura de transición de fase y calcular la distribución de tamaños de poro. Es una técnica con características muy similares al método de adsorción-desorción, con el cual comparte ventajas e inconvenientes, aunque, debido a que se trata de un cambio de fase sólido-líquido, el rango de aplicación es algo diferente.

**h) Test de retención de solutos:** Se mide, para solutos de varios pesos moleculares, i.e. varios tamaños hidrodinámicos, la retención y flujo bajo unas condiciones determinadas y a partir de ahí, se calcula el tamaño de los poros de la membrana (23, 24). Éste es el método más usado y considerado como uno de los más estándar, aunque tiene el inconveniente de que es difícil de relacionar los valores de retención con los tamaños de poro. Además, está fuertemente condicionado por las variables con las que se ha realizado el proceso y por el tipo de soluto empleado.

**i) Métodos espectroscópicos:** Hay otras técnicas que también se pueden usar para estudiar los poros y determinar su tamaño como, por ejemplo, las medidas de *resonancia magnética nuclear* (NMR, Nuclear Magnetic Resonance), *difracción de rayos X* tanto con ángulos pequeños como amplios, *conductancia eléctrica* (25), etc. Glaves y Smith (26) fueron los que propusieron la determinación del tamaño de poro en membranas saturadas con agua, usando la NMR. Las medidas de NMR primero se deben calibrar usando un material donde se conozca el tamaño de poro, aunque es preciso asumir una geometría del poro. Las técnicas de *difracción de rayos-X de ángulo amplio* permiten determinar el grado de cristalinidad del material, el cual puede estar relacionado con el tamaño de poro (27); mientras que las de *dispersión de rayos X de ángulo pequeño* proporcionan una información estructural importante de los poros a partir de las distintas heterogeneidades de la densidad electrónica (28). Usando otras técnicas también se pueden obtener importantes parámetros físicos y químicos: así se hace en la *espectroscopía electrónica para análisis químico* (ESCA, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) o bien analizar su composición química o la variación de ésta por adsorción de ciertas sustancias, como se puede deducir de análisis por *espectroscopía de transformada de Fourier en el infrarrojo* (FTIR, Fourier Transform Infrared).

Existen otras muchas técnicas que se pueden aplicar al estudio de las membranas, pero sería imposible recogerlas todas en esta memoria.

Vamos a describir a continuación más en detalle estas técnicas, siguiendo el esquema que hemos visto hasta ahora y que aparece recogido en la tabla 2.1. Es claro que no aparecen todos los métodos que se pueden utilizar, pero sí los más útiles y los más usados.

Métodos generales	Técnicas relacionadas
Técnicas microscópicas	- Microscopía electrónica: * SEM, TEM, FESEM, etc. - Microscopía de barrido: * STM, AFM

## 2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS

Penetración de fluidos	- Desplazamiento de líquido: * Interfase gas-líquido * Interfase líquido-líquido - Porometría de mercurio
Adsorción-desorción de gases	- Porometría de adsorción-desorción de gases - Permporometría
Solidificación capilar	- Termoporometría
Medidas de permeación	- Test de retención de solutos * Modelo de película (film model)
Técnicas espectroscópicas <sup>1</sup>	- Iones: * Espectroscopía de dispersión de iones * Espectroscopía de retrodispersión Rutherford * Espectrometría de masas de iones secundarios - Electrones: * Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, S-ray photoelectron spectroscopy.) - Fotones (ultravioleta, visible, infrarrojo, etc) * Espectroscopía de reflexión interna (IRS, Internal reflexion spectroscopy) * Reflectancia total atenuada (ATR, Attenuated total reflectance) * Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS, FTIR, etc.) * Espectroscopía fotoacústica (PAS, Photoacoustic spectroscopy) - Protones * Resonancia magnética nuclear (NMR, Nuclear magnetic resonance)
Medida de interacción superficie-soluto	- Medida de ángulos de contacto * Métodos directos: Gota depositada (Sessile drop) Burbuja cautiva (Captive bubble) Barra vertical (Vertical rod) * Métodos indirectos: Métodos tensiométricos (plato de Wilhelmy, balanza de Métodos de capilaridad - Medida de tensión superficial * Gota depositada (Sessile drop) * Gota colgada (Pendant drop) * Altura del capilar * Plato de Wilhelmy * Anillo de Du Nouy * Presión máxima de burbuja

**Tabla 2. 1** Técnicas de caracterización de membranas

Estas técnicas se pueden agrupar en dos grupos ya que de alguno de estos métodos (aquellos que se han desarrollado para dar una caracterización general de los materiales porosos) se pueden obtener directamente parámetros morfológicos, mientras que otros dan parámetros relacionados con la permeación a través de la membrana (son aquellos diseñados específicamente para caracterizar los materiales de la membrana) (29).

<sup>1</sup> Ver tabla 2.2.

En este capítulo también se han incluido dos apartados donde se recogen las técnicas empleadas para medir ángulos de contacto, además de las empleadas para el cálculo de la porosidad. Aunque alguna de las técnicas que nos van a proporcionar este parámetro se van a describir en su apartado correspondiente, se han querido exponer las más importantes para tener una visión más en conjunto, de forma que se puedan comparar.

A la hora de elegir una determinada técnica, es interesante conocer cuales son sus principales características con el fin de elegir aquella que sea más interesante de acuerdo con el fin que se persigue y con la membrana que se esté utilizando. Un primer factor importante a la hora de elegir es el rango de tamaño de poros que cada técnica cubre (ver figura 2.1). Otro factor importante es la cantidad de muestra que se necesita para realizar la experiencia. Así, por ejemplo, mientras que en los métodos de punto de burbuja, retención de solutos o métodos microscópicos se necesita una pequeña cantidad de muestra, las técnicas de adsorción de gases o porosimetría de mercurio requieren una cantidad considerable de membrana, dependiendo de su porosidad. Hay que tener en cuenta también que hay ciertas técnicas, p.e. SEM o porosimetría de mercurio, que pueden destruir la muestra o como poco dañarla (especialmente la intrusión de mercurio añade además el factor del peligro de contaminación, dado el carácter nocivo de esta sustancia).

El conocimiento de la estructura vemos que no sólo es importante para describir los efectos de filtrado, sino también, para estudiar las interacciones entre el material y el soluto; además, hay que tener presente que la mayor parte del área de las interfases está dentro de los poros. Por ello, muchas veces es necesario conocer también las propiedades eléctricas (potencial zeta, carga superficial, etc.) de la membrana ya que éstas actúan dentro de los poros afectando al transporte. Por todo ello conviene saber, en detalle, la geometría de los poros para así correlacionarla de forma adecuada con sus efectos en el flujo.

Pasemos ya a continuación a describir algunas de las técnicas de las que hemos hablado.

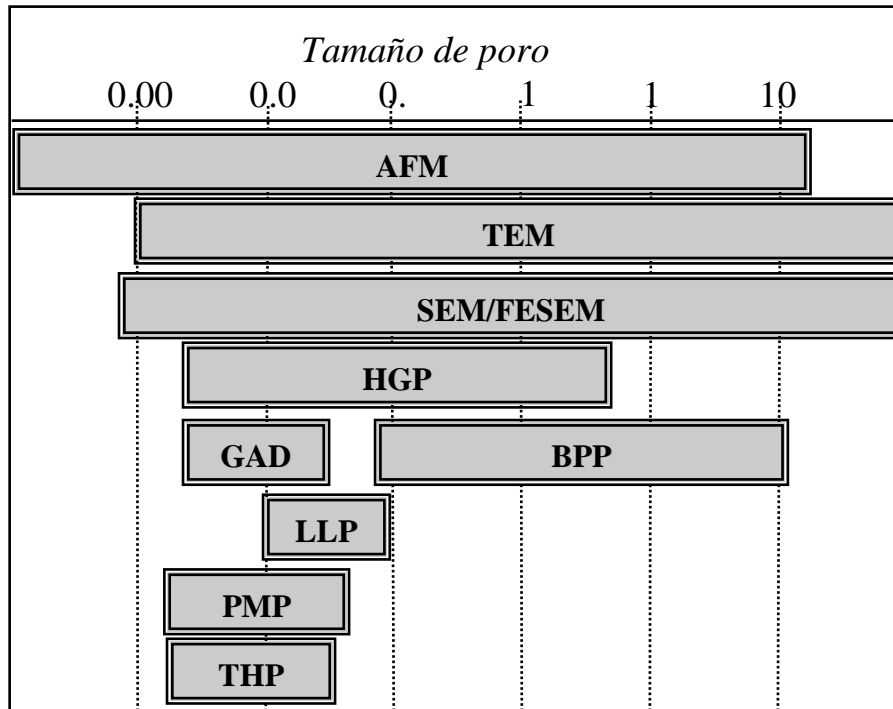


Figura 2. 1 Rangos de los principales métodos para analizar las distribuciones de tamaño de poro.

## B. TÉCNICAS MICROSCÓPICAS

Vamos a comenzar con los métodos de caracterización basados en las técnicas microscópicas, las cuales, junto con un análisis de imagen apropiado, permiten evaluar de forma directa distintos parámetros de la membrana sin necesidad de hacer ninguna suposición previa sobre la geometría de los poros. Por otro lado, un primer análisis visual de la estructura superficial de la membrana es siempre de gran utilidad como paso previo para una posterior caracterización en profundidad del material poroso.

Por ello, se han venido usando desde hace tiempo diversas técnicas microscópicas en la caracterización de membranas. Sin embargo, ese estudio no es posible hacerlo simplemente con microscopios ópticos ya que, en la mayoría de los casos, no alcanzan la resolución necesaria. De este modo, se hizo necesario el desarrollo de otras técnicas microscópicas no ópticas. En este sentido, un gran avance lo supuso el nacimiento de la *microscopía electrónica*, la cual se ha visto después complementada con la *microscopía de sonda*; ésta, gracias a su potencialidad, ha permitido un análisis en todo el rango de tamaños normalmente encontrados



en la ciencia de las membranas.

## **B.1 - MICROSCOPIA ELECTRÓNICA**

Esta técnica permite la obtención de imágenes de la superficie y/o de una serie de cortes transversales y/o longitudinales de la membrana. Dichas imágenes se obtienen bombardeando el sólido con electrones altamente energéticos; esto produce una gran cantidad de interacciones entre el material y el rayo electrónico las cuales permiten identificar los materiales presentes en la muestra así como una caracterización física de los poros y orificios de la superficie. A partir de esas imágenes se puede determinar estadísticamente el tamaño de poro medio y la distribución de tamaños de poro, la porosidad superficial y volumétrica, la forma y estructura del poro, el espesor de la membrana o de sus diversas capas constitutivas, etc. Esta técnica fue usada por primera vez dentro del campo de caracterización de materiales porosos en 1949 por Hansmann y Pietsch (30).

Clásicamente se han utilizado dos modos de operación en la microscopía electrónica que se usan habitualmente en el estudio de membranas: *microscopía electrónica de transmisión* (TEM, Transmission Electron Microscopy) y *microscopía electrónica de barrido* (SEM, Scanning Electron Microscopy). Actualmente hay otro nuevo modo denominado *microscopía electrónica de barrido de emisión de campo* (FESEM, Field Emission Scanning Electron Microscopy).

En la primera de ellas se utiliza un haz de electrones de entre 100 y 200 keV, obteniéndose la imagen de la diferencia de la dispersión, tanto elástica como inelástica, del haz de electrones, al atravesar zonas con distinta configuración física o composición química.

Para las imágenes SEM se usan los electrones secundarios resultantes de las interacciones del haz con la muestra; en este caso la energía oscila entre 5 y 50 keV. Los equipos de SEM son capaces de conseguir aumentos desde 20X hasta 10<sup>5</sup>X, dando imágenes con una gran profundidad de campo, de modo que proporcionan una valiosa información sobre la textura de las partículas.

El principal problema de estas técnicas microscópicas que hemos comentado es cómo preparar la muestra de forma que se obtengan imágenes sin ningún tipo de artificios. El primer paso en la preparación es secar la muestra con cuidado; para evitar el colapso de la estructura inicial se sigue la técnica de secado por frío con nitrógeno líquido o el método de secado con dióxido de carbono en el punto crítico.

Para determinar la estructura interna de los materiales porosos, se suelen realizar estudios de cortes transversales de la membrana, pero de forma que no se distorsione la estructura interna; para ello se corta, con un ultramicrotomo, a la temperatura del nitrógeno líquido y se fija perpendicularmente al porta-muestras o bien se trata a la membrana con una resina epoxi termoestable asociada a un catalizador que activa la polimerización y que, al endurecerse, consolida la estructura de la muestra.

Normalmente, para analizar una muestra, se cubre con una capa metálica muy delgada

(habitualmente una película de oro del orden de unos cientos de angstroms), con lo que crece la producción de electrones secundarios aumentando así el contraste de las imágenes (31). Para el análisis por TEM se necesita un proceso más complicado ya que la muestra primero se empapa y después se corta con un microtomo, si es necesario. El medio donde se puede empapar la muestra se ha de elegir de modo que aquel no influya en ésta y la sección que se corte ha de ser lo suficientemente delgada como para que los electrones puedan penetrar en ella, es decir, menor de 50 nm. Si sólo se va a usar la muestra en este análisis, se puede hacer una réplica de ella, por evaporación térmica de grafito en una cámara de vacío, el cual es condensado en la superficie de la membrana. Por este método se reproducen fielmente las irregularidades de la superficie del material el cual se elimina disolviéndolo. De esta forma lo que se analiza es la réplica (32). Esto puede ser necesario hacerlo, en membranas poliméricas.

La máxima resolución del TEM es ~0.3 - 0.5 nm, mientras que para el SEM es 10 veces mayor, usándose en ambos casos un haz de electrones altamente energéticos. Cuando se usa el TEM, el espesor de la muestra debe ser del orden de las 0.05  $\mu\text{m}$  mientras que para el SEM la calidad de la imagen no va a estar afectada por el espesor de la muestra.

Viendo el proceso que siguen las muestras, nos damos cuenta que éstas se pueden dañar, sobre todo en membranas poliméricas o biológicas, lo cual hace más difícil su análisis. La *microscopía electrónica de barrido de emisión de campo* (FESEM) se desarrolló y usó, ya a principios de los años 80 (33) para observar las superficies de los poros en las membranas de ultrafiltración; hoy en día se han conseguido muy altas resoluciones (más de 0.7 nm) incluso con haces poco energéticos.

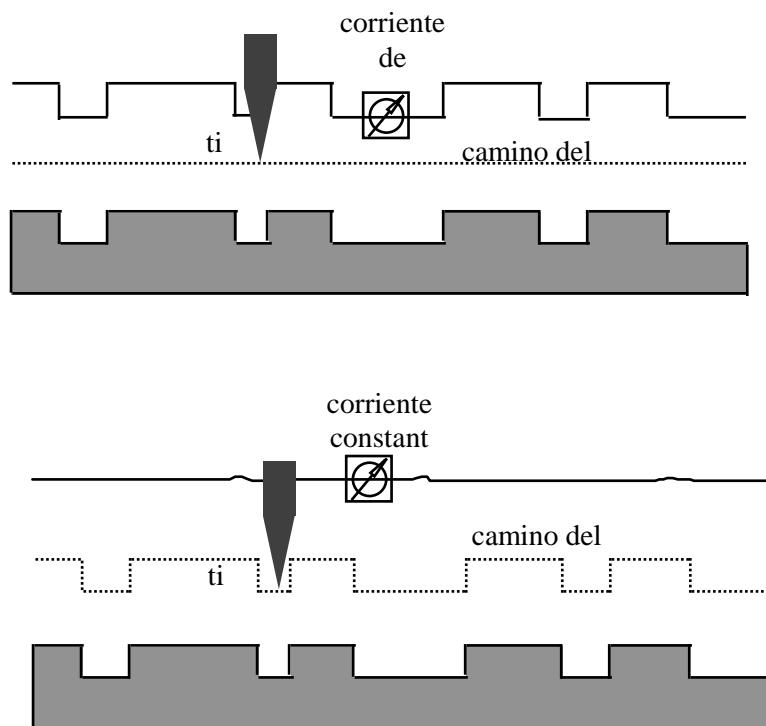
Todo este estudio se completa con un tratamiento estadístico de las imágenes, ya que éstas se pueden después digitalizar, almacenando los datos matricialmente. El mapa de datos resultante es fácil de analizar con un soporte informático adecuado.

### **B.2 - MICROSCOPIA DE SONDA: STM Y AFM**

La *microscopía de efecto túnel* (STM, Scanning Tunneling Microscopy) (34, 35) comenzó la revolución de este tipo de técnicas que ha continuado con la aparición de la *microscopía de sonda de barrido* (SPM, Scanning Probe Microscopy). Con el nombre de SPM se denomina a toda una familia de técnicas, no destructivas, con similares subcomponentes y diferentes sondas (y por tanto diferentes fundamentos físicos asociados a la medida). Las más conocidas son la *microscopía de fuerza atómica* (AFM, Atomic Force Microscopy) y la *microscopía de efecto túnel* (STM). A diferencia de la microscopía tradicional, la SPM basa su resolución en una afilada punta (*tip*) que actúa como sensor de la geometría superficial de la muestra. Hay tres características que distinguen esta microscopía: gran resolución, obtención de imágenes tridimensionales y la posibilidad de operar en diferentes medios (vacío, líquido, aire u otros gases). Estas características han permitido alcanzar ampliaciones de hasta  $10^8$  X, por lo que se pueden visualizar entornos atómicos o moleculares.

#### **a) Microscopía de efecto túnel**

En la STM se necesitan muestras eléctricamente conductoras ya que lo que aquí se detecta son las corrientes creadas por efecto túnel. Analizando el flujo de electrones desde la muestra hasta el tip (o viceversa) se puede mantener de forma precisa siempre la misma altura del tip sobre la muestra. La corriente de efecto túnel es función exponencial de la distancia; si la separación entre el tip y la muestra cambia en un 10 % (del orden de 10 Å), la corriente cambia en un orden de magnitud. Esa dependencia exponencial es la que le confiere su gran sensibilidad a la STM. La STM puede tener dos modos de operación: a altura constante o a corriente constante (ver figura 2.2).



**Figura 2. 2** Camino recorrido por el tip, de acuerdo con los dos modos de operación: altura constante y corriente constante

i) En el modo de ALTURA CONSTANTE, el tip viaja en un plano horizontal sobre la muestra y la corriente varía dependiendo de la topografía y de las propiedades eléctricas de esa superficie que se esté analizando. La corriente medida en cada punto de la superficie constituye el conjunto de datos, i.e., la imagen topográfica (36).

ii) En el modo de CORRIENTE CONSTANTE se usa un proceso de retroalimentación

(feedback) para mantener la corriente constante, ajustando la altura del escáner en cada medida; es ese movimiento del escáner lo que constituye el conjunto de datos. Si el sistema mantiene constante la corriente en un tanto por ciento, la altura debe mantenerse también constante en unos cientos de Angstroms.

Cada uno de los modos tiene sus ventajas e inconvenientes. El primero es más rápido porque el sistema no tiene que mover el escáner, pero sólo da información útil para superficies relativamente suaves. Sin embargo, el segundo permite analizar superficies irregulares con alta precisión aunque la medida dura más tiempo.

Desde el punto de vista de caracterización de membranas, este modo es útil para el estudio de muestras conductoras, o superficies que se hayan recubierto con alguna capa conductora como puede ser oro o algún otro metal.

### **b) Microscopía de fuerza atómica**

La AFM es una técnica de caracterización desarrollada recientemente<sup>2</sup>, la cual presenta una amplia gama de posibilidades de desarrollo y aplicación dentro del campo de la observación microscópica y en la caracterización de diferentes tipos de superficies (12, 37-39). Igual que para la STM, una pequeña punta (tip) recorre la superficie al mismo tiempo que se mueve verticalmente de acuerdo con sus interacciones con la muestra, sin necesidad de que en este caso la muestra sea conductora.

Ambas técnicas difieren en el método usado para detectar las interacciones. En la STM, el tip se coloca lo suficientemente cerca de la muestra como para permitir que la corriente fluya por efecto túnel, moviéndose el tip o la muestra para mantener constante esta corriente, como ya se ha indicado anteriormente. Sin embargo, en el AFM el tip está situado en el extremo de un brazo flexible (el cantilever) cuya deflexión, debida a fuerzas intermoleculares, puede ser detectada por la reflexión de un rayo láser debidamente focalizado que incide sobre un fotodetector (ver figuras 2.3 y 2.4). De esta forma vemos claramente que no es necesario que ambas partes sean conductoras, lo que precisamente hace que esta última técnica sea más conveniente para el estudio de la mayor parte de las membranas comerciales.

---

<sup>2</sup> La AFM apareció poco después que la STM, ambas a mediados de los años 80. Por el desarrollo de la STM sus autores (Gerd Binnig y Heinrich Rohrer) obtuvieron el premio Nobel de Física en 1986.

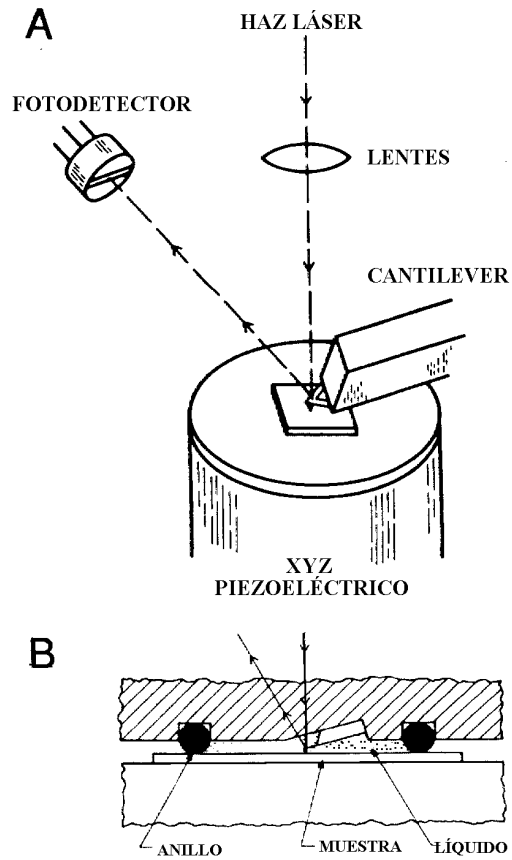


Figura 2. 3 A) Esquema del dispositivo de AFM B) Celda del fluido.

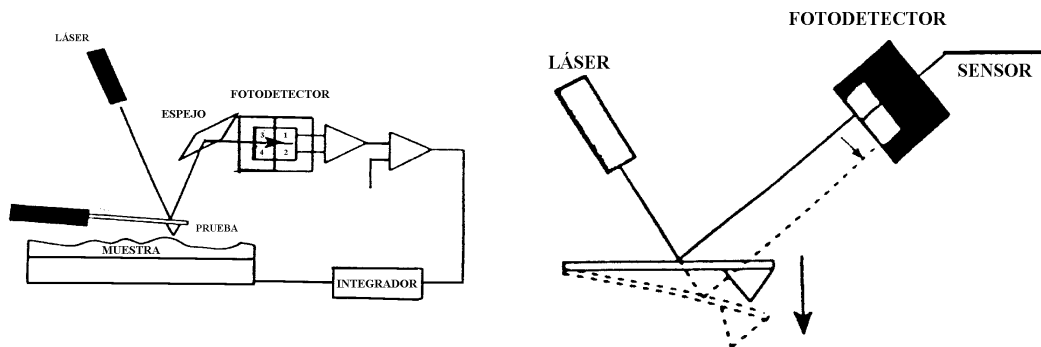
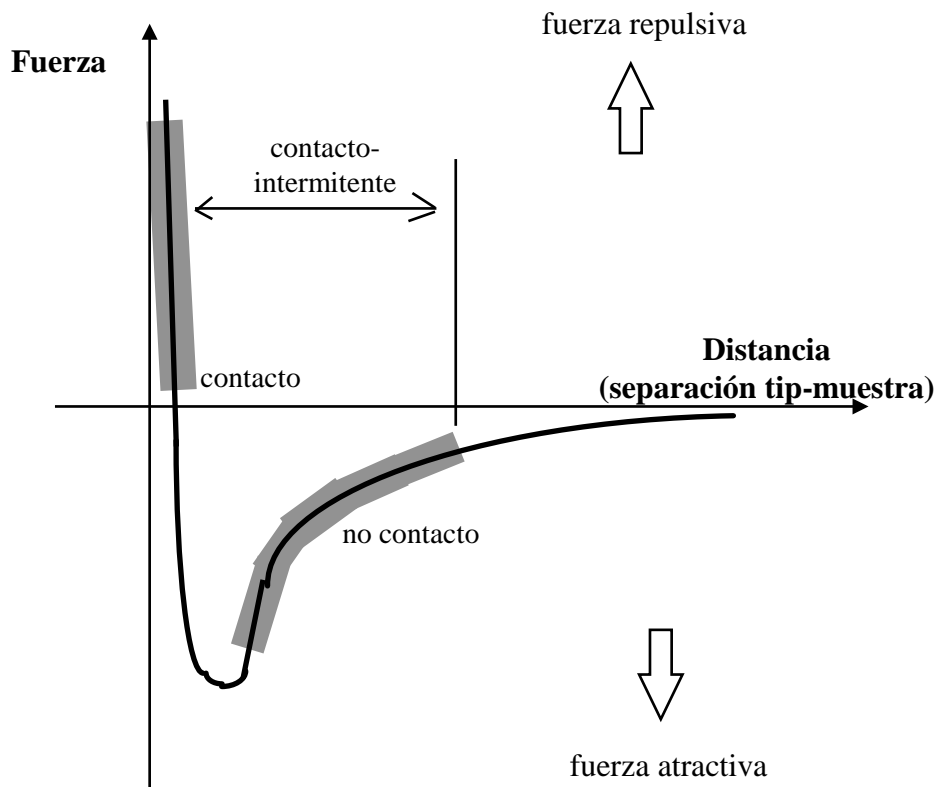


Figura 2. 4 Principio de operación del AFM.

Las distancias típicas entre la sonda (*tip*) y la muestra están en el rango de 0.1 a 100 nm. En este intervalo existen diferentes tipos de fuerzas cuyo balance final define la interacción resultante, atractiva o repulsiva.

La fuerza más común es la de Van der Waals. En la siguiente gráfica (figura 2.5) podemos ver el modo de actuación del AFM en función de la distancia que exista entre el tip y la muestra y, de este modo, del potencial de interacción.



**Figura 2. 5** Modo de actuación del AFM, en función de la distancia tip-muestra, y por tanto de la fuerza de interacción.

Existen básicamente tres modos de operación en AFM:

i) AFM DE MODO CONTACTO:

Las medidas de la topografía se obtienen deslizando el tip sobre la muestra, tocándola realmente, controlando el movimiento en las direcciones x e y, mientras se toman datos en la

dirección z, con lo que se obtienen datos en tres dimensiones (*imágenes topográficas*). La distancia entre el tip y la muestra es del orden de angstroms. Como puede verse en la curva de potencial (ver figura 2.5) las fuerzas que actúan cuando están los átomos en contacto son repulsivas, capaces de repeler el cantilever hacia atrás al intentar éste acercarse a la superficie. Junto con esta fuerza hay que considerar otras dos: la fuerza de capilaridad, ejercida por la delgada capa de agua u otros contaminantes presentes en la superficie debido a la humedad del ambiente, y la fuerza ejercida por el propio cantilever.

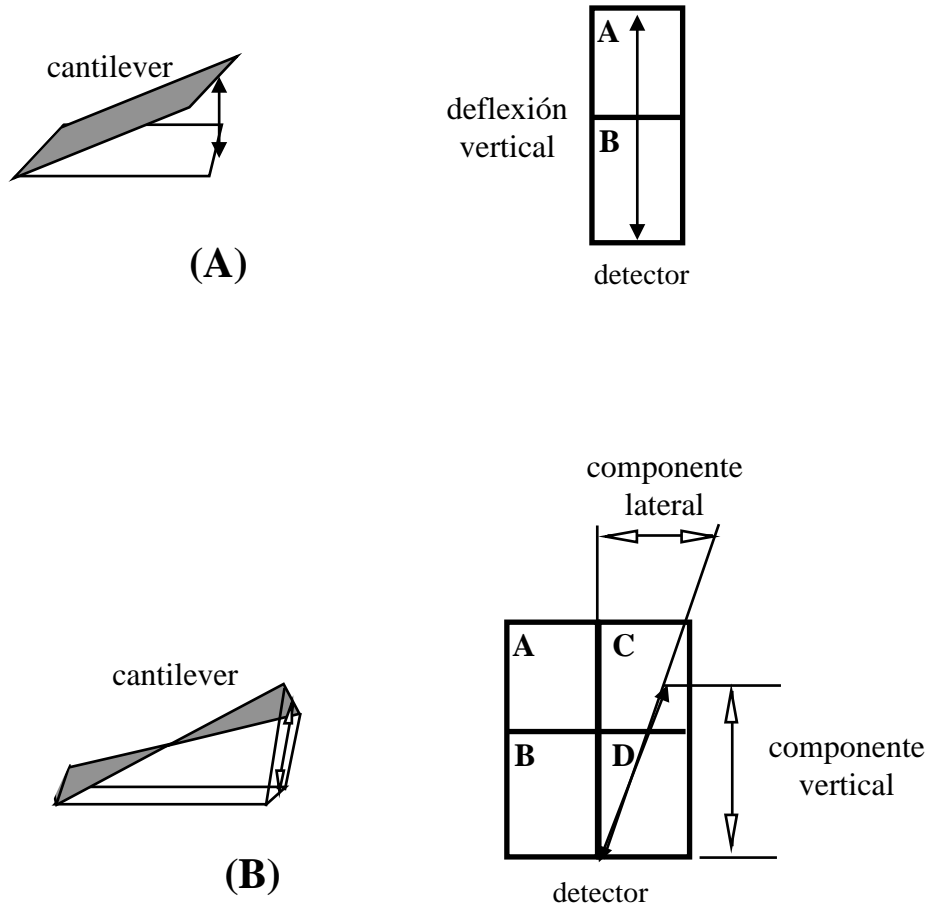
Para detectar la deflexión del cantilever se suelen emplear métodos ópticos, donde un rayo láser ilumina la parte de atrás del cantilever siendo recogida la variación del haz por un detector. Una vez que ha sido detectada esa deflexión, se puede generar el conjunto de datos topográficos operando de dos modos: altura constante o fuerza constante. En el primero, la variación espacial del movimiento del cantilever se usa directamente para generar esa serie de datos ya que la altura del escáner está fijada. En el modo de fuerza constante la deflexión del cantilever se usa como entrada para el circuito de retroalimentación que mueve el escáner en la dirección z, respondiendo a la topografía de forma que esa deflexión se mantenga constante. En este último modo, la velocidad de barrido está limitada por el tiempo de respuesta del circuito de retroalimentación, pero la fuerza ejercida está muy controlada; en general, se prefiere este modo en muchas más aplicaciones, sobre todo cuando las variaciones de altura de la muestra son grandes.

El modo de altura constante se usa para imágenes a escala atómica de superficies planas, donde la variación es pequeña y es el que se prefiere para imágenes de tiempo real donde es esencial una velocidad alta de barrido, que permite minimizar las vibraciones de baja frecuencia del sistema.

Al mismo tiempo que el AFM de contacto, se realiza *microscopía de fuerza lateral* (LFM, Lateral Force Mode), con la que se mide la torsión del cantilever mientras se mueve por la superficie, dando así información comparativa con la fricción de ésta o cambios en la pendiente. Este tipo de toma de imágenes es muy útil para detectar contaminantes o elementos embebidos en la superficie y que no se detectarían mediante las medidas de la topografía, es decir, permite diferenciar la existencia de muestras con topografía plana pero con zonas de distinto material. Hay una diferencia en el detector entre este modo y el AFM que sólo recoge una deflexión vertical, como aparece esquematizada en la figura 2.6.

La variante, *microscopía de fuerza modulada* (FMM, Force Modulation Microscopy), es otra forma de oscilación del tip que permite obtener, además de datos de la topografía de la superficie, información de las propiedades del material como es la dureza. El tip hace barridos en contacto con la superficie manteniendo su deflexión constante (como en el modo de fuerza constante); así la señal recibida será diferente según las propiedades elásticas de la muestra.

La resolución obtenida en el modo contacto puede llegar a ser del orden atómico, mayor que en el modo no contacto que veremos a continuación, pero con la desventaja que se puede destruir la muestra si ésta es muy blanda o bien el propio tip si la muestra, por el contrario, presenta gran dureza.



**Figura 2. 6** Deflexión del cantilever para AFM (A) y LFM (B).

El AFM de modo contacto se puede operar también en medios fluidos y es muy útil en el estudio de muestras biológicas en su estado natural.

ii) AFM DE MODO NO CONTACTO:

En este caso estamos en el rango de fuerzas atractivas (ver figura 2.5) entre la superficie y el tip, ya que éste no toca la muestra; con esto se evita dañar la muestra o por lo menos se minimiza el riesgo (40, 41). Sin embargo, tiene el problema de que el tip recorre la muestra por fuera de la capa de contaminación lo que hace que la fuerza total entre el tip y la muestra sea baja, en torno a  $10^{-12}$  N, y que algunos de los “accidentes” de la superficie no se



aprecien. En este modo la resolución es peor que en el caso anterior. La distancia sobre la muestra suele estar entre 10 y 100 nm. En el movimiento de oscilación del tip sobre la muestra se pueden detectar cambios de la fase o de la amplitud de la oscilación; variando la frecuencia y la amplitud el rango de toma de imágenes se amplía.

Algunas variantes de este método son:

- *Microscopía de fuerza magnética* (MFM, Magnetic Force Microscopy): lo que se detecta son cambios en la frecuencia de resonancia del cantilever inducidos por fuerzas de interacción de los campos magnéticos de la muestra y del tip, que está recubierto de una sustancia ferromagnética (con esta variación introducida, el sistema opera en modo no contacto). En este caso no sólo se obtiene información de la topografía de la muestra sino también de sus propiedades magnéticas, ya que en función de la distancia de separación del tip predominarán más una fuerzas que otras; mientras que para distancias más pequeñas son más fuertes las fuerzas de Van der Waals, para separaciones mayores persisten las magnéticas. De acuerdo con esto es posible tomar datos a distintas distancias de separación de modo que se pueden estudiar por separado los efectos topográficos de los magnéticos.

- *Microscopía de fuerza eléctrica* (EFM, Electric Force Microscopy): Entre el tip y la muestra se aplica un voltaje, mientras el cantilever recorre a esta muestra sin tocarla. El cantilever se mueve verticalmente cuando se detectan cambios estáticos, de modo que lo que aparece en las imágenes son las zonas cargadas de la superficie.

Otras variantes son: *microscopía de capacitancia de barrido* (SCM, Scanning Capacitance Microscopy), donde las imágenes resultan de variaciones en la capacitancia; *microscopía de barrido térmico* (TSM, Thermal Scanning Microscopy), que mide la conductividad térmica de la superficie; *microscopía óptica de barrido de campo cercano* (NSOM, Near-field Scanning Optical Microscopy), es un tipo especial de SPM que usa luz visible.

### iii) AFM DE MODO INTERMITENTE:

Es una variación del modo de contacto, operando de forma similar al no contacto, de modo que presenta las mejores características de ambos métodos. El cantilever oscila con su frecuencia de resonancia con una amplitud alta (sobre 100 nm) permitiendo que el tip toque la muestra durante la oscilación. Gracias a eso, la resolución de este modo es alta, pero disminuye el daño en la superficie y elimina las fuerzas laterales de fricción.

En el recorrido hecho por las diferentes variantes que presenta la microscopía de fuerza atómica, se ve que no sólo se está analizando la topografía de la muestra sino que también se pueden obtener otras propiedades de las superficies, analizando las diferentes fuerzas que hay entre la muestra y el tip. Así, por ejemplo, el contraste de fase da información sobre la adhesión y la viscoelasticidad. También es posible medir el gradiente en la distribución de fuerzas eléctricas y/o magnéticas. Las medidas de modulación de fuerzas nos dan idea de la elasticidad o rigidez relativa de la superficie y la microscopía de fuerza lateral analiza la fuerza de fricción entre el tip y la superficie de la muestra. Por último, la microscopía electroquímica mide la estructura de la superficie y las propiedades de materiales conductores, sumergidos en

disoluciones electrolíticas controlando o no el potencial. En muchas de estas técnicas es necesario hacer un tratamiento de los datos para eliminar la contribución de las imágenes topográficas.

### B.3 - ANÁLISIS COMPUTERIZADO DE LAS IMÁGENES MICROSCÓPICAS

El análisis computerizado puede llevarse a cabo mediante adecuados paquetes informáticos, incluso alguno de ellos son suministrados por los propios fabricantes de los microscopios electrónicos (Jeol, Leica, Karl Zeiss, Nikkon, etc.) como complemento a los aparatos.

En todos los casos las imágenes son primero digitalizadas, de forma que a cada pixel se le asigna un número dependiendo de la escala de grises (desde el 0 para el negro al 255 para el blanco). A continuación se hace una equalización de la imagen para eliminar cambios parásitos en los colores, debidos a una iluminación desigual. Por supuesto, para una buena equalización se requeriría una imagen de referencia con una muestra perfectamente plana del mismo material igualmente tratada y adquirida de la misma forma. Sin embargo, esto es imposible e incluso no conveniente ya que muchas veces esa iluminación no uniforme es debida a la propia rugosidad de la muestra. Lo que se puede hacer es usar el llamado “pseudoequalizador” dividiendo la imagen original en un número adecuado de rectángulos y eligiendo un nivel de intensidad de modo que el nivel del 95 % de los píxeles de ese rectángulo quede por debajo. Finalmente se interpolan linealmente esas intensidades de los diferentes rectángulos obteniéndose una nueva imagen restando esta última de la original.

Una vez que se han eliminado los efectos de iluminación, el espectro de grises se extiende para conseguir el máximo contraste y definición. Después se redefinen las imágenes de acuerdo con un nivel de grises según el cual sólo para unos pocos valores se les asigna el 1 y al resto 0. La imagen binaria resultante se mejora eliminando los píxeles aislados de forma que todos los 1 que queden se va a asumir que pertenecen a un poro. Por último, los bordes de los poros son suavizados para reducir la influencia de un tamaño finito de pixel y una baja definición.

Hay que tener en cuenta que una perfecta selección de esa escala umbral de grises es fundamental a la hora de realizar un correcto análisis de los poros que hemos asignado. Normalmente dicho espectro se analiza de forma que el umbral esté localizado en el valle entre pico y pico para así obtener una distribución casi binaria. Desgraciadamente, hay veces en que el espectro es tan plano que esta técnica es sólo una ayuda para realizar una correcta elección del umbral (16) En cualquier caso, una previa inspección visual facilita el proceso de selección de posibles candidatos como valores umbrales que pueden ser válidos.

Directamente de estas imágenes se pueden obtener algunos parámetros interesantes (17, 42, 43) como son: la densidad superficial de poros por unidad de superficie ( $N_T$ ), y la porosidad ( $\Theta$ ). También se pueden seleccionar otros parámetros si lo que se quiere determinar es la distribución de poros, como podrían ser el área de poro ( $A_p$ ) o el perímetro de poro ( $P_p$ ),

además de otros parámetros que se pueden obtener de forma indirecta, como son:

El *diámetro equivalente o diámetro de poro de Feret*:

$$d_p = 2\sqrt{\frac{A_p}{\pi}} \quad \text{Ec. 2. 1}$$

y el *factor de forma*:

$$s_p = 4\pi \frac{A_p}{P_p^2} \quad \text{Ec. 2. 2}$$

De acuerdo con estas definiciones, el diámetro equivalente de poro es el diámetro de un poro de área  $A_p$  con sección circular en la superficie, y el factor de forma es la razón entre el área real del poro y el correspondiente área de un círculo con el mismo perímetro; según esto  $s_p$  debe ser 1 para secciones perfectamente circulares.

El área y el perímetro de cada poro se pueden medir directamente a partir de las microfotografías, mientras que el diámetro y el factor de forma se calculan usando las ecuaciones 2.1 y 2.2. Trabajando de esta forma, para cada membrana, se obtienen 4 distribuciones de poro: el área de poro, el perímetro, el diámetro y el factor de forma.

Con de las imágenes de AFM, también se obtiene información sobre la altura lo cual permite estudiar en mayor profundidad las entradas de los poros. En este caso, siempre es posible usar las proyecciones planas de la superficie en diferentes alturas junto con los perfiles de nivel obtenidos de diferentes líneas elegidas al azar (44). El uso simultáneo de imágenes y de perfiles facilita la identificación de la entrada de los poros individuales (sin embargo, el ancho del diámetro en el poro, puede no estar correctamente determinado por el AFM de la superficie, debido a la convolución entre el extremo del tip y el poro).

De las imágenes de AFM se pueden obtener otros parámetros que generalmente se completan con un análisis de línea gracias al software que facilita el propio dispositivo. En particular, uno de ellos es la rugosidad. Este análisis está basado en la determinación de las alturas del tip sobre la línea base o nivel de referencia,  $Z$ . Después, haciendo un tratamiento estadístico de dichas alturas se puede obtener la mediana de ese valor,  $Z_{med}$  y el valor medio,  $Z_m$ , o la máxima altura pico-valle en el perfil,  $R_t$ .

Por tanto, la rugosidad media,  $R_a$ , se puede definir como:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n |Z_i - Z_m| \quad \text{Ec. 2. 3}$$

donde  $n$  es el número total de puntos en la matriz imagen. También se suele calcular la rugosidad cuadrática media,  $R_{ms}$ , a partir de la transformada de Fourier del perfil.

### C. MÉTODOS DE PENETRACIÓN DE LÍQUIDOS

Es sabido que cuando una gota de líquido cae libremente en un fluido, p.e. agua en aire, o en otra fase líquida inmisible, la gota tiende a disminuir su superficie. Si el tamaño de la gota y su densidad son tan pequeños que los efectos gravitatorios se pueden despreciar, la gota adquiere una forma esférica. Se alcanza el equilibrio cuando el trabajo hecho por la superficie para decrecer el radio es igual al trabajo de compresión del líquido. La descripción matemática de este fenómeno nos lleva a la ecuación de Young- Laplace (1805) (45, 46), que establece que la diferencia de presión entre ambas fases,  $\Delta p$ , es directamente proporcional a la tensión superficial de la interfase,  $\gamma$ , e inversamente proporcional al radio de la gota,  $R_d$ :

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R_d} \quad \text{Ec. 2. 4}$$

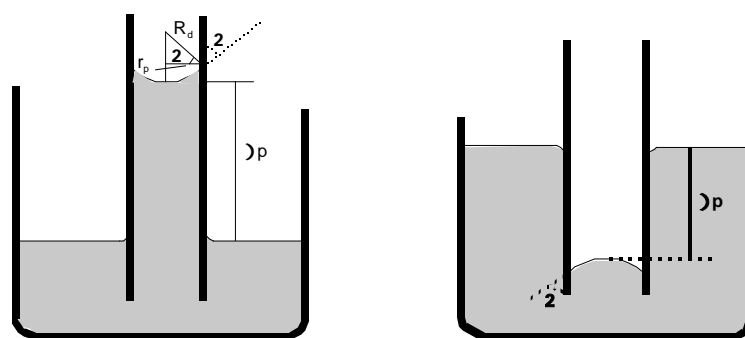
Esta ecuación se puede expresar de forma más general, para cualquier superficie:

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Ec. 2. 5}$$

siendo  $R_1$  y  $R_2$  los radios de curvatura que definen la superficie. Cuando  $R_1 = R_2$ , la superficie es esférica.

Cuando la interfase gas-líquido o líquido-líquido se restringe a moverse en el interior de un tubo capilar, el comportamiento de la superficie está también condicionado por la interfase líquido-sólido. Teniendo en cuenta que el sólido no puede cambiar ni su forma ni su tamaño, sólo cambiará el líquido. El menisco en las interfases de líquido-líquido o líquido-gas será cóncavo o convexo dependiendo de la interacción líquido-sólido; y estará determinado por la ecuación de Young-Laplace. Si el diámetro de tubo es suficientemente pequeño (como es en un tubo capilar) podemos considerar este menisco como un segmento esférico del radio  $R_d$ . De acuerdo con la figura 2.7, el radio de la esfera está relacionado con el radio del capilar  $r_p$  por:  $r_p = R_d |\cos \theta|$ , siendo  $\theta$  el ángulo de contacto. De acuerdo con esto, la presión necesaria para introducir o expeler un fluido del capilar vendrá dada por la ecuación de Young-Laplace en la forma:

$$\Delta p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r_p} \quad \text{Ec. 2. 6}$$



**Figura 2. 7** Ángulo de contacto de un líquido humectante (a) y no humectante (b) dentro de un capilar. Las diferencias de presión se muestran en términos del ascenso o depresión bajo un campo gravitatorio.

Hay que destacar que, para líquidos no humectantes ( $\theta > 90^\circ$ ),  $\Delta p$  es negativo. Esta ecuación es conocida como la *ecuación de Washburn* (47). Por otra parte, si el ángulo de contacto es cero,  $\cos \theta = 1$ , y en este caso la ecuación se denomina *ecuación de Cantor*.

Bechhold en 1908 (48) fue el primero en usar la ecuación de Cantor para evaluar el tamaño de poro midiendo la presión necesaria para hacer fluir aire a través de la membrana empapada de agua. Este método así desarrollado se ha usado frecuentemente para caracterizar membranas, y se le ha llamado *Método del Punto de Burbuja*. Este método sólo es útil para obtener el tamaño máximo de poro presente en la distribución de poros correspondiente a la mínima presión necesaria para evaluar el tamaño de poro, p.e. para  $0.01 \mu\text{m}$  la presión puede ser de 145 bar, si la interfase es agua-aire.

Para evitar tener que usar muy altas presiones, Bechhold et al. y Erbe (13, 49, 50) usaron dos líquidos diferentes en lugar de una interfase aire-líquido, reduciéndose así apreciablemente la tensión superficial. Por ejemplo, para una interfase de agua con alcohol isopropílico, se pueden medir tamaños de poros 40 veces menores que con la interfase aire-agua, utilizando el mismo valor de  $\Delta p$ .

Bechhold et al. (13) encontraron que el tamaño de poro observado depende de la velocidad de incremento de presión:

$$r_p = \frac{2\gamma}{\Delta p} \left\{ 1 + \frac{2\Delta x}{\gamma} \left[ \frac{d(\Delta p)}{dt} \bar{\eta} \right]^{1/2} \right\} \quad \text{Ec. 2. 7}$$

donde  $\bar{\eta}$  es la viscosidad media del líquido permeante e  $\Delta x$  el espesor de la membrana.

### C.1 - DESPLAZAMIENTO DE LÍQUIDO

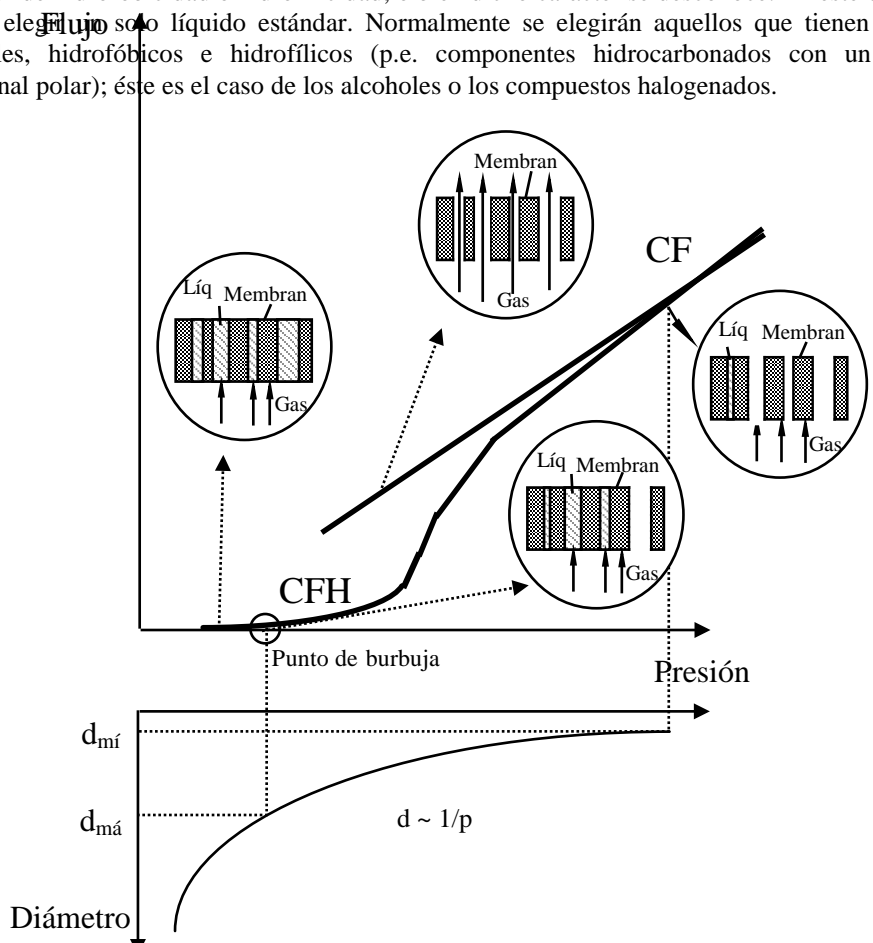
Los métodos de punto de burbuja y permeabilidad se pueden combinar para obtener la distribución de tamaños de poro. Los incrementos de presión aplicada permiten calcular el número de poros correspondientes a cada diámetro presente en la distribución (51). El método ha sido mejorado recientemente para las interfases líquido-gas, (52, 53) y líquido-líquido (54, 55), permitiendo la evaluación del tamaño de poro correspondiente a un amplio rango de materiales porosos.

#### a) Interfase gas-líquido

Se somete a la muestra húmeda a una presión que va aumentando, presión aplicada por una fuente de gas. A medida que la presión del gas aumenta, alcanzará un punto donde puede superar la tensión superficial del líquido en los poros mayores con lo que éste será expelido. Un aumento de la presión todavía mayor, permite expulsar el líquido de los poros más pequeños, de acuerdo con la ecuación de Washburn. Cuando se van abriendo los poros de distintos tamaños, el flujo de gas (en volumen)  $J_v$ , aumenta sucesivamente hasta que todos los poros están vacíos. Representando la presión aplicada con el flujo de gas a través de la muestra cuando el líquido está siendo expelido, la curva obtenida se denomina: curva de flujo húmedo. Si después se continúa aplicando aire a la muestra seca (ya que no hay líquido en el interior de sus poros) se obtiene la curva de flujo seco. En la figura 2.8 se presentan las distintas etapas que comportan estas curvas.

El rango de aplicabilidad de este método depende de las características del líquido en el que se sumerge a la membrana, debido tanto a la tensión superficial de la interfase gas-líquido como al ángulo de contacto entre el líquido y el material de la membrana. Para aumentar el rango de aplicabilidad, se necesita que el líquido tenga la menor tensión superficial posible y que el ángulo de contacto esté lo más cerca posible de cero. Hay un conjunto de líquidos orgánicos que tiene una tensión superficial baja, entre 15 y 20 mN/m<sup>2</sup> a temperaturas entre 293 y 313 K. Tienen además un ángulo de contacto cero con la mayoría de las membranas. En este caso, deberían permitir el análisis de tamaños de poro por debajo de 0.1 µm, con una presión aplicada en torno a 10 bar.

Dado que el ángulo de contacto depende de la interacción entre la membrana y el líquido, según la membrana que se vaya a analizar, se usará distinto líquido. De hecho, líquidos con baja constante dieléctrica (líquidos hidrofóbicos) deberían seleccionarse en el caso de membranas hidrofóbicas, mientras que los de constante dieléctrica alta se usarían para membranas hidrofílicas. Esto es un inconveniente cuando se tiene materiales con distinto carácter de hidrofobicidad o hidrofiliicidad, o bien dicho carácter se desconoce. En este caso, es mejor elegir solo líquido estándar. Normalmente se elegirán aquellos que tienen ambos radicales, hidrofóbicos e hidrofílicos (p.e. componentes hidrocarbonados con un grupo funcional polar); éste es el caso de los alcoholes o los compuestos halogenados.



**Figura 2. 8** Etapas que se suceden en el método de *Punto de Burbuja*, al aplicar una presión (por una fuente de gas) a una muestra humedecida previamente.

Otra característica interesante que hay que tener en cuenta, a la hora de seleccionar un líquido, es la compatibilidad química con la mayoría de los materiales poliméricos usados en la fabricación de las membranas (es un hecho de sobra conocido, que las membranas inorgánicas no presentan problemas de compatibilidad química) y una baja presión de vapor en las condiciones de presión y temperatura a las que se trabajen. Este último aspecto es especialmente importante porque la evaporación del líquido durante la medida conduce a errores en los resultados. Finalmente, hay que reseñar que, dado que este tipo de medidas se desarrollan de forma dinámica, es conveniente escoger líquidos con viscosidades lo más bajas posibles para evitar la influencia de la velocidad de medida en el resultado.

Un buen candidato como líquido humectante es el alcohol isopropílico, que tiene una tensión superficial (aire-alcohol) de 20.86 mN/m<sup>2</sup> y una presión de vapor de 5.8 kPa a 298 K. Hay también líquidos comerciales, especialmente diseñados para este tipo de estudios y con esas propiedades que hemos señalado bastante optimizadas (p.e. Porofil<sup>®</sup> de Coulter, con una tensión superficial de 16 mN/m y una presión de vapor de 400 Pa a 298 K).

El flujo en volumen para la curva húmeda,  $J_v^w$ , y para la seca,  $J_v^d$ , frente a la presión aplicada permite evaluar diferentes parámetros estadísticos (56-58). El flujo acumulativo para los poros con diámetro inferior a  $d_p(j)$  es:

$$f_a(j) = \frac{J_v^w(j)}{J_v^d(j)} \quad \text{Ec. 2. 8}$$

y el flujo diferencial a través de poros de la clase  $j$ -ésima ( $j=1, \dots, n$ ), i.e. con un tamaño de poro  $d_p(j)$ , es:

$$f_d(j) = \frac{f_a(j+1) - f_a(j-1)}{2} \quad \text{Ec. 2. 9}$$

Teniendo en cuenta que el flujo es proporcional al área del poro, la fracción de poros con tamaño  $d_p(j)$  es:

$$n_d(j) = K \frac{f_d(j)}{d_p(j)^2} \quad \text{Ec. 2. 10}$$

donde  $K$  es un factor de normalización que puede ser calculado de la forma

$$K = \frac{f_a(n)}{n'_a(n)} \quad \text{Ec. 2. 11}$$

siendo n el número de clases de tamaños y

$$n'_a(n) = \sum_{j=0}^n n'_d(j) \quad \text{Ec. 2. 12}$$

con

$$n'_d(j) = \frac{f_d(j)}{d_p(j)^2} \quad \text{Ec. 2. 13}$$

Por último, la distribución acumulada de número de poros es

$$n_a(j) = \sum_{k=1}^j n_d(k) \quad \text{Ec. 2. 14}$$

De esta forma se pueden obtener la distribución acumulada y la diferencial del número de poros relativo y del flujo,  $n_a$ ,  $n_d$ ,  $f_a$  y  $f_d$ . Sin embargo, si se quiere calcular el número absoluto de poros y la porosidad hay que asumir un modelo para el flujo de gas a través de los poros.

Dicho modelo, debe ser determinado por la relación entre el camino libre medio de las moléculas de gas y el tamaño de poro. A primera vista, los tres modelos más sencillos que se pueden proponer son el flujo viscoso de Hagen-Poiseuille, el flujo molecular de Knudsen y algún régimen intermedio entre ambos.

#### i) MODELO DE HAGEN-POISEUILLE

El flujo de volumen para cada diámetro de poro de la distribución viene dado por la llamada *ecuación de Hagen-Poiseuille* (4):

$$J_v(d_p) = \frac{\pi N(d_p) d_p^4 \Delta p}{128 \eta \psi \Delta x} \quad \text{Ec. 2. 15}$$

donde  $N(d_p)$  es el número de poros de diámetro  $d_p$ ,  $\psi$  el factor de tortuosidad,  $\eta$  la viscosidad del gas y  $\Delta x$  el espesor de la membrana.

Si suponemos que todos los poros tienen una sección normal circular la Ec.2.15 queda de la forma:



$$J_v(d_p) = \frac{\Theta(d_p)}{32} \frac{d_p^2}{\eta\psi} \frac{\Delta p}{\Delta x} \quad \text{Ec. 2. 16}$$

siendo  $\Theta(d_p)$  la porosidad para los poros de diámetro  $d_p$  (área de la superficie filtrante activa dividida por el área total de la membrana).

Algunas membranas, principalmente las inorgánicas, tienen una estructura granular. De acuerdo con este modelo, una membrana de ultrafiltración estaría compuesta de gránulos de diámetro  $d_g$  con un flujo de volumen dado por, (4, 59).

$$J_v = \frac{\Theta_v^3(d_p^2)}{72(1 - \Theta_v)^2} \left( \frac{d_g^2}{\eta\psi} \right) \frac{\Delta p}{\Delta x} \quad \text{Ec. 2. 17}$$

donde  $\Theta_v$  es la porosidad volumétrica o total, de acuerdo con la *ecuación de Carman-Kozeny*. Este modelo lleva a los mismos resultados que la ecuación de Hagen-Poiseuille para iguales poros, si el diámetro de poro equivalente está definido como:

$$d_p = \frac{2}{3} \left( \frac{\Theta_v}{1 - \Theta_v} \right) d_g \quad \text{Ec. 2. 18}$$

## ii) MODELO DE KNUDSEN

Las ecuaciones anteriores son estrictamente válidas sólo si el camino libre medio de las moléculas del gas ( $\lambda$ ) es mucho menor que el diámetro ( $d_p$ ) del poro, ya que únicamente en este caso se puede ignorar el efecto de las colisiones de las moléculas contra las paredes internas de los poros, de modo que ahí la velocidad de transporte es cero. Si esas condiciones no se cumplen, no se pueden aplicar las ecuaciones básicas para flujo viscoso.

El recorrido libre medio ( $\lambda$ ) para un gas ideal viene dado por:

$$\lambda = \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \left( \frac{kT}{p'} \right) \frac{1}{d_m^2} \quad \text{Ec. 2. 19}$$

siendo  $p'$  la presión,  $d_m$  el diámetro molecular,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura.

Cuando la presión y/o el tamaño de poro son demasiado bajos, de modo que  $\lambda$  excede el diámetro de poro, el flujo se puede tratar aplicando la teoría cinética de los gases. El flujo en este límite se conoce como *difusión molecular libre* o *flujo de Knudsen*. En este caso el flujo de gas viene determinado casi totalmente por las colisiones de las moléculas con la pared del capilar, la cual puede considerarse altamente irregular dando lugar a una reflexión difusa de las

## 2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS

---

moléculas del gas después de las colisiones. En este caso el flujo vendrá dado por **(4, 60)**:

$$J_v(d_p) = \frac{2\pi N(d_p)}{3} \left( \frac{RT}{8\pi M_w} \right)^{1/2} \frac{d_p^3}{p_d \psi} \frac{\Delta p}{\Delta x} \quad \text{Ec. 2. 20}$$

donde  $M_w$  es el peso molecular del gas,  $R$  es la constante de los gases ideales y  $p_d$  es la presión a la salida del capilar (52).

### iii) TRANSICIONES KNUDSEN-POISEUILLE

En la región donde  $\lambda$  y  $d_p$  son comparables no es posible aplicar la teoría cinética de los gases. Sin embargo, si  $\lambda$  es inferior a  $d_p$ , pero del mismo orden de magnitud, es posible utilizar la fórmula de Poiseuille, añadiéndole un término correctivo, el cual dará cuenta del efecto de deslizamiento en la superficie del poro. El flujo que resulta es:

$$J_v(d_p) = \frac{\pi N(d_p)}{\psi} \frac{\Delta p}{\Delta x} \left[ \frac{d_p^4}{128\eta} + \left( \frac{\pi RT}{8M_w} \right)^{1/2} \frac{d_p^3}{8p} \right] \quad \text{Ec. 2. 21}$$

Para un gas dado, el problema que se plantea, y que ya ha sido ampliamente discutido (61, 62) es saber cual es el radio límite a partir del cual deja de ser válido un modelo y hay que aplicar otro. Esta cuestión ha sido estudiada previamente en este Departamento (63), para el caso en que el gas utilizado sea aire seco ( $M_w = 29 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  y  $\eta = 1.904 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ), a una temperatura de 313 K y suponiendo un factor de tortuosidad  $\psi=1$  a una presión ambiente de  $p=1 \text{ atm}$ . El resultado obtenido (ver figura 2.9) indica que para diámetros de poro inferiores a  $d_p=0.96 \text{ }\mu\text{m}$  se debe usar el modelo de Knudsen, mientras que para diámetros superiores se debe aplicar el de Poiseuille. Por supuesto, en una zona más o menos amplia, alrededor de ese radio límite, el flujo se describirá por una curva suavizada.

Si suponemos que para los poros de la  $m$ -ésima clase, con un diámetro menor que  $d_p = 0.96 \text{ }\mu\text{m}$  el transporte es tipo Knudsen mientras que para diámetros mayores de este valor hay un flujo viscoso, el número total de poros por unidad de superficie,  $N_T(j)$  es:

$$N_T(j) = \frac{L_p(j)}{l_p} \quad \text{Ec. 2. 22}$$

donde  $L_p(j)$  es la permeabilidad del aire a través de la matriz porosa a la  $j$ -ésima presión, mientras que  $l_p$  es:

$$l_p = \frac{\pi}{\Delta x} \left[ \frac{2}{3p} \left( \frac{RT}{8\pi M_w} \right)^{1/2} \sum_{j=1}^m n_d(j) d_p^3(j) + \frac{1}{128\eta} \sum n_d(j) d_p^4(j) \right] \quad \text{Ec. 2. 23}$$

Debido a la no-idealidad, la permeabilidad de aire de la membrana seca no es constante. De ahí que cuando calculamos  $N_T$  se obtienen diferentes valores para cada presión. Por último, la distribución diferencial absoluta de poros por unidad de superficie será:

$$N_d(j) = n_d(j)N_T(j) \quad \text{Ec. 2. 24}$$

Y la distribución absoluta acumulada es:

$$N_a(j) = \sum_{k=1}^j N_d(k) \quad \text{Ec. 2. 25}$$

de tal forma que la densidad superficial total de poros será  $N_a(n)$ .

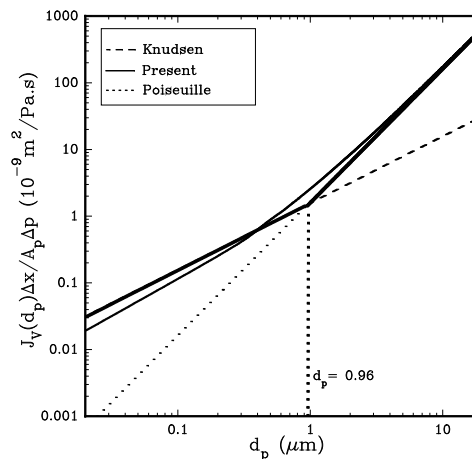


Figura 2. 9 Estudio del radio límite entre los modelos de Knudsen y Hagen-Poiseuille.

### b) Interfase líquido-líquido

La distribución de poros también se puede evaluar usando dos líquidos inmiscibles, uno de ellos que empape la estructura y otro que sea el líquido permeante, el cual expelle al primero (55, 64) Esta técnica permite determinar el tamaño de poro desde 5 a 140 nm usando un líquido inmiscible que tenga una tensión superficial suficientemente baja; esto permite caracterizar membranas típicamente de ultrafiltración. La principal ventaja de esta técnica es que no es necesario aplicar altas presiones (siempre por debajo de 10 bar). Algunas parejas de líquidos que se pueden usar son: agua destilada e isobutanol saturado con agua ( $\gamma = 1.7$  mN/m), agua destilada y una mezcla de isobutanol, metanol y agua (5:1:4 v/v) ( $\gamma = 0.8$  mN/m) o agua destilada y una mezcla de isobutanol, metanol y agua (15:7:25) ( $\gamma = 0.35$  mN/m) (55).

Evidentemente, aquí no es necesario analizar los distintos regímenes del fluido; además, el fluido permeante es un líquido, por lo que la determinación del número de poros requiere un modelo de flujo viscoso. Si hacemos las suposiciones normales acerca de la geometría del poro se deben aplicar o bien el modelo de Carman-Kozeny o el de Hagen-Poiseuille.

En el caso de membranas hidrofílicas, cuando se usan líquidos como los que hemos dicho, es razonable suponer ángulo de contacto cero (o cercano) y usar la ecuación de Cantor para relacionar la presión aplicada y el tamaño de poro. El proceso de cálculo después para evaluar el flujo diferencial y la distribución de número de poros es el mismo que para la interfase gas-líquido.

Usando esta técnica se han obtenido resultados altamente satisfactorios, tanto para membranas simétricas como asimétricas.

## **C.2 - POROSIMETRÍA DE MERCURIO**

Otro método de caracterización que se puede incluir dentro de los basados en la ecuación de Laplace es la porosimetría de mercurio. El método (también propuesto primeramente por Washburn) (65) fue desarrollado por Ritter y (3) y aplicado por primera vez para caracterizar membranas por Honold y Skau (66). El método ha demostrado gran validez y utilidad para caracterizar: distribuciones de tamaño de poro, la estructura del poro, áreas superficiales específicas y porosidades. En este caso, la interfase que aparece dentro de los poros es la de mercurio-aire, siendo aplicable la fórmula de Washburn. Sin embargo, el mercurio no moja prácticamente ningún tipo de muestra, con lo que el ángulo de contacto oscilará entre 112° y 150° (3, 65).

Las gráficas que se obtienen, si representamos el volumen intruido o extruido frente a la presión se llaman porogramas y pueden presentar una gran variedad de formas, dependiendo de las características de la distribución de poros y de la geometría de éstas. No obstante, hay dos rasgos comunes que siempre presentan los porogramas:

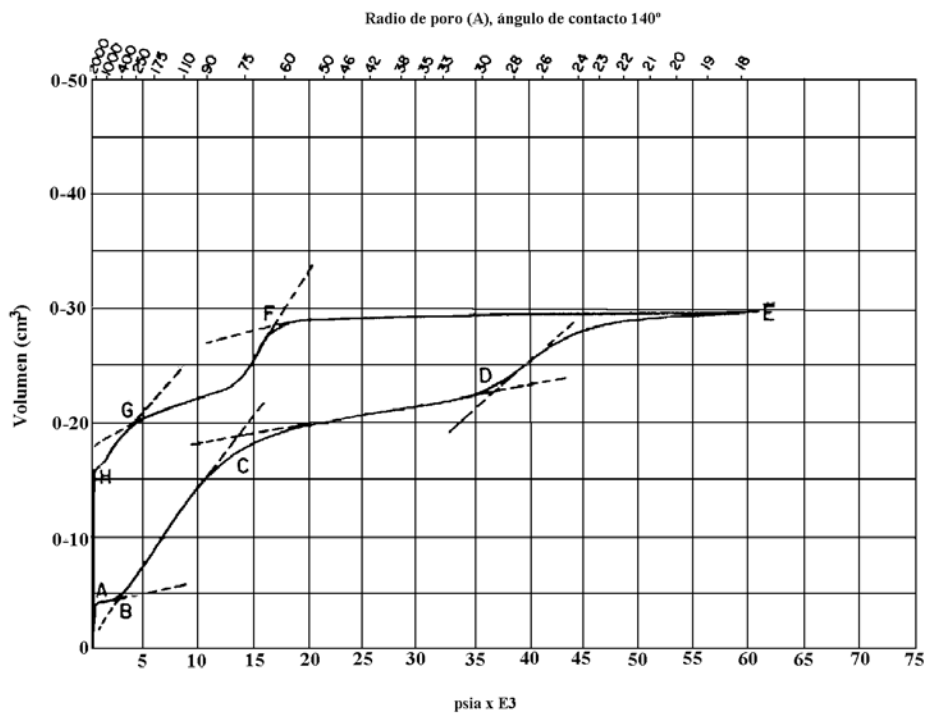
- 1) Siempre hay histéresis; i.e., el recorrido para la extrusión no coincide con el de la intrusión.
- 2) Además, después de que se ha completado un ciclo de intrusión-extrusión, siempre queda retenida una pequeña porción de mercurio en la muestra (el denominado atrapamiento del mercurio en los poros) lo que evita que las curvas se cierren. Este fenómeno normalmente cesa después de la segunda presurización-despresurización.

En la figura 2.10 se muestra la forma típica de estos porogramas. Como se puede ver, la intrusión inicial a presiones bajas es debida a la penetración en los espacios que hay entre las

## 2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS

partículas cuando la muestra está en polvo. La pequeña pendiente positiva que entre los puntos A y B proviene del llenado del volumen toroidal entre las partículas que están en contacto. A medida que la presión es mayor, la penetración será más profunda llenado cavidades cada vez más estrechas. Dependiendo del tamaño, de la distribución de tamaños, de la forma y de la geometría de empaquetamiento de las partículas, los huecos y orificios se irán llenando progresivamente. Entre los puntos B y C se estarían llenando cavidades con un tamaño, que en el caso de ser cilindros, correspondería a una sección circular de 1000 nm de radio. Entre C y D el rango de tamaños estaría entre 300 a 750 nm. En el punto D la intrusión comienza en un rango de poros con mucho menor radio (290 nm), hasta llegar a la presión máxima de intrusión.

Para la extrusión, los poros que se empezaron a llenar en el punto D se empiezan a vaciar en el punto F, y para los poros entre los puntos B y C, comenzarán en G. El ciclo termina en el punto H de la curva de extrusión, aunque éste no se cierre.



**Figura 2. 10** Porograma resultante de la intrusión y extrusión de mercurio en una muestra (3).

Normalmente ambos fenómenos se han atribuido a los poros en forma de tintero (ink-bottle) (ver figura 2.11) (67). Esta explicación conlleva la suposición de una distribución de dichos poros muy expandida. Un razonamiento posiblemente más realista para explicar la histéresis y el atrapamiento es suponer una red de poros de tamaños distintos e interconectados. Androutopoulos y Mann (68), han calculado las consecuencias de suponer una red cuadrada bidimensional de poros cilíndricos interconectados. Lo que se predice coincide con el comportamiento de histéresis y de atrapamiento de los materiales catalíticos donde se puede

asumir una estructura en bolas. Lowell y Shields (69, 70), por otro lado, demostraron que la superposición de ambas curvas (intrusión y extrusión) es posible, al menos en un segundo y siguientes ciclos, siempre y cuando el ángulo de contacto se ajuste de modo que se diferencie entre el ángulo de avance y el de retroceso. Sin embargo, en el primer ciclo el porograma no puede cerrarse, debido al atrapamiento del mercurio, el cual varía mucho (puede ir desde casi cero a valores cercanos al 100 %) (68).

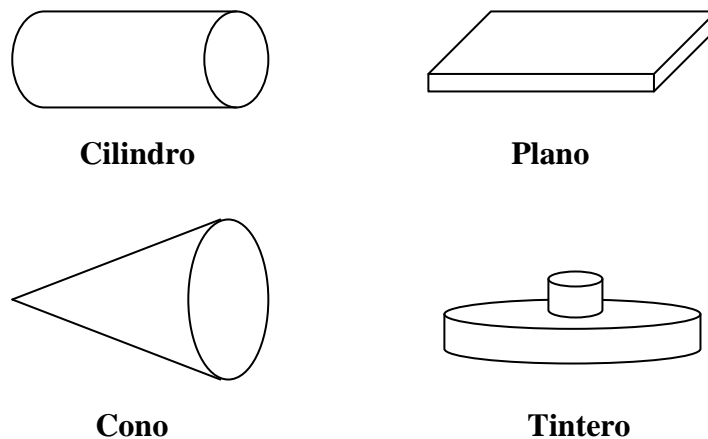


Figura 2. 11 Formas típicas de los poros.

Como ya se ha comentado anteriormente, la porosimetría de intrusión de mercurio se ha venido usando desde hace tiempo como una técnica experimental estándar de caracterización de poros y de estructura porosa. El rango de aplicación más normal va desde 0.002 a 1000  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro. Sin embargo, para conseguir llegar a valores más bajos se necesitarían presiones realmente altas, por encima de 4500 bar, lo cual aumenta el riesgo de distorsión y destrucción de la estructura porosa.

Algunos fabricantes de porosímetros de mercurio son: Carlo Erba, Fissons, Micromeritics y Quantachrome Co.. En casi todos los porosímetros, la cantidad de mercurio intruida está determinada por el descenso del nivel de la interfase entre el mercurio y el líquido que comprime. Todos los porosímetros incluyen ciertas características comunes. La muestra primero es evacuada y después el penetrómetro se llena con mercurio en el puerto de bajas presiones. El segundo paso en el análisis de bajas presiones, es la recogida de datos de presiones hasta el último punto de bajas presiones que se haya especificado. Cuando se completa este primer análisis, se realiza el correspondiente a altas presiones hasta el valor máximo. Los datos de volumen de poro se calculan evaluando el volumen de mercurio que permanece, reduciendo lentamente la presión aplicada. Los dispositivos comerciales que se fabrican pueden trabajar en dos modos distintos: el incremental y el continuo. En el primero la presión, o cantidad de mercurio introducido, se va aumentando poco a poco permitiendo que el

sistema se establezca antes de cada etapa. En el modo continuo la presión se va aumentando continuamente de acuerdo con un ritmo que se ha fijado previamente (32).

A partir de los datos de volumen intruido frente a la presión aplicada se puede obtener la distribución de tamaños de poro de la siguiente forma. La distribución diferencial para volúmenes específicos,  $D_v(d_p)$ :

$$D_v(d_p) = \frac{p}{d_p} \frac{dV}{dp} \quad \text{Ec. 2. 26}$$

siendo  $p$  la presión aplicada,  $d_p$  el diámetro correspondiente a la presión de acuerdo con la ecuación de Washburn,  $V$  el volumen específico (volumen de mercurio dividido entre el peso de muestra) y  $dV/dp$  la derivada del volumen específico intruido frente a la presión. Normalmente, el software de adquisición de datos usa unos algoritmos adecuados de derivación para suavizar un poco el resultado de las curvas. La población relativa de poros de cada clase se obtiene de:

$$n_d(j) = \frac{\frac{D_v(d_p) - [d_p(j) - d_p(j-1)]}{\left\{ \frac{[d_p(j) + d_p(j-1)]}{2} \right\}^2}}{\sum_{i=1}^n \left( \frac{D_v(d_p) - [d_p(i) - d_p(i-1)]}{\left\{ \frac{[d_p(i) + d_p(i-1)]}{2} \right\}^2} \right)} \quad \text{Ec. 2. 27}$$

El problema es el ángulo de contacto que hay que usar teniendo en cuenta, además, que errores de un grado en ángulos mayores de 140 ° conducen a un error en el radio de poro del 1.4 %. Un ángulo de contacto de 130° parece válido para un amplio rango de materiales y además es el que normalmente aparece por defecto en todos los equipos (3), junto con el valor de la tensión superficial entre el aire y el mercurio,  $\gamma = 0.474 \text{ N/m}$  (71). Sin embargo, algunos autores han calibrado los resultados con el fin de reproducir cálculos realizados previamente de forma independiente en las distribuciones de tamaño de poro. Esta aproximación ha sido realizada entre otros por Liabastre y Orr (65) con membranas Nucleopore, comparando con los análisis de imágenes hechos de fotografías SEM y obteniendo un ángulo de 126,3°. Este método puede introducir estimaciones de la distribución de tamaño de poro muy inexactas si el método de referencia no es el adecuado. En este sentido, las imágenes SEM no parecen una elección muy afortunada, además que éstas se refieren a las características de la superficie de la membrana que deben ser necesariamente diferentes de las características de la estructura completa (72). Para membranas poliméricas, parece razonable un valor para el ángulo de contacto de 140°, dando una buena concordancia entre los resultados obtenidos con distintos métodos de caracterización (73).

## D. TÉCNICAS BASADAS EN LA ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE



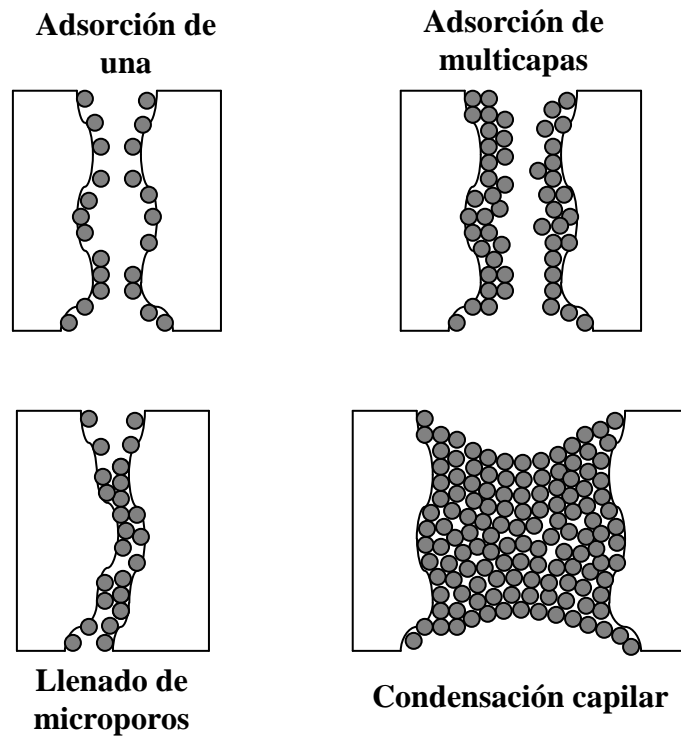
## GASES

Los fenómenos de adsorción es algo que ya se conoce desde antiguo. En 1777, Scheele (74), demostró que el aire hace incrementar el volumen al carbón, siendo este fenómeno reversible, ya que si calentamos el carbón, el aire es evacuado. Scheele trató la adsorción de un gas (adsorbato) en un substrato sólido (adsorbente); sin embargo, el fenómeno completo es mucho más general. Se ha demostrado con trabajos experimentales que la cantidad de gas adsorbido es proporcional a la superficie sólida, por lo que se debe considerar como un fenómeno superficial que tiene lugar en la interfase gas-sólido, donde las moléculas del gas se fijan a la superficie, debido a varias fuerzas de atracción.

La naturaleza de estas fuerzas puede ser diversa, aunque normalmente se habla de fisisorción y de quimisorción, dependiendo de si las fuerzas son de naturaleza física (fuerzas de Van der Waals) o química (fuerzas de enlace), respectivamente.

El estudio de este tipo de sistemas se completa con la determinación de la llamada isoterma de adsorción; esta isoterma consiste en la evaluación de la cantidad de gas adsorbido en función de la presión de equilibrio a temperatura constante. La adsorción física es el proceso predominante para gases inertes a temperaturas por debajo del punto crítico (vapores). Normalmente, en las isotermas de adsorción, la presión viene dada como presión relativa,  $p_r = p/p_0$  ( $p_0$  es la presión de saturación para una temperatura dada) y la cantidad adsorbida se puede dar como masa de gas o su volumen equivalente a las condiciones estándar de presión y temperatura.

Cuando se trabaja con sólidos porosos, lo normal es clasificar los poros de acuerdo con su tamaño en tres categorías. Aunque esta clasificación tiene lagunas a la hora de precisar sus límites, sin embargo es aceptada por todos; así hablamos de microporos para tamaños por debajo de 2 nm, mesoporos en un rango entre 2 y 50 nm y macroporos para tamaños mayores de 50 nm. La razón última de esta clasificación estaba en la aplicabilidad de la ecuación de Kelvin para el  $N_2$  a 77 K como adsorbato. Las diferencias entre microporos y mesoporos no son tan arbitrarias como se pudiera pensar (75). En un material poroso durante el proceso de adsorción tiene lugar el llamado *llenado de microporos* (ver figura 2.12). El llenado de los poros primero es un proceso de fisisorción. El solapamiento del potencial desde las paredes de los poros produce una interacción entre el adsorbente y el adsorbato; como resultado del aumento de potencial, los poros se llenan con moléculas de gas, incluso a presiones muy bajas del gas. Para membranas con mesoporos el llenado se puede continuar con una condensación capilar, proceso durante el cual se forma el menisco del líquido, separando de la fase gaseosa.



**Figura 2. 12** Diagrama esquemático de los diferentes mecanismos de adsorción en materiales porosos.

La forma de las isothermas de adsorción está relacionada con la estructura interna del adsorbato de tal forma que, de acuerdo con las recomendaciones de la IUPAC se pueden distinguir 6 grupos (ver figura 2.13.A):

Tipo I: Corresponde a la denominada *isoterma de Langmuir* (76) y aparece cuando sólo hay microporos en la muestra.

Tipos II y III: Aparecen en sólidos no porosos o que tienen sólo macroporos, en los cuales hay un proceso de adsorción en multicapas. El tipo III difiere del II en la relativa debilidad de la interacción sólido-gas para el caso de la isoterma III. La isoterma de tipo II presenta un punto de inflexión, designado por B, punto donde la cantidad de gas adsorbido corresponde a la capacidad de la monocapa.

Tipo IV y V: Corresponden a procesos que presentan una curva de histéresis entre la adsorción y la desorción (77). Ocurre para sólidos con mesoporos, para los cuales la ecuación de Kelvin es completamente aplicable. La diferencia entre los tipos IV y V es también la presencia de interacciones débiles en el segundo caso. La IUPAC, a su vez, propone una nueva clasificación para la curva de histéresis en 4 tipos (ver figura

2.13B). Vemos como H1 y H4 son casos extremos ya que mientras en la primera las dos curvas de adsorción y desorción son prácticamente verticales y paralelas, en la segunda estas curvas son casi horizontales y paralelas en un amplio rango de la presión relativa. El que las curvas de histéresis tengan una u otra forma viene determinado por la estructura específica de los poros. Así, el tipo H1 normalmente se obtiene en aglomerados o compactos de partículas esféricas con un tamaño uniforme. El tipo H2 se presenta en muchos sistemas corpusculares (p.e. ciertos geles de sílica) aunque en este caso la forma y el tamaño no están bien definidos. Los tipos H3 y H4 normalmente aparecen con adsorbentes que tienen poros de forma aplanada o con partículas como platos (en el caso de H3).

Tipo VI: Es una adsorción por etapas que viene de la transición de fase de la capa molecular adsorbida o de la adsorción en caras diferentes del sólido cristalino.

Los tipos isotermas de adsorción que se han descrito no son sino casos límites; en la práctica existen muchas posibilidades intermedias y en muy raras ocasiones se pueden ver estos tipos de forma clara.

Desde el punto de vista de materiales porosos, cuya distribución de poros va a ser determinada por esta técnica, consideraremos únicamente las isotermas de los tipos: I (microporos), IV y V (mesoporos).

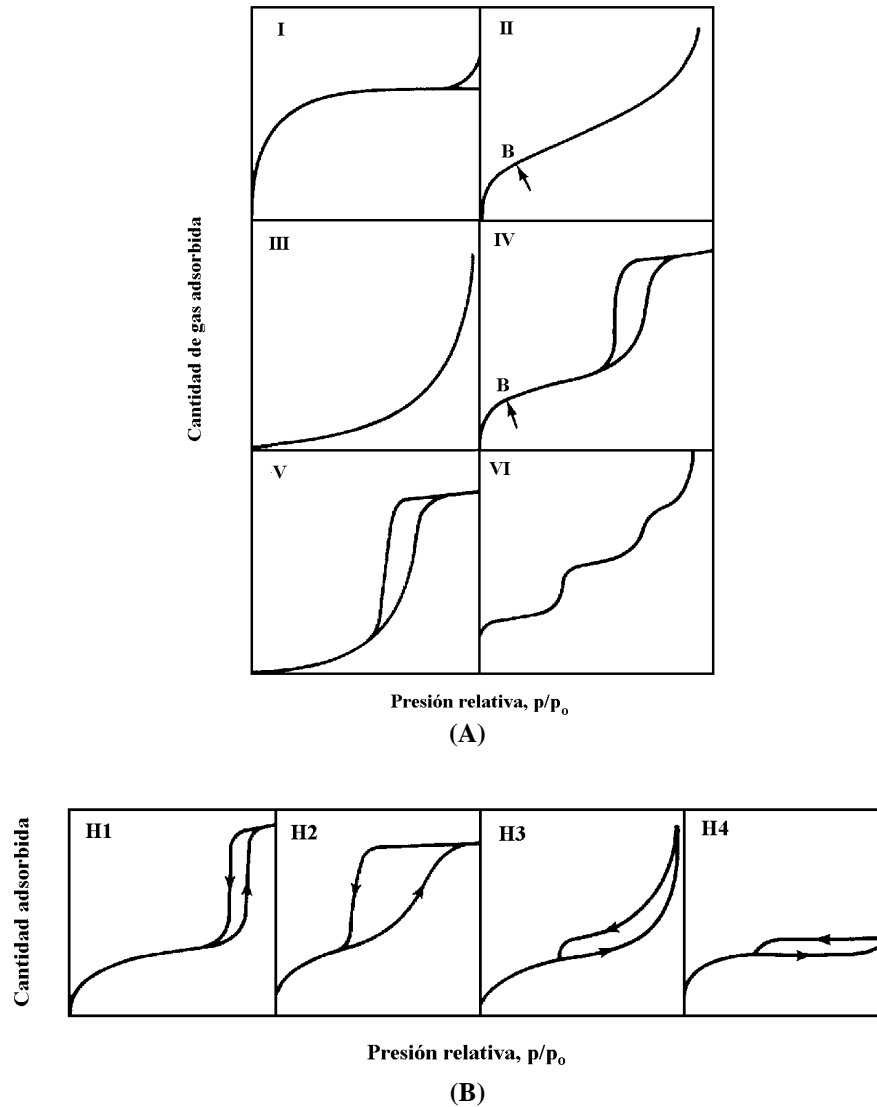
Aunque para valores de  $p/p_0$  próximos a 1 la isoterma de adsorción debiera dar importante información de macroporos, sin embargo dichas medidas no son muy exactas debido a que para ese valor de la presión relativa ( $p$  próxima a la presión de saturación) es cuando comienza la saturación en las paredes del aparato, de ahí que para los macroporos se prefieran otras técnicas como p.e. la porosimetría de mercurio. De hecho, los dispositivos de adsorción de gases sólo admiten valores inferiores a uno.

## **D.1 - POROMETRÍA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE GASES**

Hay un amplio espectro de aparatos comerciales que permiten la determinación de las isotermas de adsorción de sólidos con gases o vapores. Teniendo en cuenta el método de medida, se pueden dividir en tres grupos: aquellos que miden el volumen y la presión del gas en el equilibrio (estática o continuamente), los que miden con técnicas basadas en los métodos de cromatografía y por último los que determinan la variación de la masa de sólido con una microbalanza.

Algunos equipos de medida de flujo estático son Belsorp 28 de Bel Co., Sorpty 1750 de Carlo Erba, Fisons Sorptomat serie 1900, Horiba serie SA6200, ASAP 2000, Accusorb 2100E, Digisob 2600 y Gemini de Micromeritic; Nova 1000 y 1200 de Quantachrome, la serie Omnisorb de Coulter Ltd., etc. Para el caso de cromatografía de flujo continuo: Series 4200, 4201 y 4203 de Beta Scientific, Model 4200 de Keeds y Northrup, Rapid Surface Area Analyzer 2300 y Flow II2300 de Micromeritics, Monosorb, Quantasorb y Quantasorb Jr. de Quantachrome, etc. Por último también se pueden mencionar algunos basados en la técnica

gravimétrica: DVS Analyzer de Surface Measurement Systems, Gravimat de Netz, etc. (32).



**Figura 2. 13** (A) Clasificación de las isothermas de adsorción recomendada por la IUPAC (B) Subclasificación de las isothermas de tipo IV (81).

Cuando se usan estos métodos para determinar la distribución de tamaño de poros (fisisorción) normalmente se escoge como adsorbato nitrógeno aunque a veces se sustituye por argón u otros gases nobles (78). Sin embargo, se pueden usar algunos otros gases cuando queremos estudiar las características del material. Podría ser interesante estudiar el carácter hidrofóbico o hidrofílico, o la dependencia del material accesible a la adsorción con el tamaño

de la molécula del gas. En estos casos se puede usar vapor de agua, componentes hidrocarbonados, alcoholes, etc.

Vamos a describir a continuación los métodos de determinación de la distribución de tamaño de poros de membranas y de otros materiales porosos. Como ya se ha dicho, estos materiales se pueden dividir en dos grupos de acuerdo con la presencia de microporos o mesoporos. Sin embargo, como paso previo vamos a considerar la determinación de la superficie total de adsorción para estos materiales por la adsorción de gas. Esto no sólo es importante en la caracterización estructural sino que también es de gran relevancia los modelos usados en su determinación, para comprender posteriormente los métodos de obtención de distribución de tamaños.

### a) Área superficial

El área total de la membrana donde puede haber adsorción se puede caracterizar usando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), el cual se considera generalmente como un procedimiento estándar. Este método se basa en el modelo cinético de adsorción (79), cuyas principales suposiciones son:

- 1) En todas las capas, excepto en la primera, la entalpía molar de adsorción corresponde a la entalpía de condensación,  $L$ .
- 2) En todas las capas excepto en la primera, las condiciones de condensación- evaporación son iguales.
- 3) En la presión de saturación (i.e. cuando  $p_r = 1$ ), todos los gases se condensan en la superficie del sólido tendiendo a un número infinito de capas de adsorción.

De acuerdo con estos supuestos se obtiene una expresión relativamente sencilla:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad \text{Ec. 2. 28}$$

donde  $V_m$  es el volumen total adsorbido en la monocapa por unidad de masa de muestra,  $V$  es el volumen adsorbido por unidad de masa de muestra, y  $C$  es un parámetro relacionado con la entalpía molar de adsorción, (80) de la forma:

$$C = \frac{A_i \omega_i}{A_i \omega_1} e^{\frac{E_i - E_1}{RT}} \quad \text{Ec. 2. 29}$$

$A_i$  es la fracción de moléculas de adsorbato que condensan en la  $i$ -ésima capa y  $\omega_i$  es la frecuencia de vibración de las moléculas, perpendicular a la superficie del sólido, en la  $i$ -ésima capa ( $i=1,2,\dots,\infty$ ). Ambos coeficientes deben ser iguales para  $i > 1$ .  $E_1$  es la entalpía molar de

adsorción para la primera capa, mientras que L corresponde al resto de capas.

Según lo visto, si representamos  $p/[V(p_0-p)]$  frente a  $p_r$  se debe obtener una línea recta, permitiendo evaluar C y  $V_m$  a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen. En la práctica, este modelo sólo sirve para presiones relativas en el rango de 0.05 a 0.3. De hecho, hay que verificar el rango lineal que se va a usar; en muchos casos,  $p_r$  en el rango (0.05, 0.1) debe dar coeficientes de correlación de 0.9999. Por último, teniendo en cuenta el tamaño molecular del adsorbato  $A_m$  ( $16.2 \text{ \AA}^2$  para la molécula de nitrógeno), el área específica de adsorción de la membrana debe ser:

$$S_p = \left( \frac{V_m}{v_g} \right) N_A A_m \quad \text{Ec. 2. 30}$$

donde  $v_g$  es el volumen molar de gas a presión y temperatura estándar y  $N_A$  es el número de Avogadro.

### **b) Distribución de tamaños de poro**

Como ya se ha dicho, los rangos de tamaño de poro que nos define la micro, meso o macroporosidad no son en absoluto ni claros ni exactos. En cualquier caso, las membranas de ultrafiltración o nanofiltración, especialmente cuando son compuestas y/o asimétricas, pueden presentar todos ellos.

En este caso, se hace necesario desarrollar ambos análisis para las isothermas de adsorción-desorción, tanto microporos como mesoporos. A continuación vamos a analizar las características de cada uno de estos análisis. Aunque las isothermas de adsorción cerca de la presión de saturación ( $p_r = 1$ ) dan información importante sobre los macroporos, tal análisis no es práctico para unas medidas exactas, ya que la condensación en las paredes del aparato comienza cerca de la presión de saturación.

#### **i) ANÁLISIS DE MESOPOROS:**

El mecanismo clave de adsorción en mesoporos es la condensación capilar de las moléculas de adsorbato dentro de los poros de adsorbente. En este caso, las moléculas adsorbidas en la superficie del sólido se comportan como en estado líquido. Esto es cierto para todas las capas de adsorción excepto para las primeras (estrictamente la primera capa dentro del modelo BET). De esta forma, la interfase entre el gas y las moléculas ya adsorbidas es un equilibrio vapor-líquido. Este equilibrio está determinado por la curvatura de la superficie, la cual, cuando se refiere a un material poroso, depende principalmente de la geometría y del tamaño de los poros. Esta dependencia viene dada por la ecuación de Kelvin:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \left(-\frac{\gamma v_1}{RT}\right) \cos\theta \left(\frac{1}{r_{k1}} + \frac{1}{r_{k2}}\right) \quad \text{Ec. 2. 31}$$

donde  $\gamma$  es la tensión superficial,  $v_1$  es el volumen molar del líquido,  $\theta$  es el ángulo de contacto del líquido en la superficie del sólido y  $r_{k1}$  y  $r_{k2}$  son los radios principales de Kelvin, los cuales están relacionados con el radio principal de curvatura en la interfase (81) de la forma  $r_{ki} = R_{di} \cos \theta$  (ver figura 2.7).

La ecuación de Kelvin se puede deducir de forma sencilla a partir de consideraciones termodinámicas, unido a la ecuación de Young-Laplace. Dado que hay un equilibrio líquido-vapor en la condensación capilar, los dos potenciales químicos deben ser iguales:  $\mu_l = \mu_v$ . Además, teniendo en cuenta la ecuación de Gibbs-Duhem para cada fase:

$$\begin{aligned} s_l dT - v_l dp_l + d\mu_l &= 0 \\ s_v dT - v_v dp_v + d\mu_v &= 0 \end{aligned} \quad \text{Ec. 2. 32}$$

donde  $s$  y  $v$  son la entropía y el volumen molar. Así, a temperatura constante:

$$v_l dp_l = v_v dp_v \quad \text{Ec. 2. 33}$$

o

$$dp_l = \frac{v_v}{v_l} dp_v \quad \text{Ec. 2. 34}$$

Pero, de acuerdo con la ecuación de Young-Laplace:

$$p_v - p_l = \gamma \cos\theta \left(\frac{1}{r_{k1}} + \frac{1}{r_{k2}}\right) \quad \text{Ec. 2. 35}$$

y después de derivar y substituir:

$$d\left[\gamma \cos\theta \left(\frac{1}{r_{k1}} + \frac{1}{r_{k2}}\right)\right] = \frac{v_l - v_v}{v_l} dp_v \quad \text{Ec. 2. 36}$$

Se puede suponer que  $v_l - v_v \approx -v_v$  y que el gas tiene un comportamiento ideal de forma que  $v_v = RT/p_v$ :

$$d \left[ \gamma \cos \theta \left( \frac{1}{r_{k1}} + \frac{1}{r_{k2}} \right) \right] = \frac{-v_v}{v_l} dp_v = \frac{-RT}{p_v v_l} dp_v \quad \text{Ec. 2. 37}$$

$$d \left[ \gamma \cos \theta \left( \frac{1}{r_{k1}} + \frac{1}{r_{k2}} \right) \right] = -\frac{RT}{v_v} d(\ln p_v) \quad \text{Ec. 2. 38}$$

lo cual, después de la integración nos lleva a la *ecuación de Kelvin*:

$$\gamma \cos \theta \left( \frac{1}{r_{k1}} + \frac{1}{r_{k2}} \right) = -\frac{RT}{v_v} (\ln p - \ln p_0) \quad \text{Ec. 2. 39}$$

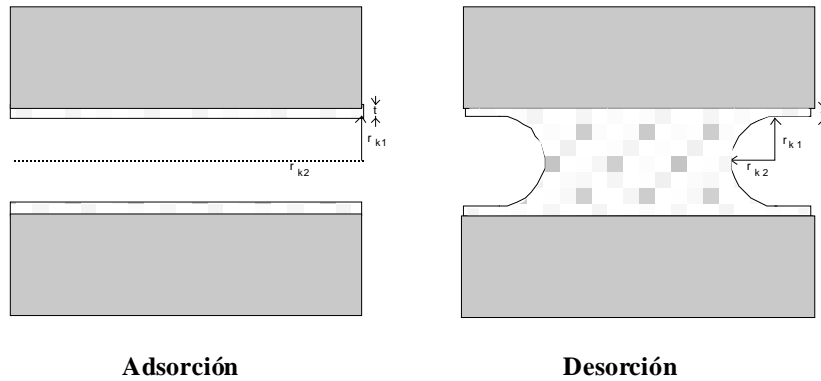
La ecuación de Kelvin se puede simplificar si suponemos que los poros son capilares abiertos y que el líquido empapa perfectamente el sólido ( $\cos \theta = 1$ ):

$$\ln \left( \frac{p}{p_0} \right) = \left( -\frac{a \gamma v_l}{RT r_k} \right) \quad \text{Ec. 2. 40}$$

donde  $a = 2$  para la desorción dado que  $r_{k1} = r_{k2} \equiv r_k$  mientras que  $a = 1$  para la adsorción puesto que en este caso  $r_{k1} \equiv r_k$  y  $r_{k2} = \infty$ ; esto permite explicar la aparición de histéresis (tipos IV y V para mesoporos). En la figura 2.14 aparecen reflejados estos aspectos; además se puede ver que  $r_k$ , llamado radio de Kelvin, es el radio de poro,  $r_p$ , menos el espesor de la capa adsorbida,  $t$ , el cual aparece antes de la condensación y permanece después de la vaporización; i.e.,

$$r_p = r_k + t \quad \text{Ec. 2. 41}$$





**Figura 2. 14** Esquema del proceso de adsorción y desorción.

El cálculo correcto del espesor es un punto crítico para relacionar la presión relativa con el tamaño de poro; además, hablando rigurosamente, éste se debe medir para una superficie totalmente plana del mismo material. Como esto no es posible normalmente, lo que se hace es aplicar una correlación fenomenológica dada por *Halsey* (82, 83). Esta correlación está basada en un alto número de medidas realizadas sobre materiales planos llegándose a que el espesor expresado en angstroms es:

$$t = 0.354 \left[ \frac{5}{\ln\left(\frac{p_0}{p}\right)} \right]^{1/3} \quad \text{Ec. 2. 42}$$

Una vez que los datos de  $p_r$  han sido transformados en los correspondientes valores de  $r_p$ , la distribución diferencial de volumen específico de los poros con radio  $r_p$ ,  $dV_p / dr_p$  se puede obtener por el método de Dollimore y Heal, asumiendo poros cilíndricos (20, 81). Dichos cálculos se pueden hacer tanto para los datos de adsorción como para los de desorción, sin embargo, hay que aclarar que la isoterma de adsorción sólo se puede usar si se conoce el área total específica de la muestra. En caso de que no se conozca se podría usar el área BET, aunque esta aproximación no es muy buena para el caso de los datos de la adsorción.

La distribución diferencial de área específica,  $dS_p/dr_p$ , se puede calcular de una forma sencilla ya que:

$$S_e = \frac{2V_p}{r_p} \quad \text{Ec. 2. 43}$$

Por último, si se conoce la longitud del poro (que puede tomarse igual al espesor de la membrana si se considera que los poros atraviesan ésta perpendicularmente), la distribución diferencial de número de poros se puede obtener, teniendo en cuenta que para cada radio:

$$N(r_p) = \frac{V_p}{\pi r_p^2 \Delta x} \quad \text{Ec. 2. 44}$$

Normalmente las diferencias que se aprecian entre las distribuciones obtenidas a partir de la desorción y la adsorción son que las distribuciones son ligeramente más anchas y desplazadas hacia la derecha para el caso de la adsorción, lo cual puede atribuirse a diversos factores (28, 81) como son los efectos de la red de poros o el fenómeno de fuerza de tensado (*tensile strength*). Con membranas track-etched, que no deberían presentar estos efectos, también se observa un ligero cambio que ha sido atribuido a la existencia de una porción de poros dead-end (80). En cualquier caso, el análisis de adsorción depende del área BET y en gran medida del límite inferior elegido para el análisis de tamaño de poro. Esto hace que el análisis a partir de la adsorción no sea muy exacto.

#### ii) ANÁLISIS DE MICROPOROS:

En el rango de microporos, la ecuación sencilla de Kelvin pierde su validez por lo que se han propuesto varias aproximaciones para el análisis de las isothermas de adsorción. La más simple está basada en una reformulación de la ecuación de Kelvin, teniendo en cuenta el espesor de la capa adsorbida en formas distintas. Sin embargo, estas aproximaciones para radios de poro pequeños llevan a resultados poco consistentes (28).

Buscando una descripción un poco más sofisticada de la termodinámica de adsorción dentro de los microporos, se puede llegar a un mejor refinamiento. Por ejemplo, usando la llamada *ecuación de Dubinin-Radushkevich* (84, 85), con la suposición de una distribución gaussiana para los poros. También se puede hacer un cálculo de la distribución de tamaño de poros usando el *método de Horváth-Kawazoe* (86, 87) el cual emplea el potencial en la forma de Lennard-Jones. Bhatia y Shethan (88) también propusieron una modificación de la teoría de Dubinin para el llenado de los poros, combinando dicha teoría con el modelo de Langmuir a bajas presiones.

Ambos análisis dan una razonable exactitud pero también necesitan una matemática compleja y el conocimiento previo de varios detalles de la interacción entre el adsorbente y el adsorbato. Además, los resultados deben ser tomados con ciertas precauciones así como las distribuciones obtenidas. Un modelo que da resultados bastante buenos es el llamado *Método de Microporos* (o MP-method) propuesto por varios autores (89) y que está basado en el *t-plot* descrito por De Boer. De Boer et al. (90) desarrollaron un método adaptado para el análisis de

la estructura de microporos, representando la isoterma de adsorción en términos del espesor de la película adsorbida de forma estadística, en lugar de en función de la presión relativa.

Mikhail et al. (89) consideraron que el t-plot comienza a desviarse de la pendiente inicial (la cual debe dar el área total de la superficie BET) debido a la presencia de microporos. Después, las siguientes pendientes se pueden convertir en áreas de superficies microporosas o en volúmenes equivalentes de microporos, correspondiendo a cada incremento en el eje de abscisas ( $\Delta t$ ).

De acuerdo con esto, el volumen de los microporos comprendidos entre dos valores consecutivos del espesor de la capa adsorbida ( $t_i$  y  $t_{i+1}$ ) se puede calcular a partir de las pendientes ( $S_i$  y  $S_{i+1}$ ) del t-plot correspondiente a esos espesores:

$$V_i = (S_i - S_{i+1}) \left( \frac{t_i + t_{i+1}}{2} \right) \quad \text{Ec. 2. 45}$$

Aquí  $t_i$  está identificado con el radio de poro, ya que la adsorción en microporos está basada en un mecanismo de llenado de los poros.

Igual que en el análisis de mesoporos, se obtendrán resultados más razonables si el t-plot del adsorbato es el adecuado. En este caso, los valores de  $t$  se pueden calcular usando una relación empírica propuesta por *Harkin y Jura*:

$$t = \left[ \frac{13.99}{0.034 + \ln \left( \frac{P_0}{p} \right)} \right]^{1/2} \quad \text{Ec. 2. 46}$$

la cual da mejores resultados en el análisis de microporos que la propuesta por Halsey (91). La bondad de esa correlación viene confirmada por la coincidencia de la superficie obtenida a partir de la pendiente inicial del t-plot y la BET calculada independientemente.

También se puede calcular la distribución de volumen de poro; sin embargo, hay que advertir que las imprecisiones en el cálculo de la pendiente puede llevar a la obtención de volúmenes negativos; esto es porque la señal debe ser convenientemente filtrada y suavizada para calcular la distribución de tamaños de poro. En el caso de microporos no se pueden obtener distribuciones absolutas de número de poros debido a la dificultad que supone el determinar una geometría para los mismos.

La distribución diferencial del volumen de poro se puede ajustar a una distribución log-normal, como normalmente se encuentra para membranas de ultrafiltración; i.e.:

$$f(x) = f_{\max}(\mu) \exp \left\{ - \left[ \frac{\log \left( \frac{x}{\mu} \right)}{\log \sigma} \right]^2 \right\} \quad \text{Ec. 2. 47}$$

donde  $\mu$  es el valor medio de  $x$  y  $\sigma$  la desviación estándar. Aquí  $r_p$  juega el papel de la variable  $x$  que normalmente se ajusta de acuerdo con una desviación estándar para un 99.5 % como nivel de confianza.

## D.2 - PERMOPOROMETRÍA

La *permoporometría* es una técnica basada en los principios de la condensación capilar de un vapor dentro de los poros de la membrana y la permeabilidad de otro gas no condensable a través de estos poros. Como ya se ha visto, la condensación capilar es un proceso que puede ser modelizado con la ecuación de Kelvin, de tal forma que controlando la presión relativa del gas condensable se puede determinar el tamaño de los poros abiertos por el flujo del gas no condensable.

Si las medidas de flujo comienzan cuando la presión relativa del gas condensable es uno, todos los poros de la membrana deben estar cerrados (i.e. llenos del líquido condensado), evitando cualquier flujo difusivo del gas no condensable a través de la membrana. Cuando la presión relativa de vapor está ligeramente por debajo de 1, el líquido contenido dentro de los poros más grandes comienza a vaporizarse abriéndose estos poros. La ecuación de Kelvin permite correlacionar la presión con el tamaño de los poros ya abiertos al flujo (radio de Kelvin,  $r_k$ ). El flujo de gas no condensable medido puede ser fácilmente traducido en términos de número de poros teniendo en cuenta un modelo de transporte de gas adecuado. Diminuyendo poco a poco la presión relativa hasta que todos los poros estén ya abiertos, se pueden obtener las distribución de tamaño de poro diferencial y la integral.

Igual que ocurre en el análisis de mesoporos a través de las medidas de adsorción-desorción, en este caso hay que tener en cuenta que el tamaño válido para el flujo, no es el tamaño real del poro. Por tanto es necesario añadir el espesor de la capa adsorbida,  $t$ , el cual es función de la presión. Una buena aproximación para calcular  $t$  es usar la ya vista correlación de Halsey.

Una vez que ya se ha propuesto un modelo para la geometría de los poros y otro para el transporte del gas en las condiciones de presión y temperatura en las que estamos trabajando, este método (igual que en la técnica de desplazamiento de líquido) permite determinar la distribución absoluta (diferencial o integral) del número de poros activos al flujo de la membrana. El modelo que se elija dependerá de las condiciones de trabajo (tipo de gas, temperatura, tamaño de poros, etc.). Sin embargo, en muchas experiencias donde se usa esta técnica, el más adecuado parece ser el *modelo de Knudsen*.

Cuperus (29) usa como difusores dos gases ( $N_2$  y  $O_2$ ) que en las condiciones de presión y temperatura son inertes y no adsorbentes y el que juega el papel de adsorbato es el vapor de agua (o algún vapor orgánico). En todos los casos, el gradiente de presión es el establecido a través de la membrana. La fuerza que produce el transporte de masa es la diferencia de concentración de ambos gases no condensables entre las dos caras de la membrana. Después, midiendo la concentración de uno de ellos (el  $i$ -ésimo) en una de las caras de la membrana (p.e. con un electrodo selectivo) se puede determinar el flujo de dicho gas de la forma:

$$J_{k,i} = \frac{\pi N_T r_p^2 D_{k,i} \Delta p_i}{R T \psi \Delta x} \quad \text{Ec. 2. 48}$$

siendo  $J_{k,i}$  el flujo difusivo,  $D_{k,i}$  el coeficiente de difusión de Knudsen,  $r_p$  el radio de poro,  $\Delta x$  el espesor de la membrana,  $N_T$  el número de poros por unidad de superficie,  $\Delta p_i$  el gradiente de presión parcial y  $\psi$  la tortuosidad. El coeficiente de difusión se puede calcular como sigue:

$$D_{k,i} = 0.66 r_p \left( \frac{8RT}{\pi M_{w,i}} \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 2. 49}$$

siendo  $M_{w,i}$  el peso molecular del gas que se difunde. Estas medidas se deben hacer para diferentes presiones relativas del gas condensable.

Puesto que esta técnica está basada en la ecuación de Kelvin, sólo es aplicable a mesoporos, cuyo límite estricto está condicionado por el gas y la presión de trabajo. Por ello, estos límites se pueden considerar dentro de un rango de 2 a 50 nm.

Este método se ha usado y comparado con otras técnicas de caracterización de membranas de ultrafiltración con muy buenos resultados (21, 29, 92, 93).

## E. TÉCNICAS BASADAS EN LA SOLIDIFICACIÓN CAPILAR: TERMOPOROMETRÍA

Este método está basado en la dependencia del punto de fusión o solidificación de una sustancia con la curvatura de la superficie. Cuando se introduce un fluido dentro de un material poroso, puesto que los poros cambian la curvatura de la superficie del fluido, la determinación de la distribución resultante de las temperaturas de fusión o solidificación nos puede dar información sobre la distribución de tamaños presentes en la muestra que se está analizando. Como primera aproximación, el tamaño de poro se puede relacionar empíricamente con las temperaturas de congelación y de fusión; esta correlación fenomenológica se debe obtener usando sustancias test bien conocidas. Sin embargo, relacionando estos parámetros, también es posible obtener ecuaciones basadas en la termodinámica del equilibrio.

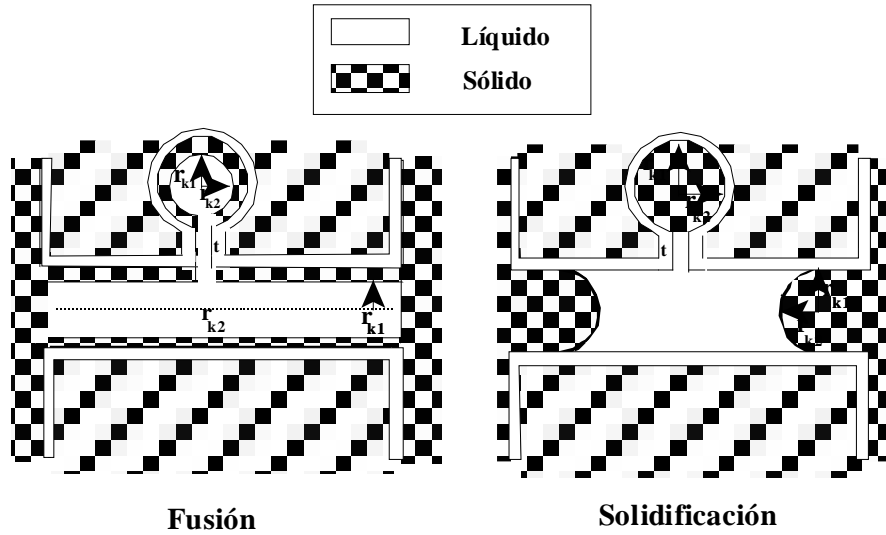
Cuando un líquido satura totalmente un material poroso y alcanza el equilibrio con la fase sólida, la termodinámica de los equilibrios de fase (basada en las ecuaciones de Laplace y de Gibbs-Duhem) muestra que la curvatura de la interfase líquido-líquido (determinada por el tamaño de poro) se puede relacionar con la temperatura del cambio de fase (94)

$$T = T_0 - \int_{T_0}^T \frac{v_l}{\Delta S_F} d(\gamma_{sl} C_{sl}) \quad \text{Ec. 2. 50}$$

donde T es la temperatura para el cambio de fase en un radio de curvatura dado,  $T_0$  es la temperatura en una superficie plana,  $v_l$  es el volumen molar del líquido,  $\Delta S_F$  el cambio de entropía molar,  $\gamma_{sl}$  es la tensión superficial en la interfase sólido-líquido y  $C_{sl}$  es la curvatura de la interfase. Este parámetro de curvatura está dado por:

$$C_{sl} = \frac{a}{r_p - t} \quad \text{Ec. 2. 51}$$

donde  $(r_p - t)$  es el radio de curvatura de la interfase sólido-líquido, con  $r_p$  el radio geométrico del poro y t el espesor de la capa de condensación en la pared, el cual no cambia con el estado de agregación. El parámetro a es 2 para una superficie aproximadamente esférica (tanto para solidificación como para fusión), mientras que para poros cilíndricos  $a=1$  en el caso de fusión y 2 para la solidificación. Estas diferencias son debidas a la forma en que la solidificación y la fusión tienen lugar. La solidificación puede tener lugar tanto por el mecanismo clásico de nucleación como por la penetración progresiva del menisco líquido-sólido que se ha formado previamente en el interior del poro. Sin embargo, la fusión tiene lugar siempre desde el centro de los poros (ver figura 2.15).



**Figura 2. 15** Esquema de los procesos de fusión y solidificación. Nótese que los poros cilíndricos funden y solidifican de forma diferente.

De acuerdo con ambas ecuaciones, la disminución de la temperatura del equilibrio entre fases,  $\Delta T = T - T_0$ , se puede relacionar con el radio de poro. Hay que destacar que las diferencias en los procesos de fusión y de solidificación aparecen de la misma forma que en los procesos de adsorción-desorción. Brun et al. (22) obtuvieron que para el agua y el benceno estas relaciones son:

$$r_p \text{ (nm)} = -\frac{64.67}{\Delta T} + 0.57 \quad \text{(solidificación)} \quad \text{Ec. 2. 52}$$

$$r_p \text{ (nm)} = -\frac{32.33}{\Delta T} + 0.68 \quad \text{(fusión)}$$

para el agua con un  $\Delta T$  desde 0 a -40 K y suponiendo que  $t = 0.8$  nm. Mientras que para el benceno:

$$r_p \text{ (nm)} = -\frac{131.6}{\Delta T} + 0.54 \quad \text{(solidificación)} \quad \text{Ec. 2. 53}$$

$$r_p \text{ (nm)} = -\frac{65.8}{\Delta T} + 0.92 \quad \text{(fusión)}$$

con  $\Delta T$  de 0 a -60 K y suponiendo que  $t = 1.33$  nm. El agua se debe usar para materiales

## 2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS

---

hidrofílicos mientras que el benceno para membranas hidrofóbicas.

El calor de cambio de fase depende de la disminución de la temperatura de equilibrio de fase junto con  $\gamma_{sl}$ , y de la curvatura de la pared del poro, obteniéndose energías aparentes de cambio de fase que dadas en  $J \cdot g^{-1}$  son:

$$\begin{aligned} W_a &= -5.56 \cdot 10^{-2} \Delta T^2 - 7.43 \Delta T - 332 && \text{(solidificación)} \\ W_a &= -0.155 \cdot 10^{-2} \Delta T^2 - 11.39 \Delta T - 332 && \text{(fusión)} \end{aligned} \quad \text{Ec. 2. 54}$$

para el agua y

$$\begin{aligned} W_a &= -8.87 \cdot 10^{-3} \Delta T^2 - 1.76 \Delta T - 127 && \text{(solidificación)} \\ W_a &= -2.73 \cdot 10^{-2} \Delta T^2 - 2.94 \Delta T && \text{(fusión)} \end{aligned} \quad \text{Ec. 2. 55}$$

para el benceno.

Para cambiar un  $\Delta T$  la temperatura de un sistema dado (material poroso-líquido humectante) se ha de gastar una potencia y. En ese caso el volumen diferencial de líquido que cambia su fase cuando la temperatura cambia en  $d(\Delta T)$  es:

$$dV = \Lambda' \frac{y}{W_a} d(\Delta T) \quad \text{Ec. 2. 56}$$

donde  $\Lambda'$  es una constante que depende del aparato y de las condiciones de medida. Pero el tamaño de poro y la variación de temperatura están relacionadas como (ver ecuaciones 52-53):

$$r_p \text{ (nm)} = -\frac{A}{\Delta T} + B \quad \text{Ec. 2. 57}$$

cuyo diferencial es:

$$dr_p \text{ (nm)} = -\frac{A}{(\Delta T)^2} d(\Delta T) \quad \text{Ec. 2. 58}$$

Con lo que llegamos a que:

$$\frac{dV}{dr_p} = \Lambda' \frac{\Delta T}{W_a} y \quad \text{Ec. 2. 59}$$



donde  $\Lambda$  es una constante que depende del Calorímetro DSC usado junto con la velocidad de variación de la temperatura, la masa de la muestra, la densidad del líquido y la constante A.

Hay que destacar que la velocidad de congelación o de fusión debe ser suficientemente baja (~ 1 a 6 K/hora) para que las tres fases mantengan un equilibrio constante y para que la temperatura sea la misma a través de toda la muestra.

Este método se ha usado para caracterizar materiales porosos y membranas específicamente de ultrafiltración, dando buenos resultados para distribuciones de tamaño de poro en un rango de 2-30 nm (92, 95-97).

## F. TÉCNICAS BASADAS EN UN DESARROLLO FUNCIONAL: TEST DE RETENCIÓN DE SOLUTOS

Los métodos basados en la retención de solutos son muy interesantes desde el punto de vista de su aplicación pero los factores que hay que considerar para traducir las verdaderas características geométricas o estructurales en el proceso de la retención de solutos son especialmente complejas (fricción, elasticidad, interacción eléctrica y química, hidrofiliicidad o hidrofobicidad, difusión dentro de la matriz porosa, etc.). En primera aproximación se deben considerar como únicos o principales fenómenos los factores de filtrado, evitando considerar la fricción o la elasticidad (determinada mecánica o químicamente) que aparecen en la interacción hidrodinámica de las moléculas de soluto con el material de la membrana. En cualquier caso, esto equivale a considerar un tamaño de poro equivalente incluyendo tales factores. De esta forma, si una disolución polidispersa se filtra a través de una membrana, cuando se analiza el permeado y el retenido en función del peso molecular de las partículas presentes en cada uno de ellos, es posible obtener la distribución de tamaños de poro (equivalente). Por otro lado, la correlación del peso molecular y los tamaños depende de las interacciones tanto de soluto-soluto como soluto-solvente. Estas propiedades coloidales hacen necesario fijar unas condiciones estándar de concentración pero principalmente de tipo de disolvente, pH, fuerza iónica, etc.

Además, el proceso de transferencia de masas en la membrana está determinado por varios factores:

- 1) Adsorción y ensuciamiento en la superficie de la membrana durante el proceso (98).
- 2) Formación de una capa de polarización de la concentración, debido a la acumulación de soluto en la parte de altas presiones de la membrana con una retrodifusión y una posible gelificación (99).
- 3) También pueden aparecer otros factores limitantes como la presión osmótica (100, 101).

## 2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS

---

Entre estos factores, los más difíciles de cuantificar, y por tanto de tener en cuenta, son tanto la adsorción como el ensuciamiento. Con el fin de aproximarse lo más posible a la caracterización estructural real de la membrana, se deben usar las disoluciones con baja interacción que den bajos niveles de ensuciamiento. Sin embargo, además de ser imposible en la práctica evitar absolutamente el ensuciamiento, se debe evaluar su influencia en la estructura porosa. Esto se puede complementar midiendo el flujo en función del tiempo de caída y la permeabilidad del agua pura, tanto antes como después (102). Se pueden usar modelos apropiados para tener en cuenta las modificaciones producidas en la matriz porosa. No obstante, con el fin de obtener resultados reproducibles se debe trabajar en condiciones estacionarias después del ensuciamiento.

La capa de polarización de la concentración se puede analizar usando varios modelos pero ninguno de ellos da buenos resultados para todas las membranas (ósmosis inversa, nanofiltración, ultrafiltración o microfiltración) ni bajo todas las condiciones hidrodinámicas en la superficie que retiene. Sin embargo, el llamado modelo de película (*film model*) da buenos resultados a pesar de su simplicidad para membranas en el rango desde ósmosis inversa a ultrafiltración (103). Además de asegurarse de su aplicabilidad, cuando se elige este modelo, se deben tomar algunas precauciones:

- 1) La transferencia de masa a través de la membrana está limitada por la capa de polarización de la concentración más que por la membrana en si misma.
- 2) Se deben usar aparatos de filtración de flujo tangencial.
- 3) El retenido se debe recircular a través de la membrana a alta velocidad.

Como consecuencia de todos estos factores, se debe escoger el soluto teniendo en cuenta:

- 1) Que tenga bajas concentraciones.
- 2) Que sea accesible en un amplio rango de peso molecular sin cambios significativos en las propiedades físico-químicas.

Para estudiar membranas de ultrafiltración y nanofiltración se pueden escoger algunos polímeros lineales como dextranos o polietilenglicoles. Sin embargo su linealidad hace difícil asignar un tamaño claramente definido, cosa que no sucede con macromoléculas globulares, como por ejemplo las proteínas. En el caso de membranas de microfiltración, se pueden usar partículas de alúmina, sílica, látex, etc.

### F.1 - MODELO DE PELÍCULA (FILM MODEL)

Como ya se ha dicho, debido a la acumulación de soluto retenido en la cara activa de la membrana, aparece una capa de polarización de la concentración que se puede estudiar bajo condiciones sencillas y dentro de la formulación del modelo de película.

La concentración del permeado o de salida,  $c_p$ , se puede dar en términos de la concentración de alimentación,  $c_0$ , usando el llamado coeficiente de retención aparente

$$R_0 = 1 - \frac{c_p}{c_0} \quad \text{Ec. 2. 60}$$

Este coeficiente de retención es una función, además de la propia membrana, de la presión, de la velocidad de recirculación y del peso molecular (104).

Hay una concentración,  $c_m (>c_0)$ , en contacto con la membrana debida a la acumulación resultante del balance de la convección a través de la membrana y de la difusión de retroceso (debido a la concentración-polarización) (ver figura 2.16).

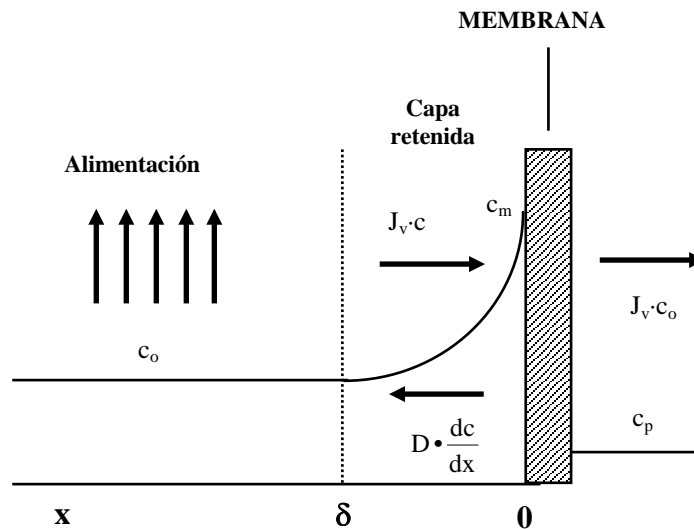


Figura 2. 16 Representación del perfil de concentración en el modelo de película.

Por tanto, el coeficiente de retención verdadero se puede definir como:

$$R = 1 - \frac{c_p}{c_m} \quad \text{Ec. 2. 61}$$

el cual relaciona la concentración verdadera en ambas caras de la membrana.

El *film model* asume una zona donde la concentración decrece desde  $c_m$  en la membrana hasta  $c_0$  a una distancia  $\delta$  dentro de la fase retenida. Esta hipótesis nos lleva a un flujo en volumen por unidad de área expuesta de membrana,  $J_v$ , dado por (105),

$$J_v = K_m \ln \frac{c_m - c_p}{c_0 - c_p} \quad \text{Ec. 2. 62}$$

donde  $K_m = D/\delta$  recibe el nombre de coeficiente de transferencia de masa y  $D$  el coeficiente de difusión.

Para evaluar el coeficiente de transferencia de masa, sin usar soluciones altamente concentradas que pueden tener el inconveniente de viscosidades altas e interacciones soluto-soluto muy importantes, se puede modificar la ecuación 2.62 teniendo en cuenta la ecuación 2.61:

$$\ln \frac{1-R_0}{R_0} = \ln \frac{1-R}{R} + \frac{J_v}{K_m} \quad \text{Ec. 2. 63}$$

De acuerdo con el modelo de película tradicional, cuando hay casi gelificación en la cara retenida de la membrana,  $c_m$  aumenta muy lentamente y el flujo en volumen es aproximadamente independiente de  $\Delta p$ . Se puede asumir que el transporte a través de la membrana es principalmente convectivo, con lo que se llega a una fracción virtualmente constante  $c_p/c_m$  y un coeficiente de retención verdadera máximo,  $R_{max}$ . El primer término de la derecha de la ecuación 2.63 se puede considerar constante y representando  $\ln[(1-R_0)/R_0]$  frente a  $J_v$  se obtiene una recta de pendiente  $1/K_m$  y ordenada en el origen  $R_{max}$ .

Por otro lado, el coeficiente de transferencia de masa también se puede calcular en base a analogías de transferencia de calor, por algún tipo de combinación de los números adimensionales de Sherwood, Reynolds y Schmidt (106),

$$Sh = A(Re)^\alpha (Sc)^\beta \quad \text{Ec. 2. 64}$$

donde  $A$ ,  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes. Los valores de esos números vienen dados por las siguientes

expresiones:

$$\begin{aligned} Sh &= \frac{K_m d_h}{D} \\ Re &= \frac{v \rho d_h}{\eta} \\ Sc &= \frac{\eta}{\rho D} \end{aligned} \quad \text{Ec. 2. 65}$$

siendo  $d_h$  el diámetro hidráulico,  $v$  la velocidad media,  $\eta$  la viscosidad y  $\rho$  la densidad del fluido. De acuerdo con las ecuaciones 2.64-2.65:

$$K_m = \Phi v^\alpha \quad \text{Ec. 2. 66}$$

donde  $\Phi$  depende de la difusividad del soluto y de las dimensiones del canal.

La ecuación 2.63 se puede escribir como:

$$\ln \frac{1-R_0}{R_0} = \ln \frac{1-R}{R} + \frac{J_v}{\Phi v^\alpha} \quad \text{Ec. 2. 67}$$

La pendiente de la representación de  $\ln [(1-R_0)/R_0]$  frente a  $J_v / v^\alpha$  sería  $1/\Phi$  y la ordenada en el origen nos dará  $R_{\text{máx}}$ . Una vez conocido  $\Phi$  se puede calcular  $R$  en cualquier condición.

Se han propuesto varios valores para los coeficientes  $A$ ,  $\alpha$  y  $\beta$ . Estos exponentes (107, 108) parecen depender del régimen de flujo de tal forma que se puede usar  $1/3$  ó  $1/2$  para  $\alpha$  en un régimen laminar y  $\alpha=0.8$  en el caso de régimen turbulento.

## F.2 - DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO

Para evaluar la distribución de tamaño de poro de una membrana que retiene parcialmente, se puede suponer que la retención es debida al mecanismo de filtrado, de tal forma que para cada peso molecular hay una fracción de poros que retiene totalmente mientras que el resto permite el paso libre de moléculas (109). Se puede escribir el balance de masas para cada peso molecular como:

$$J_v c_p = J_{v,t} c_m \quad \text{Ec. 2. 68}$$

donde  $J_{v,t}$  es el flujo de volumen transmitido a través de la fracción de poros sin retención. Por otro lado, el cociente entre el flujo de volumen transmitido y el flujo de agua,  $J_{w,t}$ , es:

$$\frac{J_{v,t}}{J_{w,t}} = \frac{\eta(c_m)}{\eta(0)} \quad \text{Ec. 2. 69}$$

siendo  $\eta(c_m)$  y  $\eta(0)$  las viscosidades de la disolución y del disolvente, respectivamente. Pero para bajos  $c_m$ , esta razón se puede aproximar a 1 de tal forma que de acuerdo con las ecuaciones (2.61, 2.68 y 2.69), tenemos (23)

$$\begin{aligned} J_{w,t} &= J_v(1 - R) \\ J_{w,r} &= J_v R \end{aligned} \quad \text{Ec. 2. 70}$$

por tanto  $J_{w,t}$  y  $J_{w,r}$  (retenido) se pueden calcular una vez que se conoce  $J_v$  y  $R$ . Después, usando de nuevo el balance de masas

$$\begin{aligned} J_{w,t} c_p &= J_s \\ J_v - J_s &= J_w \end{aligned} \quad \text{Ec. 2. 71}$$

lo que permite obtener  $J_w$ . El cociente  $J_{w,t}/J_w$  frente al peso molecular, da una fracción acumulada de flujo que pasa a través de los poros no retentivos. La derivada de esta función debería dar el flujo que lleva moléculas con un peso molecular dado.

Además, las abscisas se pueden cambiar de  $M_w$  al tamaño de poro considerando el radio de giro de las moléculas test de soluto, que se puede obtener de la literatura (24, 110-112), o experimentalmente. Estos tamaños de poros resultantes se pueden modificar teniendo en cuenta el número de capas adsorbidas sobre las paredes de los poros y la habilidad molecular para pasar a través de un poro, desde la rigidez completa a algún grado de elasticidad que debe permitir una reducción de tamaño cuando atraviesa la membrana. Todas estas suposiciones permiten la evaluación de  $d(J_{w,t}/J_w)/d(r_p)$ .

Por último, la fracción de flujo diferencial se puede correlacionar con la fracción de poros usando la ecuación de Hagen-Poiseuille, de forma que:

$$\frac{d(N_p / N_T)}{d(r_p)} = \frac{d(J_{w,t} / J_w)}{d(r_p)} \frac{K}{r_p^4} \quad \text{Ec. 2. 72}$$

con  $K$  la constante de normalización (113).

## G. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

En muchas ocasiones es de gran importancia conocer el material real de la membrana y su estructura química. Esa importancia es debida a que los grupos funcionales en la superficie, son los que dictan las propiedades químicas y físicas de la membrana. Así, por ejemplo, el conocimiento de la estructura química de la superficie es esencial cuando se están estudiando los mecanismos de adsorción de macromoléculas, como las proteínas, en la membrana (114). Además, algunas de estas técnicas (RMN) nos permiten obtener la distribución de tamaños de poro.

Vamos a considerar ahora las técnicas espectroscópicas, que pueden aportar información incluso sobre composición atómica y molecular de las superficies. Estas técnicas las podemos agrupar de acuerdo con las partículas que entran en juego (ver tabla 2.2) (115):

Partículas	Técnicas
Iones	- <i>Espectroscopía de dispersión de iones</i> (ISS, Ion-Scattering Spectroscopy) - <i>Espectroscopía de retrodispersión Rutherford</i> (RBS, Rutherford Back-Scattering Spectroscopy) - <i>Espectrometría de masas de iones secundarios</i> (SIMS, Secondary-Ion Mass Spectrometry)
Electrones	- <i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X</i> (XPS, S-ray Photoelectron Spectroscopy.)
Fotones (ultravioleta, visible, infrarrojo, etc)	- <i>Espectroscopía de reflexión interna</i> (IRS, Internal Reflexion Spectroscopy) - <i>Reflectancia total atenuada</i> (ATR, Attenuated Total Reflectance) - <i>Espectroscopía de reflectancia difusa</i> (DRS, Diffuse Reflectance Spectroscopy) - <i>Espectroscopía fotoacústica</i> (PAS, Photoacoustic Spectroscopy)
Protones	- <i>Resonancia magnética nuclear</i> (NMR, Nuclear Magnetic Resonance)

**Tabla 2. 2** Técnicas espectroscópicas.

Veamos a continuación y de forma general las técnicas más importantes, y de forma un poco más extensa la combinación de dos de ellas, FTIR-ATR, que será la utilizada en este estudio.

**a) Espectroscopía con iones**

Las técnicas basadas en rayos de iones se pueden dividir en dos grupos. El primero de ellos comprende las *espectroscopías de dispersión de iones (ISS)*: *dispersión de iones de baja energía (LEIS)* y de *retrodispersión de Rutherford (RBS)* y el segundo corresponden a las *espectrometrías de masas de iones secundarios (SIMS)*. La diferencia entre ellas está en las propiedades físicas que se miden: la energía de los iones en las ISS y la cantidad de iones emitidos en el SIMS.

i) ESPECTROSCOPIA DE IONES

En LEIS, se focaliza sobre la superficie un rayo de iones, normalmente de gases nobles ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Ne}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ , etc.). Debido a las colisiones de estos iones con los átomos de la superficie se producen variaciones en el estado de movimiento y en la energía del ion incidente. Como buena aproximación, se puede suponer que dicha colisión (ion incidente-átomo de la superficie) es elástica, de forma que la expresión de la energía del ion después de la colisión ( $E_1$ ) sería:

$$E_1 = \left[ \frac{\cos \theta + \left( \frac{M_2^2}{M_1^2} - \sin^2 \theta \right)^{1/2}}{\left( 1 + \frac{M_1}{M_2} \right)} \right]^2 E_0 \quad \text{Ec. 2. 73}$$

donde  $E_0$  es la energía inicial del ion incidente,  $M_1$  su masa,  $M_2$  la masa del átomo de la superficie y  $\theta$  el ángulo de observación.

Para obtener una información cuantitativa de la composición de la superficie es necesario saber cómo depende la intensidad que se observa para una energía dada del ion dispersado con los factores físicos e instrumentales (116). Esta técnica es muy sensible a la presencia de impurezas en la superficie.

La otra técnica también nombrada, RBS, usa rayos de iones energéticos de helio en el rango de los MeV, con la desventaja que no es capaz de detectar elementos con masa inferior a 28, aunque tiene un poder de penetración mayor que la LEIS.

ii) ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS

En este caso, se analizan las partículas (iones secundarios) emitidas desde la superficie al bombardear con iones o átomos. Los átomos o iones se bombardean con la energía cinética adecuada y cuidando también su densidad de flujo y los iones secundarios que se producen se recogen mediante un filtro en un analizador de masas.

El hecho de usar, en muchas ocasiones, átomos en lugar de iones es para evitar los problemas de cargas. También aquí podemos distinguir dos tipos: estático y dinámico; en el



primer caso la intensidad del ion incidente sobre la superficie es muy pequeña de forma que los iones secundarios provienen de la primera o segunda capa del material, con la ventaja de que en este caso no se daña la superficie. Para el caso dinámico, la corriente de iones es más alta de forma que el análisis ya no se restringe sólo a las primeras capas. De acuerdo con esto, el modo estático se usa en estudios de la superficie mientras que el modo dinámico tiene aplicación en el estudio de perfiles de profundidad.

**b) Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X:**

Ésta es una de las técnicas más utilizadas en el estudio de polímeros. El espectro se obtiene irradiando la muestra con una fuente de rayos X monocromática. Los fotones colisionan con los electrones dándoles la energía suficiente para vencer a la de escape; los electrones emitidos adquieren una energía cinética igual a la diferencia de la energía del fotón incidente y la energía de enlace del electrón al núcleo.

Esta técnica proporciona información cuantitativa (concentraciones en la superficie) y cualitativa (grupos funcionales). Se pueden observar todos los elementos excepto el hidrógeno y el helio. Los electrones del núcleo, que tienen alta energía de enlace, son los que dan origen a las rayas espectrales más importantes. Además como la intensidad es función del ángulo de observación, también es posible obtener información del perfil de profundidad.

**c) Espectroscopía de fotones**

i) ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA

Este tipo de espectroscopía ha sido muy usada tanto en el rango del visible, como en el infrarrojo. La reflectancia difusa está presente cuando el espectro es función de los fenómenos de adsorción y de los de dispersión que se producen al analizar muestras fuertemente dispersantes como polvos. Aquí la intensidad de la radiación que llega al detector está dada en función de las partes real e imaginaria del índice de refracción.

La DRS no es una técnica de superficie ya que las medidas también reflejan la composición de todo el conjunto. No obstante puede servir para estudiar la superficie si se deposita una fase sobre un sustrato que nos dé un espectro en la misma región.

Dentro de este grupo de técnicas están las llamadas espectroscopías *de transformada de Fourier en el infrarrojo* (FTIR, DFTIR si es difusa). La primera, que ha sido la empleada aquí, es apropiada sobre todo para el estudio de fenómenos de adsorción. Por ser la técnica que hemos usado en estudio vamos a dedicarle un apartado más elaborado, donde se describirá junto con el ATR, con la cual se presenta combinada.

ii) FTIR-ATR (espectroscopía de reflexión interna)

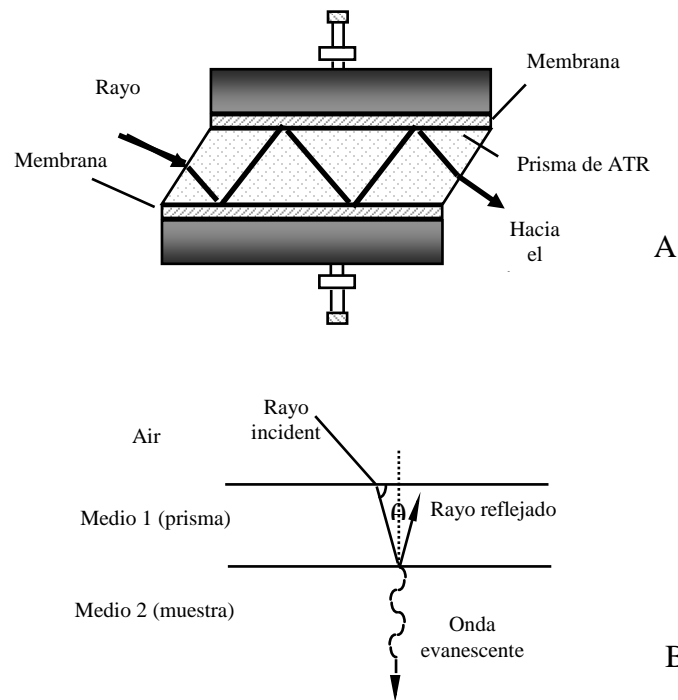
Como ya se ha dicho, otro método que puede aportar también importante información es la *espectroscopía de transformada de Fourier en el infrarrojo* (FTIR). Este método, junto con la *espectroscopía de reflectancia total atenuada* (ATR), conforman una de las técnicas más útiles para caracterizar superficies, dando también información de las diferentes profundidades de las capas adsorbidas. Esta segunda técnica se engloba dentro de las técnicas de *espectroscopía de reflexión interna* (IRS) (117), siendo mucho más sensible que la técnica ordinaria. Se ha demostrado que cuando un haz de radiación atraviesa un prisma, de forma que se refleje del todo por su cara posterior, una parte de la energía del haz se separa de la cara “totalmente reflectante”, y entonces vuelve por dentro del prisma (ver figura 2.17A). Al colocar una muestra en contacto directo con la superficie reflectante, la energía que se separa del prisma puede absorberse selectivamente, igual que en el caso de las técnicas de transmitancia. Los espectros obtenidos de esta manera y semejantes a los de absorción, tienen algunas importantes características dignas de comentario. Primero, las intensidades de las bandas corresponden a la penetración muy superficial (aprox. 5 μm o menos) en la muestra, y en segundo lugar, son completamente independientes del espectro de la misma. Podemos pensar que la técnica elimina por completo las células de poco espesor y las películas que se requieren en el trabajo infrarrojo. Esta técnica es muy útil para el examen por infrarrojo de materiales sólidos, pero no está limitada sólo a ellos.

El fenómeno físico en el cual está basado la reflectancia total ya se conoce desde hace tiempo. Cuando una onda electromagnética incide en una interfase entre dos medios diferentes, con índices  $n_1$  y  $n_2$ , respectivamente ( $n_1 > n_2$ ), la onda es totalmente reflejada si el ángulo de incidencia es mayor que el ángulo crítico definido como:

$$\theta_{i,c} = \arcsen \frac{n_2}{n_1} \quad \text{Ec. 2. 74}$$

Sin embargo, el tratamiento teórico del IRS no es fácil. Para simplificarlo, lo que se hace es suponer que el segundo medio tiene muy baja adsorción. En esta aproximación, el flujo de energía medio en ese medio es cero. Instantáneamente, lo que ocurre es la llamada onda evanescente (figura 2.17B), que es una onda electromagnética con componentes en todas las direcciones del espacio y cuya intensidad decrece como una función de la distancia desde la interfase entre los dos medios. La amplitud de dicha onda evanescente depende de la distancia, de la amplitud del campo eléctrico en la interfase ( $E_0$ ), del ángulo de incidencia ( $\theta_i$ ), de la longitud de onda de la radiación ( $\lambda$ ) y del índice de refracción en el medio 1:

$$E = E_0 \exp \left[ -\frac{2 \pi n_1}{\lambda} \left( \sen^2 \theta_i - \frac{n_2^2}{n_1^2} \right)^{1/2} z \right] \quad \text{Ec. 2. 75}$$



**Figura 2. 17** (A) Esquema del camino seguido por el rayo dentro del prisma (B) Detalle entre los dos medios

Harrick (118) fue uno de los pioneros en este campo y demostró que para un ángulo de incidencia mayor que el ángulo crítico, la intensidad del campo en el segundo medio decae exponencialmente desde la superficie del material ópticamente denso; la amplitud del campo eléctrico de la onda evanescente disminuye con la distancia ( $z$ ) de acuerdo con la ecuación 2.75.

Dicha expresión se puede escribir de la forma:

$$E = E_0 \exp(-z/z_p) \quad \text{Ec. 2. 76}$$

siendo  $z_p$  la distancia de penetración, que se define como la distancia necesaria para que la amplitud del campo eléctrico caiga a  $e^{-1}$ , valor en la superficie, y está dada por:

$$z_p = \frac{\lambda / n_1}{2\pi [\text{sen}^2 \theta_e - (n_1 / n_2)^2]^{1/2}} \quad \text{Ec. 2. 77}$$

El ángulo  $\theta_e$  es el ángulo efectivo, y viene dado por la ecuación:

$$\theta_e = \theta_{IRA} - \arcsen \frac{\text{sen}(\theta_{IRA} - \theta_{IRE})}{n_1} \quad \text{Ec. 2. 78}$$

donde  $\theta_{IRA}$  es el ángulo del accesorio (variable) y  $\theta_{IRE}$  es el ángulo del cristal (que en nuestro caso va a estar fijado en  $45^\circ$ ).

Si la hipótesis que hemos hecho de adsorción nula en el segundo medio es correcta, la intensidad de la radiación después de la reflexión debería ser igual a la que llega a la superficie de la muestra. Lo que marca la diferencia entre la IRS y la ATR es que esta última se basa en el hecho de que en el segundo medio sí hay una absorción neta, aunque muy baja; de hecho, la reflectividad es menor que 1.

En esta técnica, la muestra que se estudia se coloca en una celda (ver figura 2.17A) en contacto con el cristal de tal forma que cuando el rayo infrarrojo refleja a través del cristal la reflectancia total interna tiene lugar en cada contacto del rayo con la interfase cristal-muestra. Cada vez que ocurre esto se pierde una pequeña cantidad de energía en la forma de onda evanescente, que decae rápidamente. El espectro de adsorbancia resulta de la pérdida de las frecuencias absorbidas por el material en el rango de la onda evanescente.

Más estrictamente habría que decir que en esa onda evanescente pueden tener lugar dos mecanismos; en uno de ellos la energía es redirigida y no hay pérdidas, mientras que en otro la energía es absorbida y sí que hay pérdidas; es éste último el que llamamos *reflexión total atenuada* y está relacionado con un cambio en el coeficiente de absorción.

En la aproximación de baja absorción, el coeficiente de absorción ( $A_{\text{abs}}$ ) está dado por:

$$A_{\text{abs}} = k d_e = \frac{n_2}{n_1} \frac{k E_0^2 z_p}{2 \cos \theta_e} \quad \text{Ec. 2. 79}$$

siendo  $d_e$  el espesor efectivo de la capa observada, el cual viene dado por:

$$d_e = \frac{n_2}{n_1} \frac{E_0^2 z_p}{2 \cos \theta_e} \quad \text{Ec. 2. 80}$$

Aunque se han hecho tratamientos teóricos más sofisticados, no se observan modificaciones substanciales en los resultados. Los factores que han de tenerse en cuenta en el cálculo del espesor de la capa observada son el ángulo de incidencia, el índice de refracción del medio 1 y la longitud de onda de la radiación. El ángulo de incidencia es importante porque influye en la amplitud del campo eléctrico de la interfase entre los dos medios, alterando la sensibilidad y la penetración. Teniendo presentes todos estos efectos,  $d_e$  decrece a medida que

aumenta el ángulo de incidencia.

El medio 1, en contacto con el medio 2 (muestra), se llama *elemento de reflexión interna*. La elección de este medio determina el ángulo crítico (ecuación 2.74). Al estar presente los índices de refracción en dicha ecuación los cambios de medio también afectan a éstos que a su vez aparecen en las ecuaciones 2.79 y 2.80; de acuerdo con esto, un aumento de  $n_1$  induce una disminución de  $d_e$ . Asimismo, el espectro de reflexión interna se ve afectado por la variación de  $n_1$  como una función de la longitud de onda.

La longitud de onda aparece en la ecuación 2.77 y por tanto en la expresión de  $d_e$  a partir de la ecuación 2.80, de modo que un decrecimiento de  $\lambda$  significa un decrecimiento en el espesor de la capa observada.

Aunque aquí se ha aplicado la ATR para espectroscopía de infrarrojo, también puede ser usada en Raman o fluorescente, aunque hay diferencias en cuanto a la información que se puede obtener en unos y otros casos.

El FTIR es una técnica que ha sido muy usada para caracterizar superficies de membranas. Garbassi y Occhiello (115) discutieron el uso de diferentes técnicas espectroscópicas para el estudio de superficies poliméricas. Oldani y Schock (119) usaron la técnica de FTIR, junto con XPS y medidas de ángulos de contacto para caracterizar membranas de ultrafiltración limpias y ensuciadas. Fontyn et al. (120-122) emplearon también distintas técnicas espectroscópicas, entre ellas FTIR, primero para identificar el material de membranas limpias de ultrafiltración y después para estudiar los mecanismos de adsorción de los agentes responsables del ensuciamiento. La técnica de FTIR también se ha usado para el detectar cambios en la conformación de proteínas durante procesos de adsorción (123).

De los espectros obtenidos por estos métodos de FTIR también es posible recabar información sobre la orientación molecular cerca de la superficie con gran sensibilidad. Chen y Fina (124) así como Lofgren y Jabarin (125) lo aplicaron al estudio de los gradientes de orientación en superficies poliméricas.

Dentro del FTIR para caracterizar superficies, lo que se ha empleado con más frecuencia es su combinación con la ATR, que ha sido la técnica usada en muchos de los estudios que hemos mencionado anteriormente. Este método da información también de las diferentes profundidades y capas adsorbidas (126, 127). En alguna ocasión, estos perfiles de profundidad se han usado para obtener la composición de la superficie de varias capas porosas de silicona (128) o para analizar el contenido en agua de algunas membranas (129).

Una de las ventajas que tiene esta técnica es que no se necesitan unas condiciones de operación de alto vacío, como ocurre en otras técnicas espectroscópicas (espectroscopía de difracción de iones, espectrometría de masas de iones secundarios o espectroscopía fotoelectrónica de rayos X).

### iii) ESPECTROSCOPÍA FOTOACÚSTICA

La técnica de *espectroscopía fotoacústica* (PAS) está basada en la evaluación de señales acústicas producidas por conversión en energía térmica de la energía adsorbida por un sólido irradiado con una onda electromagnética modulada. La muestra se coloca en una celda llena de gas, con una pared que es transparente a la radiación incidente, y la señal se detecta por un micrófono. Cuando la onda electromagnética golpea la muestra parte de ella es adsorbida. La energía que se absorbe se convierte totalmente en calor en el sólido; el flujo de energía que parte de la muestra calienta el gas que está en contacto con la muestra, siendo esa cantidad de energía que irradia la muestra con la que trabaja la PAS. Es una técnica muy útil para el estudio de muestras sólidas, opacas y gruesas o bien el estudio de polímeros, ya que la forma del espectro depende de la forma de la muestra o como en el caso de polvo, depende del tamaño de dichas partículas. Además, también es posible obtener el perfil en profundidad a partir de estos espectros sin más que ir alterando la modulación de la frecuencia.

#### iv) OTRAS TÉCNICAS VIBRACIONALES

Hay otra serie de técnicas vibracionales que se han desarrollado, sobre todo, en el estudio de películas. Así, p.e., se han usado técnicas de reflexión externa de infrarrojo y de emisión de infrarrojos para el estudio de películas poliméricas. Otras técnicas también desarrolladas son la *espectroscopía Raman* (SERS, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) o la *espectroscopía de efecto túnel con electrones inelásticos* (IETS, Inelastic Electron Tunnelling Spectroscopy).

La *espectroscopía de reflexión externa* (ERS, External Reflection Spectroscopy), al igual que la IRS puede usarse en diferentes regiones del espectro. La onda electromagnética va desde un primer medio (atmósfera) a un segundo medio (polímero) por reflexión; a continuación hay una reflexión en la interfase metal-polímero y después una segunda refracción en la interfase polímero-atmósfera.

En la espectroscopía de emisión, la muestra se calienta a través de un metal que se deposita sobre ella; esa energía térmica provoca transiciones desde el nivel fundamental a niveles excitados, y es la caída la que da lugar a la emisión de fotones. El espectro que se obtiene es muy similar al del FTIR, y aunque principalmente se trabaja en la región del infrarrojo, también puede tener lugar en el rango del visible/ultravioleta.

La IETS es una técnica electroanalítica la cual puede dar información vibracional, rotacional o electrónica, aunque ha sido más empleada para el primer caso.

Existen otras técnicas vibracionales que también se pueden aplicar al estudio de superficies, aunque no sea esa su aplicación habitual. Así están, la *espectroscopía de ondas electromagnética superficial del infrarrojo* (SEWS, Surface Electromagnetic Wave Spectroscopy), la *espectroscopía de ganancia Raman de picosegundos* (Picosecond Raman Gain Spectroscopy) o la *espectroscopía Raman de onda guiada*.

#### **d) Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR)**

Ésta no es propiamente una técnica de análisis de superficies pero puede tener aplicaciones en este campo. Con la NMR se pueden obtener las distribuciones de tamaño de

poro en membranas saturadas de agua, midiendo la relajación de spin-lattice, como ya hemos comentado en el apartado correspondiente.

## H. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

En los apartados anteriores hemos visto distintos métodos de caracterización de membranas que nos proporcionan tanto parámetros funcionales como estructurales. Pero además hay que tener en cuenta que las membranas no son simples filtros que sólo dejan pasar a aquellas partículas con un tamaño menor al de su diámetro, sino que hay muchos aspectos a tener en cuenta. Uno de estos aspectos dentro de las interacciones entre la membrana y la disolución que pasa a través de ella son precisamente las interacciones de carácter electrostático, ya que, como consecuencia de dichas interacciones se va a formar una doble capa eléctrica lo que va a producir la aparición de un *potencial de membrana*.

Existen distintas formas de caracterización eléctrica de una membrana. Vamos a ir recorriendo algunas de las más importantes.

### H.1 - MICROSCOPIA DE FUERZA ELÉCTRICA (EFM)

Aunque ya apareció en el correspondiente apartado de Microscopía de Fuerza Atómica, vamos a comentar de forma un poco más extensa la Microscopía de Fuerza Eléctrica (ver apartado B.2 de este capítulo), la cual permite hacer medidas de la distribución de cargas eléctricas sobre la superficie de la muestra. Estas imágenes se obtienen a partir de las técnicas de detección de amplitudes y también de la detección de la fase y modulación de la frecuencia.

Hay dos tipos de EFM:

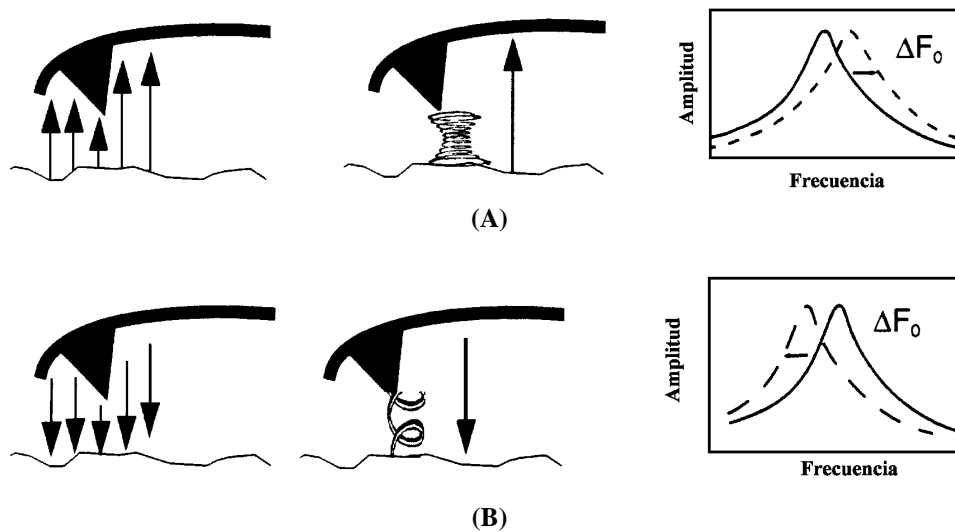
- i) Análisis del gradiente de campo eléctrico y
- ii) Análisis del potencial en la superficie.

Las medidas en estos casos se hacen a través de dos barridos por línea ya que después de obtenida la línea principal de traza y retraza (que es la que se usa típicamente para las medidas de topografía) se hace otra segunda en la cual se desconecta el *feedback* y el tip recorre la superficie a una altura constante, elegida por el operante. Los datos tomados de la medida topográfica se utilizan para mantener el tip a esta distancia, de forma que las interacciones entre el tip y la superficie serán solamente debidas a interacción de fuerzas eléctricas (en otros casos pueden analizarse fuerzas magnéticas).

#### a) Análisis del gradiente de campo eléctrico

En este caso se miden variaciones del campo eléctrico sobre la muestra la cual puede ser conductora o no conductora.

En este método, se hace vibrar al cantilever con una frecuencia próxima a su frecuencia de resonancia usando un pequeño piezoeléctrico. Dicha frecuencia de resonancia puede sufrir cambios como consecuencia de gradientes de fuerza externos. Si la fuerzas externas son atractivas, la frecuencia de resonancia del cantilever se reduce, mientras que si es repulsiva, aumenta dicha frecuencia (ver figura 2.18).



**Figura 2. 18** (A) Gradiente repulsivo equivalente a un muelle adicional comprimido, unido al tip, aumentando la frecuencia de resonancia del cantilever.  
 (B) Gradiente atractivo equivalente a un muelle adicional en tensión, unido al tip, reduciendo la frecuencia de resonancia del cantilever.

Los cambios de la frecuencia de resonancia se pueden ver en la detección de la fase, en la modulación de fuerza o en la detección de la amplitud. En muchas ocasiones, es necesario aplicar un voltaje a través del tip o de la muestra<sup>3</sup> para conseguir una calidad mayor en la imagen.

**b) Análisis del potencial en la superficie.**

Igual que en el caso anterior, también es necesario que sobre una línea haya dos barridos; en el primero de ellos se mide la topografía de la muestra por el modo Tapping; en este modo, se hace vibrar, nuevamente, al cantilever cerca de su frecuencia de resonancia usando un piezoeléctrico. En el segundo barrido, el piezo que normalmente hace vibrar al cantilever se para y en lugar de medir el potencial en la superficie, lo que se hace es aplicar un voltaje oscilante ( $V \cdot \cos \omega t$ ) que se aplica directamente al cantilever. Esto crea una fuerza

<sup>3</sup> Puede aplicarse un voltaje al tip o a la muestra con una fuente tanto interna del microscopio como externa.



electrostática que oscila con la frecuencia  $\omega$  y cuya amplitud depende de la diferencia de voltaje entre la muestra y el tip. Cuando esta diferencia es cero (i.e., muestra y tip tienen el mismo voltaje) el cantilever no sentirá ninguna fuerza de oscilación, hecho que es usado para determinar el potencial efectivo en la superficie de la muestra sin más que ajustar el voltaje en el tip hasta un valor en que la amplitud de oscilación se hace cero. En este punto, el voltaje del tip será el mismo que el voltaje desconocido de la superficie. Tomando los datos del voltaje aplicado al tip se puede construir el mapa de potencial de la superficie.

## H.2 - PROCESOS ELECTROKINÉTICOS

Comentábamos al inicio de esta apartado que cuando una membrana está inmersa en una disolución con cargas, aparece una doble capa eléctrica. Entre los parámetros que caracterizan esa doble capa está el llamado *potencial zeta* cuya magnitud va a estar determinada por la estructura y la composición de la membrana (130-134). El estudio de estas interacciones se encuadra dentro de lo que la Termodinámica de Procesos Irreversibles llama *procesos electrocinéticos*.

Cuando dos fases se ponen en contacto, aparece entre ellas una diferencia de potencial. Si una de ellas (A) es sólida tanto si posee una carga neta como si no, y la otra (B) la suponemos una disolución electrolítica, en ésta se presentará una distribución de cargas, y como consecuencia del potencial, no será la misma distribución que tiene la disolución en su seno (en general se considera la fase B neutra en conjunto). Esa distribución de carga irá disminuyendo a medida que nos alejemos de la superficie de contacto de ambas fases (la interfase) hasta llegar a la electroneutralidad que suponemos en el seno de la disolución.

Si una de estas fases es obligada a moverse respecto (o a través) de la otra, aparecerán un conjunto de fenómenos que se denominan *fenómenos electrocinéticos* (135). Hunter, de entre toda una serie amplia de posibles fenómenos (según los gradientes entre ambas fases y la formulación matemática usada para describir la relación entre flujos y fuerzas), considera cuatro importantes: Electroósmosis, electroforesis, potencial de flujo y potencial de sedimentación.

En un sistema como el que se ha descrito (sólido-líquido), los dos primeros fenómenos corresponden al movimiento de una fase debido al campo eléctrico aplicado en la otra; habrá *electroforesis* cuando las partículas sólidas suspendidas en el seno de un líquido se mueven en respuesta al campo aplicado y *electroósmosis* cuando sea la fase líquida la que se mueva, frente a la sólida que permanece quieta.

Los otros dos casos corresponden a la diferencia de potencial eléctrico que aparece debido al movimiento de partículas sólidas en el seno del fluido (*potencial de sedimentación*) o bien debido al flujo de disolución a través de la fase sólida (*potencial de flujo*).

El procedimiento que nosotros utilizaremos para la determinación de las propiedades eléctricas de una membrana en el seno de una disolución, se basan en la determinación del

potencial de flujo. Este potencial de flujo,  $v_p$ , se define como el potencial eléctrico ( $\phi$ ) por unidad de presión aplicada ( $p$ ), medido en condiciones de intensidad nula:

$$v_p = \left( \frac{\Delta\phi}{\Delta p} \right)_{I=0} \quad \text{Ec. 2. 81}$$

Aquí  $\Delta\phi$  ( $r$ ) es la diferencia de potencial dinámica que aparece como consecuencia de las diferentes movilidades que presentan los iones y debe añadirse a la componente estática radial para dar el potencial total en algún punto del poro:

$$\psi(r, x) = \frac{z_+ F}{RT} \phi(r) + V(x) \quad \text{Ec. 2. 82}$$

donde  $z_+$  es el número de valencia del catión,  $r$  es la distancia radial desde el centro del poro,  $V(x)$  la componente axial del potencial electrostático y  $F$  la constante de Faraday.

El potencial de flujo se puede evaluar en el marco del modelo de poro capilar para el transporte a través de filtros microporosos. En este modelo la solución es tratada como una carga puntual de acuerdo con la descripción de Gouy-Chapman, mientras que la estructura microporosa se representa por poros cilíndricos. A continuación vamos a describir dicho modelo.

#### a) Doble capa eléctrica

La separación de carga en la unión de dos materiales se llama *polarización interfacial*, y está caracterizada por la aparición de una diferencia de potencial eléctrico en la interfase, que depende de la naturaleza y composición de las fases en contacto. La distribución de carga que se establece se conoce como *doble capa eléctrica* (o a veces se usa el término inglés *space charge model* (136)), así llamada porque una de las fases adquiere una carga negativa y la otra, positiva; muchas propiedades están relacionadas con esta doble capa eléctrica, entre ellas aquellas que dan lugar a los fenómenos electrocinéticos (134).

Una característica importante en el modelo de doble capa es que la permitividad eléctrica del medio varía desde la de la alimentación (*bulk*), ( $80 \epsilon_0$ ), hasta valores en torno a ( $6 \epsilon_0$ ), en las cercanías de la interfase, debido a los efectos de polarización. Sin embargo, se ha observado que la influencia de esta variación en la constante dieléctrica es pequeña y puede despreciarse a bajas concentraciones.

Nuestro planteamiento está basado en esta doble capa eléctrica dentro del poro, la cual, en respuesta a una acción externa (gradiente de presión o potencial), da lugar a unos flujos un tanto más complejos que los simplemente existentes en un tubo sin carga. Por tanto, para que existan fenómenos electrocinéticos es necesaria la adsorción de cargas en la interfase solución-membrana debido, en general, a la presencia en la membrana de cargas propias.

Para explicar esa adsorción vamos a adoptar el *modelo de Stern* en un planteamiento a nivel microscópico.

La existencia de una carga propia en la membrana hará que los contraiones presentes en la disolución (iones de signo opuesto al de la carga de la membrana) se desolvaten y se adsorban sobre la pared interior del poro. El potencial en el plano formado por los contraiones (llamado *plano interno de Helmholtz* o *plano de Stern, IHP* - figura 2.19-) no será el propio de la membrana sino el debido a los contraiones. Además la atracción electrostática hará que los coiones se acerquen al IHP. Estos iones, debido a los efectos de polarización y repulsión electrostática de la superficie de la membrana, no podrán acercarse a una distancia menor que la dada por el *plano externo de Helmholtz (OHP)*. El resto de los iones presentes en la disolución se distribuirán de acuerdo con una curva decreciente, que se conoce como *capa difusa*; dicha distribución vendría dada por la condición de electroneutralidad.

La extensión de la capa difusa viene relacionada con la concentración de electrolitos en el seno de la disolución, a través de la longitud de Debye ( $\lambda$ ), que se define como:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{F^2 c_d \sum_i \nu_i z_i^2}} \quad \text{Ec. 2. 83}$$

siendo  $\epsilon$  la permitividad dieléctrica del medio,  $c_d$  la concentración en el seno de la disolución,  $z_i$  el número de cargas de la componente  $i$  y  $\nu_i$  el coeficiente estequiométrico del ion  $i$ .

La longitud de Debye es muy importante, lo cual se puede ver si se tiene en cuenta la relación entre ésta y el radio hidrodinámico (o radio de poro medio efectivo) de la membrana  $\bar{a}$ . Cuanto menor sea la concentración de electrolito, mayor será la longitud de Debye y por tanto, la extensión de la doble capa, pudiendo llegar a solaparse en el centro del poro, dando lugar a mayor intensidad de los fenómenos electrocinéticos cruzados.

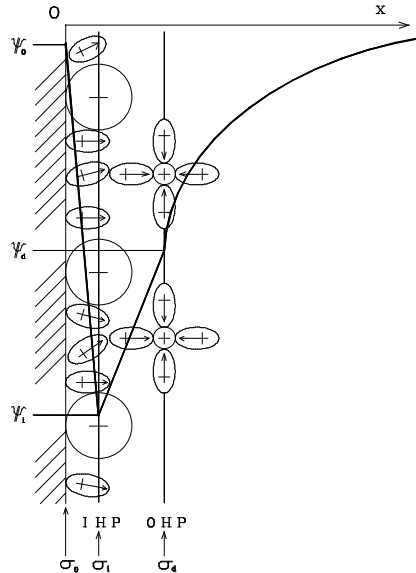


Figura 2. 19 Modelo G.C.S.G. para la doble capa eléctrica

En nuestro caso vamos a suponer que sólo los contraiones están fuertemente adheridos a la superficie del poro, como consecuencia de la caída de potencial eléctrico desde la solución a su situación en la interfase y también por las fuerzas específicas que los mantienen unidos a la superficie sólida. Sus centros definen lo que hemos llamado *superficie de Stern*.

El modelo de la doble capa que hemos presentado, se conoce normalmente como *modelo de Gouy-Chapman-Stern-Grahame* (GCSG), del cual se pueden hacer diversas simplificaciones y es el que se toma como base para el modelo de poro capilar que expondremos a continuación. El comportamiento de los iones presentes en la doble capa hace que exista un plano, cercano a la superficie en el cual la movilidad de los iones se puede considerar nula. Este plano se denomina *plano de deslizamiento* y al valor que toma el potencial en dicho plano, *potencial zeta* ( $\zeta$ ). Este potencial zeta tiene una gran importancia ya que determina las interacciones electrostáticas entre la superficie de la membrana y la disolución a permear; así se ha visto que la adsorción de proteínas sobre membranas depende de él.

#### i) MODELO DE PORO CAPILAR

Para realizar el estudio a nivel microscópico del transporte de cargas en el interior de la membrana porosa, de acuerdo con su estructura interna, hemos de introducir un modelo estructural de membrana; éste va a ser el *modelo de poro capilar* (137-140). En este modelo se suponen las membranas formadas de una pared atravesada por poros cilíndricos de un radio mucho menor que su longitud y que ponen en contacto las dos superficies físicas de la membrana. Se consideran los poros totalmente independientes unos de otros, de forma que el transporte a través de un poro no se ve influido

por el de sus vecinos. Además, se supone también que todos los poros que atraviesan la membrana están sometidos a los mismos gradientes de presión y potencial.

Ya se ha dicho que la presencia de cargas propias en la membrana es otra de las razones de la existencia de fenómenos electrocinéticos. Estas cargas van a interactuar con los iones presentes en el fluido electrolítico, que van a ser adsorbidos en la interfase solución-membrana. Esto induce la aparición de la densidad de carga superficial sobre la pared de los poros. La magnitud de esta densidad dependerá fundamentalmente de la concentración de la disolución, de su naturaleza y del material de la membrana. El campo eléctrico creado ocasionará la redistribución de las partículas cargadas presentes en la disolución, estableciéndose cierta distribución volúmica ( $\rho_c$ ) de carga en el interior del poro, que a su vez va a contribuir al campo.

A continuación vamos a indicar las ecuaciones en las que se basa este modelo, sin entrar en sus deducciones, lo cual nos llevaría más lejos del objetivo de este trabajo.

1.- *Ecuación de Poisson* de la electrostática:

$$\nabla^2 \Psi(r, x) = -\frac{\rho_c(r)}{\epsilon} \quad \text{Ec. 2. 84}$$

donde  $\Psi(r, x)$  es el potencial eléctrico en el interior del poro,  $\rho_c$  la densidad de carga volumétrica y  $\epsilon$  la constante dieléctrica del medio.

2.- *La densidad de carga volumétrica*  $\rho_c$  expresada en función de la concentración de los iones ( $c_i$ ) y de su carga ( $z_i$ ):

$$\rho_c(r) = F \sum_i z_i c_i(r) \quad \text{Ec. 2. 85}$$

3.- *La ecuación de Nernst-Planck* para el flujo de iones en el interior del poro ( $\vec{j}$ ), flujo que será debido a dos contribuciones, una la del potencial eléctrico y otra la del gradiente de concentración:

$$\vec{j}_i(r, x) = -\frac{z_i F}{RT} D_i c_i(r) \vec{\nabla} \Psi(r, x) + c_i(r) \vec{v}(r, x) - D_i \vec{\nabla} c_i(r) \quad \text{Ec. 2. 86}$$

Además se ha incluido el término de arrastre proporcional a la velocidad de la disolución ( $\vec{v}$ ), siendo  $D_i$  el coeficiente de difusión.

4.- *La ecuación de Navier-Stokes* relaciona la velocidad ( $\vec{v}$ ) con la que se mueve la disolución contenida en el interior del poro con los gradientes de presión ( $p$ ) y potencial eléctrico ( $\Psi$ ), que para fluidos newtonianos y suponiendo régimen laminar:

$$\eta [\nabla^2 \bar{v}(r, x)]_k = \frac{dp}{dx} + \rho_c(r) [\nabla^2 \psi(r, x)]_k \quad \text{Ec. 2. 87}$$

y donde  $\eta$  es la viscosidad de la disolución en el interior del poro.

5.- Si consideramos las ecuaciones de continuidad, tanto para la conservación de la carga como para la masa, y teniendo en cuenta que los flujos no dependen del tiempo por estar bajo condiciones estacionarias, tendremos:

$$\bar{\nabla} \cdot \bar{j}_i(r, x) = 0 \quad \text{Ec. 2. 88}$$

$$\bar{\nabla} \bar{v}(r, x) = 0 \quad \text{Ec. 2. 89}$$

A partir de la ecuación de Nernst-Planck (ecuación 2.87) y teniendo en cuenta ecuación 2.82, así como la expresión del gradiente en coordenadas cilíndricas, podemos resolver, considerando flujos puramente axiales (bajo la suposición de que  $\Delta x / \bar{a} \gg 1$ ), la ecuación para la concentración que nos lleva a la conocida *ecuación de Boltzmann* de la Mecánica Estadística. Finalmente, con esta ecuación unido a la ecuación de Poisson (ecuación 2.84) y a la expresión de la densidad de carga en función de la concentración, ya conocida, se llega a la expresión que debemos resolver para obtener el perfil de potencial en el interior del poro, (141):

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{d\phi(r)}{dr} \right) = - \frac{z_+ F^2 c_d}{RT\epsilon} [z_+ v_+ e^{-\phi(r)} + z_- v_- e^{-z_- \phi(r)/z_+}] \quad \text{Ec. 2. 90}$$

Particularizando para el caso de que la disolución esté compuesta por un soluto binario simétrico,  $v_+ = v_- \equiv v$  y  $z_+ = -z_- \equiv z$ , la ecuación para la densidad de carga distribuida queda de la forma de:

$$\rho_c(r) = - 2 F z c_d \sinh \phi(r) \quad \text{Ec. 2. 91}$$

Y así llegamos a la denominada *ecuación de Poisson-Boltzmann*:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{d\phi(r)}{dr} \right) = \frac{1}{\lambda^2} \sinh \phi(r) \quad \text{Ec. 2. 92}$$

Para resolver la parte radial de la ecuación de Poisson-Boltzmann, por ser de segundo orden, es necesario saber dos condiciones de contorno, las cuales vendrán dadas por el potencial eléctrico en la pared del poro, y el campo eléctrico radial en el centro del mismo (que por condiciones de simetría deberá ser nulo).

Dicha ecuación también se puede resolver de forma numérica, mediante un algoritmo adecuado.

ii) POTENCIAL ZETA

A pesar de la dificultad para resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann, se han propuesto distintas aproximaciones, las cuales, sin embargo, sólo se refieren a unas condiciones específicas de alto o bajo potencial eléctrico dentro de los poros y cuya validez debe ser cuidadosamente analizada. Otros autores han usado un método variacional para extender más el rango de validez (142)

Dentro del modelo de poro capilar, el perfil radial del potencial eléctrico,  $\psi(r)$ , depende sólo de las características de la interfase superficie-solución; i.e.  $\bar{a} / \lambda$  y  $\sigma_d$ , siendo  $\sigma_d$  la densidad de carga en la superficie de la capa difusa. Por tanto,  $\psi(r)$  se puede obtener a través de una solución aproximada numérica o analítica de la ecuación de Poisson-Boltzmann como:

$$\psi(r) = \psi(r; \bar{a}/\lambda, \sigma_d) \quad \text{Ec. 2. 93}$$

Conocido el perfil potencial, el valor del potencial eléctrico para  $r = \bar{a}$  viene dado por ( $RT\zeta / z_+ F$ ).

Otro tipo de aproximaciones, basadas en importantes simplificaciones, nos dan una relación entre el potencial zeta y el potencial de flujo:

$$v_p = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta \lambda_0} \quad \text{Ec. 2. 94}$$

Esta expresión recibe el nombre de *ecuación de Smoluchowski* (135).

Para radios de poro y concentraciones tales que  $(\bar{a} / \lambda) \cdot z \gg 1$ , con potenciales zeta razonablemente bajos, se puede aplicar la *aproximación de Rice-Whitehead* (o lineal) a la solución de la ecuación de Poisson-Boltzmann, dada por:

$$\zeta = \left[ \frac{F\lambda I_0(\bar{a}/\lambda)}{\varepsilon RT I_1(\bar{a}/\lambda)} \right] z_+ \sigma_d \quad \text{Ec. 2. 95}$$

donde  $I_0$  e  $I_1$  son las funciones modificadas de Bessel de orden cero y uno, respectivamente. Si sustituimos  $\lambda$  por su definición (ecuación 2.83):

$$\zeta = \frac{z_+}{\sqrt{\epsilon RT c \sum_i v_i z_i^2}} \frac{I_0(\bar{a}/\lambda)}{I_1(\bar{a}/\lambda)} \sigma_d \quad \text{Ec. 2. 96}$$

### H.3 - CARGAS PROPIAS Y CARGAS ADSORBIDAS EN LA INTERFASE

Uno de los parámetros que se obtienen al resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann es la densidad de carga en la superficie del poro,  $\sigma_d$ , a la que contribuyen la carga propia de la membrana y la carga adsorbida en la pared de los poros.

En lo que sigue, vamos a adoptar la siguiente notación:

	<b>Carga total</b>	<b>Potencial eléctrico</b>
Superficie de la membrana	$\Sigma_o$	$\psi_o$
Superficie de Stern	$\Sigma_s$	$\psi_s$
Capa difusa	$\Sigma_d$	$\psi_d$

Imponiendo la condición de electroneutralidad en nuestro sistema:

$$\Sigma_o + \Sigma_s + \Sigma_d = 0 \quad \text{Ec. 2. 97}$$

El poro es un microcapilar de radio  $\bar{a} + \delta$ , mientras que la superficie Stern es un tubo de radio  $\bar{a}$ , teniendo ambos la misma longitud  $\Delta x$ . Por otro lado se puede definir una densidad de carga superficial en la superficie del sólido  $\sigma_o$  y en la capa de Stern  $\sigma_s$  de la forma:

$$\sigma_o = \frac{\Sigma_o}{\Delta x 2\pi(\bar{a} + \delta)} \quad \text{Ec. 2. 98}$$

$$\sigma_s = \frac{\Sigma_s}{\Delta x 2\pi\bar{a}} \quad \text{Ec. 2. 99}$$

Por tanto,

$$\frac{\bar{a} + \delta}{\bar{a}} \sigma_o + \sigma_s = \sigma_d \quad \text{Ec. 2. 100}$$

La carga superficial  $\sigma_d$  se puede obtener a partir del potencial de flujo (143-145). Ya



se han indicado las ecuaciones que se usan en este modelo de poros cilíndricos, donde el tamaño del poro está dado por el radio medio correspondiente a la distribución de tamaños. No obstante, se han realizado trabajos teniendo en cuenta la distribución de tamaños de poro de la membrana (146, 147).

El potencial de flujo depende de las constantes que caracterizan el comportamiento macroscópico de la solución (la viscosidad, la constante dieléctrica y las difusividades iónicas) y de otros parámetros que tienen en cuenta las interacciones microscópicas solución-superficie (el radio hidrodinámico en unidades de longitud de Debye,  $\bar{a} / \lambda$ , y la densidad de carga superficial  $\sigma_d$ ). Esto es:

$$v_p = v_p(\eta, \epsilon, D_+, D_-, \kappa \bar{a}, \sigma_d) \quad \text{Ec. 2. 101}$$

donde  $\kappa$  es el parámetro de Debye-Hückel, dado por el inverso de la longitud de Debye (ecuación 2.83).

Vamos a analizar a continuación dos modelos que aunque simples son importantes para explicar la adsorción, según sea homogénea o heterogénea. Se considera que la adsorción es homogénea cuando la densidad de carga en la superficie de la membrana está distribuida de forma homogénea, y todos los centros de carga de esta superficie interactúan de la misma forma (i.e., igual energía de interacción) con las moléculas de la disolución. Por el contrario, se dice que la adsorción es heterogénea cuando las cargas de la superficie no están distribuidas de forma uniforme, de forma que existen sitios específicos de adsorción, los cuales a su vez pueden tener energías de interacción diferentes los unos respecto de los otros.

#### a) Adsorción homogénea

Este tipo de adsorción puede ser estudiado con *el modelo de adsorción de Langmuir*, (76). Se supone que  $\sigma_s$  es producida por la adsorción de los aniones ( $\text{Cl}^-$ ) sin que la adsorción de cationes ( $\text{Na}^+$ ) sea relevante, entonces  $\delta$  es aproximadamente igual al radio del anión (i.e.  $\delta \approx 1.81 \text{ \AA}$ ).

La isoterma de adsorción de Langmuir se puede obtener por argumentos estadísticos o cinéticos, de tal forma que la densidad superficial de carga adsorbida vendría dado por:

$$\sigma_s = \frac{z_- e N \chi_- e^{-\Delta G_{\text{ads}}/RT}}{1 + \chi_- e^{-\Delta G_{\text{ads}}/RT}} \quad \text{Ec. 2. 102}$$

donde  $z_- e$  es la carga por anión,  $\chi_-$  la fracción molar del anión,  $\Delta G_{\text{ads}}$  la energía libre molar de adsorción de Gibbs y  $N$  es el número de aniones que podrían adsorberse por unidad de superficie cuando se completara una monocapa (número de sitios accesibles por unidad de

superficie).

Dado que las disoluciones son muy diluidas no necesitamos considerar la interacción entre los iones adsorbidos, de modo que se puede descartar una adsorción en multicapas. Normalmente, el modelo de Langmuir se corrige separando la energía libre molar de adsorción de Gibbs ( $\Delta G_{\text{ads}}$ ) como suma de un término electrostático, debido al potencial zeta, y una contribución “química”,  $\Delta G^c$ , debida a la interacción específica entre los iones adsorbidos y los grupos cargados de la superficie específica:

$$\frac{\Delta G_{\text{ads}}}{RT} = \frac{z_-}{z_+} \zeta + \frac{\Delta G^c}{RT} \quad \text{Ec. 2. 103}$$

de modo que sustituyendo en la ecuación 2.102

$$\sigma_s = \frac{z_- e N \chi_- e^{-\frac{z_- \zeta - \Delta G^c}{z_+ RT}}}{1 + \chi_- e^{-\frac{z_- \zeta - \Delta G^c}{z_+ RT}}} \quad \text{Ec. 2. 104}$$

Por tanto, yendo a la ecuación 2.100

$$-\frac{A_1}{\sigma_d - \frac{\bar{a} + \delta}{\bar{a}} \sigma_o} - A_2 = \frac{e^{z_- \zeta / z_+}}{\chi_-} \quad \text{Ec. 2. 105}$$

que con

$$\Delta G^c = -RT \ln A_2 \quad \text{Ec. 2. 106}$$

y

$$N = -\frac{A_1}{z_- e A_2} \quad \text{Ec. 2. 107}$$

Estas ecuaciones podrían definir una relación lineal entre  $1/\sigma_d$  y  $e^{-\zeta} / \chi_-$  si  $\sigma_o$  se tomara como cero. Los parámetros  $A_1$ ,  $A_2$  y  $\sigma_o$  se pueden calcular por una regresión no lineal de acuerdo con el algoritmo de Marquardt (148).

Por otro lado,

$$\chi_- = \frac{c v_- M_{H_2O}}{\rho - c(v_+ M_+ + v_- M_- - (v_+ + v_-) M_{H_2O})} \quad \text{Ec. 2. 108}$$

donde  $M_i$  es el peso molecular (Kg/mol),  $v_i$  el coeficiente estequiométrico,  $\rho$  la densidad de la disolución (Kg/m<sup>3</sup>) y  $c$  su concentración (mol/m<sup>3</sup>). De forma aproximada,

$$\chi_- = c v_- \frac{M_{H_2O}}{\rho} \quad \text{Ec. 2. 109}$$

### b) Adsorción heterogénea

Podría ocurrir que la carga adsorbida dependiera de la fracción molar de aniones, lo cual sería atribuible a una adsorción heterogénea. De esta forma, se podría asumir que hay una fracción de superficie para la cual la energía libre de adsorción es mayor o igual (en valor absoluto) que  $\Delta G_{ads}$  y que vendría dada como  $F(\Delta G_{ads})$ , la cual es una función de distribución integral. O bien de forma diferencial:

$$f(\Delta G_{ads}) = -\frac{dF}{d\Delta G_{ads}} \quad \text{Ec. 2. 110}$$

Esto nos lleva a que la carga adsorbida es:

$$\sigma_s(\chi_-) = \int_0^{-\infty} \sigma_s(\chi_-; \Delta G_{ads}) f(\Delta G_{ads}) d\Delta G_{ads} \quad \text{Ec. 2. 111}$$

Es posible transformar esta ecuación, suponiendo que cada carga adsorbida se comporta según un determinado modelo de adsorción:  $\sigma_s(\chi_-; \Delta G_{ads})$ , de forma que si por ejemplo suponemos una dependencia *tipo Freundlich*, dada por:

$$\sigma_s(\chi_-) = a \chi_-^b \quad \text{Ec. 2. 112}$$

donde  $a$  y  $b$  son la 1ª y 2ª constante de Freundlich respectivamente.

Y por tanto

$$\sigma_d(\chi_-) = \sigma_o + a \chi_-^b \quad \text{Ec. 2. 113}$$

se llega a la siguiente función de distribución (148):

$$F(\Delta G_{\text{ads}}) = e^{b\Delta G_{\text{ads}}/RT} \quad \text{Ec. 2. 114}$$

lo cual permite evaluar el número máximo de sitios posibles de adsorción:

$$N = \frac{a}{z_- e} \frac{\text{sen}(\pi b)}{(\pi b)} \quad \text{Ec. 2. 115}$$

así como la energía libre de adsorción promedio:

$$\langle \Delta G_{\text{ads}} \rangle = \frac{\int_0^{-\infty} \Delta G_{\text{ads}} f(\Delta G_{\text{ads}}) d\Delta G_{\text{ads}}}{\int_0^{-\infty} f(\Delta G_{\text{ads}}) d\Delta G_{\text{ads}}} \quad \text{Ec. 2. 116}$$

y dado que la función de distribución está normalizada ( $F(0)=1$  y  $F(-\infty)=0$ ), se llega a:

$$\langle \Delta G_{\text{ads}} \rangle = -\frac{RT}{b} \quad \text{Ec. 2. 117}$$

De acuerdo con las ecuaciones 2.96 y 2.100 junto con 2.103 y 2.109:

$$\zeta = \frac{z_+}{\sqrt{\frac{\epsilon RT \rho}{v_- M_{\text{H}_2\text{O}}}} \chi_- \sum_i v_i z_i^2} \frac{I_0(\bar{a}/\lambda)}{I_1(\bar{a}/\lambda)} \left[ \frac{\bar{a} + \delta}{\bar{a}} \sigma_o + \frac{\chi_- z_- e N e^{-\frac{-z_- \Delta G^c}{RT}}}{1 + \chi_- e^{-\frac{-z_- \Delta G^c}{RT}}} \right] \quad \text{Ec. 2. 118}$$

la cual da la dependencia del potencial zeta con la concentración si se supone una adsorción homogénea. De forma similar, de acuerdo con las ecuaciones 2.96, 2.100, junto con 2.113, el potencial zeta para una adsorción heterogénea de Freundlich sería:

$$\zeta = \frac{z_+}{\sqrt{\frac{\epsilon RT \rho}{v_- M_{\text{H}_2\text{O}}}} \chi_- \sum_i v_i z_i^2} \frac{I_0(\bar{a}/\lambda)}{I_1(\bar{a}/\lambda)} \left[ \frac{\bar{a} + \delta}{\bar{a}} \sigma_o + a \chi_-^b \right] \quad \text{Ec. 2. 119}$$

Comparando estas dos últimas ecuaciones podemos ver que la ecuación 2.118 es trascendente de modo que para resolverla, conocidos los parámetros, habría que usar métodos numéricos, mientras que la ecuación 2.119 se puede resolver fácilmente.

## I. TÉCNICAS DE MEDIDA DE ÁNGULO DE CONTACTO

Dentro de la tecnología de membranas uno de los principales problemas que aparecen es el ensuciamiento por la adhesión de moléculas a la superficie de la membrana o a las paredes de los poros (149). Entre los múltiples factores que colaboran en este hecho, uno es la atracción por hidrofobicidad. De ahí que haya dos términos de gran importancia en la caracterización de membranas que son la hidrofobicidad y la hidrofiliidad.

La hidrofobicidad de una membrana se puede describir de diversas formas: a través del estudio del ángulo de contacto o bien por acción de capilaridad, por citar algún ejemplo. En nuestro caso se ha estudiado el ángulo de contacto entre la membrana y un fluido, de forma que la interfase sólido líquido viene caracterizada por dicho ángulo de contacto. Cuanto mayor sea el ángulo de contacto más hidrofóbica es la superficie.

La hidrofobicidad de un material sólido normalmente se expresa en términos del ángulo de contacto ( $\theta$ ) o de la tensión superficial ( $\gamma$ ), y aunque ambos conceptos están íntimamente relacionados es necesario distinguir entre ellos. Así se entiende por tensión superficial, la fuerza por unidad de longitud en la frontera de la interfase, la cual es una propiedad intrínseca de la superficie líquida. Cercano a esta magnitud, el ángulo de contacto se define como el ángulo (medido en el líquido) que se forma en la unión de las tres fases, p.e. en la unión sólido-líquido-gas (ver figura 2.20). De acuerdo con esto, la tensión superficial describe la interfase entre dos fases de forma que sólo es necesario especificar dichas dos fases mientras que el ángulo de contacto describe la frontera entre las dos fases límite con otra tercera fase siendo necesario indicar las tres (119). La relación entre los parámetros que acabamos de citar viene dada por la ecuación de Young:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad \text{Ec. 2. 120}$$

donde  $\gamma_{SV}$  y  $\gamma_{LV}$  son la tensión superficial del sólido y líquido, respectivamente, con el vapor del líquido y  $\gamma_{SL}$  es la tensión de la interfase sólido-líquido (150). Esta ecuación es, formalmente, de gran simplicidad, aunque su validez se halla limitada por tratarse de un caso ideal. Analizando lo que ocurre en la realidad, la ecuación de Young se modifica con unas correcciones empíricas debido a los efectos de la rugosidad y de la heterogeneidad del material. Así por ejemplo, si la superficie es rugosa, se introduce un factor de corrección,  $f_c$ , que normalmente aparece como un factor de peso en el término del coseno, con  $f_c > 1$ :

$$f_c \cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad \text{Ec. 2. 121}$$

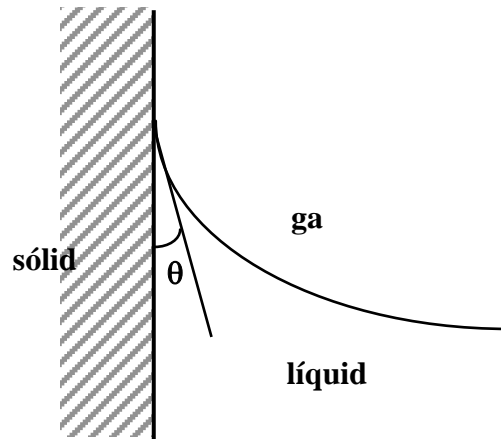


Figura 2. 20 Ángulo de contacto en la interfase sólido-líquido-gas.

Una superficie puede ser también químicamente heterogénea. Asumiendo, por simplicidad, que la superficie está dividida en dos fracciones  $f_1$  y  $f_2$ :

$$\cos \theta = \frac{f_1 (\gamma_{S_1V} - \gamma_{S_1L}) + f_2 (\gamma_{S_2V} - \gamma_{S_2L})}{\gamma_{LV}} \quad \text{Ec. 2. 122}$$

donde  $f_1 + f_2 = 1$  (150).

Incluso se han introducido otros factores en dicha ecuación para dar cuenta de otras características energéticas, hasta llegar a formulaciones muchísimo más complejas, como p.e., la llamada *ecuación extendida de Young*:

$$1 + \cos \theta = \frac{2}{\gamma_L^{\text{TOT}}} \left[ (\gamma_S^{\text{LW}} \gamma_L^{\text{LW}})^{1/2} + (\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{1/2} + (\gamma_S^- \gamma_L^+)^{1/2} \right] \quad \text{Ec. 2. 123}$$

donde ahora L se refiere al líquido y S a la superficie y los superíndices LW, + y - a las contribuciones de Lifshitz-van der Waals (no polar), del receptor de electrones y el dador de electrones, mientras que TOT se refiere a la energía total de la superficie (151, 152).

Otros conceptos importantes especialmente a nivel experimental, son los tipos de ángulos de contacto que existen; así distinguimos entre *ángulo de avance* ( $\theta_{adv}$ ) como el ángulo de contacto medido en la parte de avance cuando el líquido sufre un desplazamiento sobre la superficie sólida y el *ángulo de retroceso* ( $\theta_{rec}$ ) como el ángulo en la parte de retroceso como la propia palabra indica (ver figura 2.21).

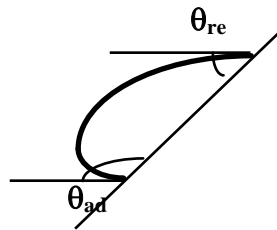


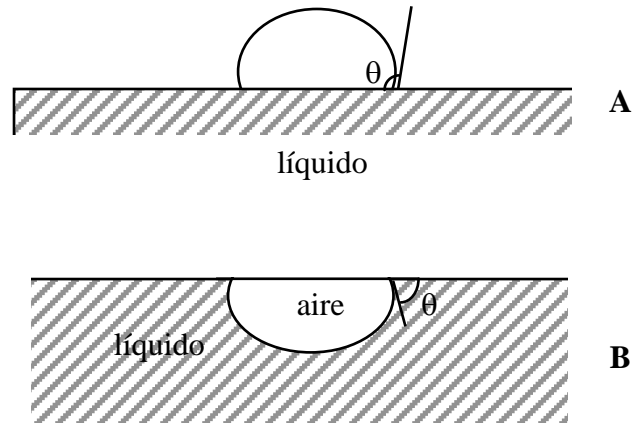
Figura 2. 21 Ángulos de avance y de retroceso.

Hay un gran número de técnicas de medida de ángulos de contacto (153), muchas de ellas comunes a la medida de la tensión superficial. Vamos a continuación a hacer un recorrido por los métodos más importantes de medida, y los más utilizados hasta ahora, aunque se sigue estudiando y buscando nuevos (154).

#### a) Métodos directos

##### i) MÉTODO DE LA GOTA DEPOSITADA (SESSILE DROP)

El ángulo de contacto parece una magnitud de medida más directa que la tensión superficial, ya que como se puede ver en la figura 2.20 se puede observar con una simple visualización e incluso fotografiar (155). Las técnicas de medida de ángulo de contacto se suelen clasificar en directas e indirectas. El método más comúnmente usado es la medida directa de  $\theta$  de una gota de líquido sobre una superficie plana; es el llamado método de la *gota depositada* o más conocido por su término inglés *sessile drop* (ver figura 2.22A), donde el ángulo se determina a partir de la tangente al perfil de la gota; este ángulo se puede medir directamente al mismo tiempo que se está visualizando la gota o posteriormente tras fotografiarla. Hay algunos autores (156) que incluso definen el ángulo de contacto como la tendencia que tiene una gota a esparcirse por la superficie, de ahí que en esa extensión de la gota se pueda hablar de un ángulo dinámico (157). El mayor problema de este método es su imprecisión ya que el ángulo de contacto depende del tamaño de la gota y éste no es siempre el mismo aun tratándose de la misma superficie y del mismo líquido (el ángulo de contacto puede aumentar en 7 grados al variar el radio de la gota en 5 mm).



**Figura 2. 22** Ángulo de contacto para una gota de líquido sobre una superficie plana (mét. de la gota depositada) (A) y una burbuja en un líquido (mét. de burbuja cautiva) (B).

En los últimos años se ha desarrollado una modificación de este método mucho más sofisticada que consiste en el análisis de la forma de una gota asimétrica (ADSA, del término inglés *asymmetric drop shape analysis*) en el cual se determinan el ángulo de contacto y la tensión superficial simultáneamente (158-160).



ii) MÉTODO DE LA BURBUJA CAUTIVA (CAPTIVE BUBBLE)

Otro método muy similar es el llamado método de la *burbuja cautiva* (*Captive Bubble*) donde una pequeña burbuja de aire se coloca en contacto con una superficie (sobre o por debajo) que está dentro de un recipiente con líquido, e igual que en el caso anterior lo que se mide es el perfil de dicha burbuja (ver figura 2.22B). La diferencia más importante entre ambos métodos es que en este último la membrana está húmeda y no hay que preocuparse por los posibles daños o modificaciones que sufra la superficie por secarse, mientras que en el método del sessile drop la membrana tiene que estar seca. Otra ventaja del método de captive bubble es que la burbuja se puede hinchar o encoger de forma que es posible medir los ángulo de avance y retroceso. La principal dificultad para este método es que es difícil que la burbuja se adhiera a la superficie si el ángulo es pequeño.

iii) MÉTODO DE LA BARRA VERTICAL (VERTICAL ROD)

El *método de la barra vertical* (*vertical rod method* en la terminología inglesa) es el método que se ha usado en este estudio, aunque es un método basado en otro más general: el *método de la placa de Wilhelmy* (*Wilhelmy plate method*) en el cual una lámina se suspende de una balanza. Originariamente este método fue ideado para medir la tensión superficial a partir de la medida del peso (o de la fuerza que el líquido ejerce sobre el plato), pero si la tensión superficial es conocida de antemano ( $\gamma$ ), el ángulo de contacto se puede determinar a partir de la fuerza medida,  $F$ , (ver figura 2.23) de acuerdo con la ecuación:

$$F = P \gamma_{LV} \cos \theta - V \Delta \rho g \quad \text{Ec. 2. 124}$$

donde  $P$  es el perímetro de la barra,  $V$  el volumen de líquido desplazado por el cilindro o el volumen de cilindro inmerso,  $\rho$  la densidad del líquido y  $g$  la gravedad. La mayor limitación es la exactitud para medir estas cantidades. En el caso de utilizar cilindros de material no poroso, que es lo recomendable,  $P$  y  $V$  son constantes durante todo el experimento.

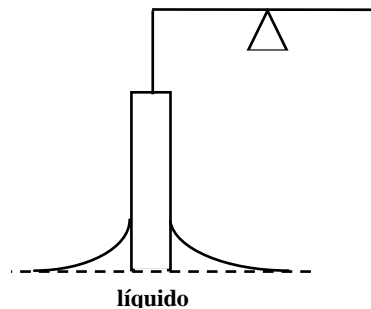
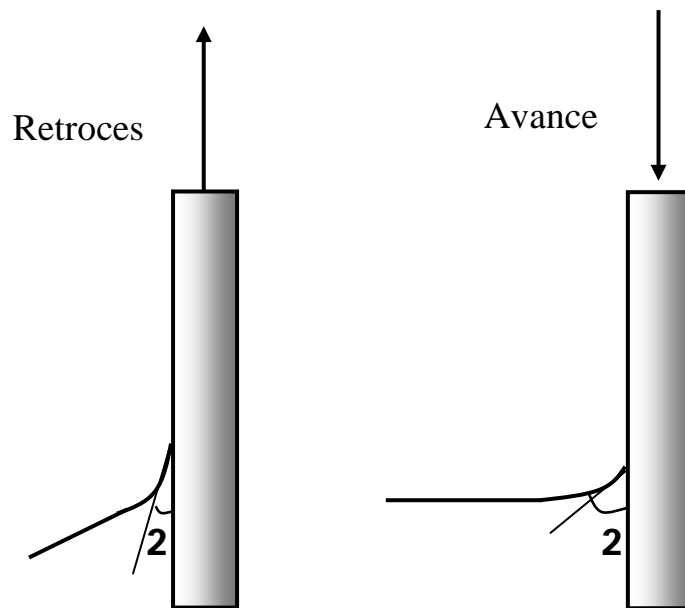


Figura 2. 23 Esquema de la balanza de Wilhelmy.

## 2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS

En nuestro caso no es necesario conocer la tensión superficial porque el ángulo de contacto se puede medir directamente sobre el perfil que forma la barra cilíndrica (aunque se basa en el método de Wilhelmy no se trata de una lámina plana) parcialmente inmersa en un líquido (el dispositivo usado en este caso aparece descrito en el siguiente capítulo, pues será el utilizado en este trabajo). En este caso también es posible distinguir entre el ángulo de avance y el de retroceso sin más que medir el ángulo cuando se está introduciendo o extrayendo el cilindro, respectivamente (ver figura 2.24). En este caso se pueden medir los ángulos dinámicos (por la visualización directa del ángulo a medida que se está moviendo la barra) y el estático (grabando y



parando la imagen). Hoy en día se están probando con nuevas formas para el objeto que se introduce en el líquido, como puede ser una barra de forma cónica (161) unido a una digitalización de la imagen y a un estudio más automatizado.

**Figura 2. 24** Esquema del proceso de medida de los ángulos de avance y retroceso en el método del cilindro vertical.

### b) Métodos indirectos

Aparte de estos métodos directos hay también otros indirectos como los métodos tensiométricos o los métodos de capilaridad.

#### i) MÉTODOS TENSIO MÉTRICOS

Entre los métodos tensiométricos está el *método del plato de Wilhelmy* ya nombrado a la hora de introducir el método de la barra vertical. Este método está incluido dentro de los métodos indirectos porque el ángulo de contacto se determina a partir de la determinación de la fuerza ejercida sobre una placa fina y húmeda en contacto con un líquido. Si se coloca en un soporte móvil, es posible medir el ángulo dinámico. Los ángulos dinámico y estático se pueden comparar, igual que ya se ha comentado para la variante de este método, sin más que parar dicho soporte móvil durante el ascenso o descenso de la placa en el líquido. Otro método dentro de los tensiométricos y similar al anterior es el *método de la balanza de Guastalla* (162).

ii) MÉTODOS DE CAPILARIDAD

En los métodos de capilaridad lo que se mide es la altura,  $h$ , a la que asciende el líquido por el interior de un capilar (ver figura 2.25), tubo cilíndrico de radio  $r_c$ , de forma que el ángulo de contacto se puede calcular a partir de la ecuación:

$$\cos \theta = \frac{hr_c \rho g}{2\gamma_{LV}} \quad \text{Ec. 2. 125}$$

siendo  $g$  la aceleración de la gravedad y  $\rho$  la densidad. Hay estudios más avanzados que ya no suponen tubos cilíndricos, sino que tienen en cuenta la forma de la sección de los poros (entendidos éstos como capilares): esferas, tubos, toroides, etc. (163).

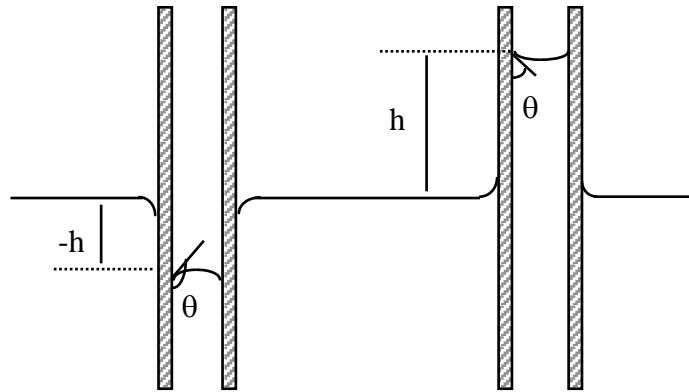


Figura 2. 25 Ascenso de un líquido por el interior de un capilar.

Los ángulos de avance y retroceso se pueden obtener aumentando o disminuyendo el nivel de líquido en el tubo. Este método requiere que el sólido que se estudia sea apto para formar

## 2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS

---

un tubo capilar y, puesto que los métodos de visualización son ópticos, es necesario que dicho capilar no sea opaco o utilizar algún tipo de sensor que permita determinar la altura.

Aunque aquí se han nombrado los más importantes métodos de medida, en la literatura se pueden encontrar otros diferentes, o bien variantes de los ya expuestos (**150, 155, 156, 164-167**).

Con estas técnicas se pueden medir el ángulo de avance o el de retroceso, dependiendo de en qué dirección se haga la medida. La diferencia entre ambos ángulos ( $\theta_{adv}-\theta_{rec}$ ) es lo que se conoce como *histéresis del ángulo de contacto*, un fenómeno que se puede considerar más como una regla que una excepción. Entre las principales causas de la histéresis están: la rugosidad de la superficie<sup>4</sup> (**168**), los cambios de conformación de la superficie o también de la heterogeneidad de la superficie. Todo esto debe tenerse en cuenta sobre todo si se está trabajando con membranas secas y húmedas al mismo tiempo.

Hasta ahora muchas de las medidas de ángulo de contacto se han hecho para la caracterización de membranas: superficies poliméricas (**169**) e hidrogeles (**170**) lo cual es de gran interés biológico, el estudio de la heterogeneidad de la superficie (**171**), el estudio de las modificaciones que pueden sufrir las superficies por diversas actuaciones sobre ellas (**172**) o bien usando ángulos dinámicos como indicativo de la rugosidad. Otro aspecto también de gran interés en la caracterización de las membranas es el ensuciamiento y más concretamente la adsorción de partículas externas sobre las superficies de las membranas (**173, 174**), lo cual puede provocar un cambio en la hidrofobicidad del material que puede ser medido a partir del estudio del ángulo de contacto con un líquido determinado antes y después de dicha deposición (**154, 175, 176**). Este proceso ocurre sobre todo cuando se trabaja con disoluciones proteicas, como es el caso que se va a estudiar en capítulos siguientes.

Hay que destacar el interés de la medida de ángulos de contacto en varios campos de investigación, como por ejemplo en la tecnología de alimentos (**177, 178**) o para el estudio de la influencia de la hidrofiliidad de una superficie en el flujo (**119**).

También, dentro del campo de este parámetro, hay varias partes de gran interés y que no se han tocado aquí por no estar estrechamente ligadas con la aplicación que se ha hecho; así, por ejemplo, se pueden citar el estudio de la influencia de la variación de la velocidad de penetración (**179**) o la influencia de la histéresis del ángulo de contacto (**180**).

El desarrollo de estas técnicas ha sido muy rápido en los últimos años, ya no sólo en lo que a la técnica en si se refiere sino también en la adquisición de (**181, 182**).

---

<sup>4</sup> Aunque ya se ha visto una corrección empírica a este efecto en la ecuación de Young, en general estas correcciones no son muy útiles, teniendo una validez muy limitada.

## J. TÉCNICAS DE MEDIDA DE POROSIDADES

Entre los parámetros estructurales en la caracterización de membranas, vamos a centrarnos ahora en la porosidad. Aunque este parámetro se puede obtener indirectamente a partir de las medidas hechas con alguno de los métodos ya expuestos, sin embargo, recogeremos a continuación y de forma más focalizada, las más importantes técnicas de medida de porosidad, con sus características específicas.

Aunque nuestro fin va a ser la determinación de la porosidad de membranas, este parámetro no sólo es importante en este campo, sino que su conocimiento también es fundamental para caracterizar otros materiales porosos, ya que juega un papel primordial, por ejemplo, en la química de cualquier catálisis, en la tecnología de polvo, transferencia de calor, etc.

En general, la porosidad nos mide el porcentaje de membrana ocupada por poros. Según como sea el tipo de observación que realicemos de la membrana, se podrá hablar de una porosidad superficial, o de una porosidad volúmica. Es esta última la que presenta un interés real respecto a la caracterización de la membrana y la cual está relacionada con otros parámetros (p.e. la permeabilidad) como se expondrá más adelante. Ambos valores de la porosidad coincidirán cuando se trate de membranas porosas, con poros totalmente cilíndricos y perpendiculares a la superficie. No obstante éste es un caso ideal, pues la mayoría de las membranas presentan poros que no son cilíndricos o que tiene inclinaciones respecto a la normal. Además, también hay que tener en cuenta la presencia de poros incompletos (i.e. que no atraviesen completamente la membrana) o de tortuosidades que reducen los poros a cavidades entre las moléculas o las fibras que componen la estructura.

De acuerdo con lo dicho, la porosidad volúmica ( $\Theta$ ) viene dada por el cociente entre el volumen de muestra vacío ( $V_v$ ) y el volumen total geométrico ( $V_t$ ):

$$\Theta = \frac{V_v}{V_t} = \frac{V_t - V_m}{V_t} = 1 - \frac{V_m}{V_t} \quad \text{Ec. 2. 126}$$

donde  $V_m$  es el volumen sólido de la muestra. Si la muestra es plana, con un área  $S$  y un espesor  $\Delta x$ , el volumen total se puede poner como:  $V_t = S \cdot \Delta x$ .

La porosidad es un parámetro que aparece en muchas ecuaciones relevantes. Así, en la ya nombrada ecuación de Hagen-Poiseuille, para una membrana con poros capilares, el flujo en volumen ( $J_v$ ) depende de la porosidad, en la forma ya conocida:

$$J_v = \frac{\Theta}{32} \frac{d_p^2}{\eta \Psi} \left( \frac{\Delta p}{\Delta x} \right) \quad \text{Ec. 2. 127}$$

donde  $\Delta p$  es la presión a través de la membrana,  $\Psi$  es el factor de tortuosidad media para todos

## 2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS

---

los poros (normalmente se asume 1 para poros no tortuosos),  $d_p$  es el diámetro equivalente o diámetro hidrodinámico del poro,  $\eta$  es la viscosidad del fluido e  $\Delta x$  el espesor de la membrana.

Para algunas membranas de microfiltración o de ultrafiltración, así como lechos catalíticos y cromatográficos, a veces se hace una extensión de esta ecuación al modelo de estructura granular. De acuerdo con este modelo, una membrana debiera consistir en un grupo de gránulos de diámetro  $d_g$  con un flujo en volumen dado (4, 59):

$$J_v = \frac{1}{72} \frac{\Theta^3}{(1-\Theta)^2} \frac{d_g^2}{\eta \psi} \left( \frac{\Delta p}{\Delta x} \right) \quad \text{Ec. 2. 128}$$

de acuerdo con el denominado *modelo de Carman-Kozeny*, el cual por otro lado conduce a resultados totalmente equivalentes a los de Hagen-Poiseuille, de acuerdo con:

$$d_p = \frac{2}{3} \frac{\Theta}{(1-\Theta)} d_g \quad \text{Ec. 2. 129}$$

Hay varios métodos independientes para la determinación de la porosidad. Éstos se pueden clasificar en indirectos y directos (183). Los primeros permiten obtener la porosidad a partir de suposiciones hechas sobre la geometría y/o la distribución de tamaño de los poros, mientras que en los directos no se parte de ninguna hipótesis. Los métodos directos más usados son: la estimación de las densidades aparentes, el método picnométrico, la porosimetría de mercurio y la penetración de gases. Dentro de los indirectos cabe citar: la permeabilidad de líquidos, la permoporometría, la porometría de aire-líquido o de líquido-líquido, los métodos microscópicos (SEM, TEM, FESEM y AFM), adsorción y desorción de gases y termoporometría.

### a) Métodos directos

#### i) MÉTODO DE LAS DENSIDADES APARENTES

Este método de las densidades aparentes (184) no es más que una estimación de la porosidad y en ningún caso se puede considerar como un método de medida exacto.

En este caso, el volumen de membrana se obtiene a partir de estimaciones o mediciones de su peso y densidad. Así,  $V_m = m_1 / \rho_{rm}$  donde  $m_1$  es la masa de la muestra seca y  $\rho_{rm}$  es la densidad real del material que compone la membrana, supuesta conocida o determinada previamente. De esta forma se puede calcular la densidad aparente ( $\rho_{ap} = m_1 / V_t$ ) del filtro (de ahí el nombre del método). Por tanto:

$$\Theta = 1 - \frac{V_m}{V_t} = 1 - \frac{m_1}{\rho_{rm} V_t} = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{rm}} \quad \text{Ec. 2. 130}$$

## ii) MÉTODO PICNOMÉTRICO

Si se sumerge la membrana en un líquido de densidad  $\rho$ , conocida, éste llenará el espacio vacío de los poros, de tal forma que el volumen ocupado por los poros  $V_v$  es igual (en ausencia de deformaciones) al volumen de líquido contenido en el interior de la membrana. Este volumen se puede obtener por sucesivas pesadas de la muestra seca,  $m_1$ , de un picnómetro enrasado con el líquido (que en nuestro caso será agua)  $m_2$  y del mismo picnómetro enrasado con el líquido y con la membrana en su interior,  $m_3$ , de tal forma que el volumen sólido de la membrana o volumen de agua desalojado será:  $V_m = \rho_a^{-1} (m_1 + m_2 - m_3)$  y por tanto la ecuación 2.126 queda:

$$\Theta = 1 - \frac{m_1 + m_2 - m_3}{V_t \rho_a} \quad \text{Ec. 2. 131}$$

donde  $\rho_a$  es la densidad del agua a la temperatura medida (0.997 g/cm<sup>3</sup> a 298 K) (184).

A la hora de realizarse las medidas hay que tener especial cuidado pues, aunque esta técnica no es muy inexacta en sí, el error en el resultado viene dado sobre todo por las pesadas y otros factores externos que ya se comentarán en el capítulo referido a dispositivos experimentales. Ni que decir tiene que, la mayor o menor efectividad también depende de la facilidad que tenga el líquido para penetrar en los poros, y aunque aquí se haya hablado del agua por ser el utilizado en este caso, se puede usar cualquier otro capaz de mojar la membrana. Este hecho, por ejemplo, debe tenerse en cuenta cuando se trabaja con materiales hidrofóbicos.

## iii) POROSIMETRÍA DE MERCURIO

Éste método se puede considerar una variación del anterior, puesto que también se introduce un líquido dentro de los poros, en este caso mercurio, aunque es bastante más exacto desde el punto de vista experimental. La muestra se coloca en una célula, que llamaremos penetrómetro, y que ha sido calibrada previamente de forma que se conoce su volumen total ( $V_p$ ). En dicho penetrómetro se introduce el mercurio, que después se fuerza a entrar en los poros de la membrana aplicando presiones cada vez más altas. Los datos que se registran son los de presión y de volumen intruído ( $V_{int}$ ) en la muestra (que en definitiva es el valor de volumen vacío de membrana). El valor del volumen total de muestra se calcula previamente midiendo las dimensiones de ésta o bien por otros métodos como puede ser si se conoce la densidad volúmica.

$$V_t = V_p - \rho_{\text{Hg}}(m_{p+\text{Hg}+m} - m_p - m_1) \quad \text{Ec. 2. 132}$$

siendo  $\rho_{\text{Hg}}$  el valor de la densidad del mercurio a la temperatura de trabajo,  $m_p$  la masa del penetrómetro vacío,  $m_{p+\text{Hg}+m}$  la masa del penetrómetro con la membrana y mercurio en su interior y  $m_1$  la masa de muestra seca. De acuerdo con esto la ecuación 2.126, se escribe:

$$\Theta = \frac{V_{\text{int}}}{V_p - \rho_{\text{Hg}}(m_{p+\text{Hg}+m} - m_p - m_1)} \quad \text{Ec. 2. 133}$$

#### iv) PENETRACIÓN DE GASES

Éste es un nuevo método de medida de porosidades, desarrollado a lo largo de este estudio (**185, 186**) y aunque su fundamento es bien simple, los resultados a los que conduce son comparables y en muchos casos mejores, que los dados por otros métodos.

Aunque el protocolo de medida se describirá en la parte experimental, vamos a comentar aquí algunas características generales que es necesario conocer para entender el fundamento teórico de este método. En este caso lo que tenemos es una muestra dentro de un recipiente de volumen no conocido a priori y en el cual se ha hecho un gran vacío, de forma que podemos suponer que partimos de una muestra limpia y sin nada dentro de sus poros. A partir de aquí se va a introducir un gas a flujo constante y los datos que se registrarán son de presión ( $p$ ) frente al tiempo ( $t$ ). El gas utilizado es Helio, elegido por tener un tamaño molecular pequeño, y además porque no se adsorbe ni a las paredes del recipiente ni a las paredes de los poros a las condiciones de temperatura a las que se trabaja (77 K, ya que el conjunto está situado dentro de un vaso dewar con nitrógeno líquido). Al mismo tiempo hay otro recipiente donde se ha introducido nitrógeno gas, y en donde se mide la presión de saturación de éste y que se utiliza para normalizar la presión medida en la muestra, de forma que así se tienen en cuenta las posibles variaciones en la presión atmosférica las cuales no son detectadas por los transductores que miden  $p$ .

Si las presiones se mantiene bajas, como en nuestro caso entre 7 y 16 kPa, se puede suponer que el helio se comporta como un gas perfecto, lo que permite aplicar la ecuación de estado de Clapeyron para el gas en el sistema. El problema es que la temperatura no es la misma en las diferentes partes del circuito, aunque si es constante para cada posición dada.



Sabemos, que para un gas perfecto:

$$\begin{aligned} p(t) &= \frac{n(t)RT}{V_g} \\ n(t) &= n_i + K t \\ p_i &= \frac{n_i RT}{V_g} \end{aligned} \qquad \text{Ec. 2. 134}$$

donde  $V_g$  es el volumen que ocupa el helio gas dentro del sistema,  $R$  la constante de los gases y  $T$  la temperatura. Si se introduce helio a flujo constante en el sistema, el número de moles ( $n$ ), aumenta linealmente con el tiempo, siendo  $n_i$  y  $p_i$  el número de moles y la presión, respectivamente, en el estado inicial, y  $K$  una constante de proporcionalidad.

Teniendo en cuenta todos estos factores, podemos suponer válida la siguiente ecuación:

$$p = k_1 + \frac{k_2}{V_g} \qquad \text{Ec. 2. 135}$$

donde  $k_1$  y  $k_2$  son dos constantes desconocidas que de las ecuaciones 2.134 corresponderían a  $p_i$  y  $(KRT)$  respectivamente. El volumen no es conocido y además no coincide con el acumulado por el flujo constante, el cual está dado en las condiciones estándar de presión y temperatura, (condiciones que no se mantienen en el interior del sistema).

Sin embargo, esta relación lineal puede ser utilizada para la obtención de los parámetros de la recta,  $k_1$  y  $k_2/V_g$ , a partir de los datos experimentales de presión y de tiempo. De esta forma, si dentro del recipiente de medida se introduce una muestra, el volumen que ocuparía el gas ( $V_g$ ) sería el volumen del sistema total ( $V_{sist}$ ) menos el volumen de esa muestra sólida introducida. Este proceso se realizará tres veces de forma totalmente idéntica, pero introduciendo en cada caso “muestras” diferentes (primeramente, la muestra a estudiar, a continuación, una muestra no porosa y de volumen conocido, y por último sin muestra), de forma que a la hora de hacer los cálculos, el volumen de esa muestra sólida coincidirá con  $V_m$  el volumen de la membrana,  $V_{np}$  para el cuerpo no poroso y 0 para el caso del soporte vacío, respectivamente. Las ecuaciones correspondientes serán, pues:

## 2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS

---

$$p = k_1 + \left( \frac{k_2}{V_{\text{sist}} - V_m} \right) t$$

$$p = k_1 + \left( \frac{k_2}{V_{\text{sist}} - V_{\text{np}}} \right) t$$

**Ec. 2. 136**

$$p = k_1 + \left( \frac{k_2}{V_{\text{sist}}} \right) t$$

las constantes  $k_1$ ,  $k_2$  son iguales en los tres casos, ya que los tres experimentos se realizan de la misma forma y en las mismas condiciones experimentales.

Usando esas expresiones podemos calcular  $V_m$ , y una vez conocido el volumen geométrico de la membrana ( $V_g$ ) a partir de la ecuación 2.126 se obtiene la porosidad.

### **b) Métodos indirectos**

Dentro de los métodos indirectos, en este estudio sólo se han usado dos de ellos que son los que se van a describir un poco más ampliamente: SEM-CIA (*microscopía electrónica con análisis de imagen*) y porometría de aire. No obstante, todos los métodos que son capaces de dar una distribución absoluta de tamaño de poro son, en principio, útiles para hacer al menos una estimación de la porosidad, siempre y cuando se utilice un modelo estructural adecuado para la geometría del sistema.

#### **i) MÉTODOS MICROSCÓPICOS**

Los métodos microscópicos, como ya se ha descrito antes, dan imágenes de la superficie de la muestra o bien, con un diseño apropiado también es posible obtenerlas de cortes transversales de la muestra. Estas técnicas (SEM, FESEM, TEM, AFM, etc.) dan resultados muy interesantes, puesto que muestran directamente la verdadera estructura de la membrana. A partir de un cuidadoso análisis computerizado de las imágenes obtenidas, se pueden obtener tanto la porosidad volúmica como la superficial, siendo más simple de obtener esta última; mientras que para la porosidad volúmica es necesario un buen estudio estadístico de imágenes de secciones transversales y/o longitudinales en varias posiciones. Esto es muy difícil de obtener, ya que siempre es posible inducir deformaciones de la estructura durante el proceso de corte. En cualquier caso, hay que tener en cuenta que se deben analizar ambos lados de la membrana y así obtener las porosidades de la parte activa y del soporte. Sólo si ambas porosidades son similares, y los poros transversales, podremos suponer una estructura de poro capilar; en caso contrario es necesario hacer un análisis de la sección transversal para ver como de asimétricos son los poros.

## ii) DESPLAZAMIENTO DE LÍQUIDOS

Como ya se ha descrito anteriormente en este capítulo (ver apartado C), si la membrana se moja previamente con un líquido y a continuación, aplicando una presión, se le hace pasar aire u otro líquido no inmiscible con el primero a través de los poros, al representar el flujo frente a la presión (o el correspondiente diámetro de poro de acuerdo con la ecuación de Washburn) es posible obtener la distribución de poros.

A partir de la distribución absoluta de tamaño de poros, se puede calcular la porosidad integrando el área de la sección transversal para todos los diámetros de poro. La expresión que nos da dicha porosidad, supuestos poros perfectamente cilíndricos y normales a la superficie de la membrana, es:

$$\Theta = \frac{\pi}{4} \sum_{j=1}^n N_d(j) d_p^2(j) \quad \text{Ec. 2. 137}$$

## iii) PERMEABILIDAD DE LÍQUIDOS

En este caso, lo que se mide es el flujo frente a la presión, y cuya pendiente es la permeabilidad. Si asumimos poros del mismo diámetro, la permeabilidad está relacionada con la porosidad a través de la ecuación de Hagen-Poiseuille (ecuación 2.127). Si el permeado es un gas, es necesario considerar un flujo viscoso. Por tanto, la ley de Hagen-Poiseuille sólo se puede aplicar cuando el camino libre medio de las moléculas de gas es mucho menor que el diámetro del capilar, de forma que, según la relación entre el diámetro y el camino libre podremos hablar de un flujo de Knudsen o difusión molecular libre o bien de una transición entre ambos (ver apartado C.1).

Todos los métodos tienen sus ventajas y sus inconvenientes, unos más que otros, si bien esta discusión la reservamos para la parte de análisis de resultados.

## **K. COMPLEMENTARIEDAD Y RELEVANCIA DE LOS MÉTODOS ANALIZADOS**

Cuando se trata con membranas porosas, el análisis de la porosidad y la distribución de tamaños de poro es un factor clave en toda caracterización operativa de la permeación y la selectividad. Respecto a las determinaciones de la porosidad, ya hemos analizado convenientemente los métodos más relevantes de medida que se disponen actualmente. En cualquier caso, un conocimiento de la forma y aspecto de los poros, de su longitud y su distribución de tamaños, nos permite asegurar una perfecta caracterización estructural del material poroso en estudio. Vemos pues, que esta caracterización de la estructura de las membranas, se puede conseguir usando varios métodos diferentes e independientes. Algunas de

## 2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS

---

las técnicas tratan de elucidar los aspectos de la estructura de la membrana que influyen en la permeación (poros abiertos, etc.) mientras que otros se refieren a características puramente estructurales. Entre ellas, algunas estudian sólo o principalmente la estructura de la superficie, mientras que otros se refieren a la organización del conjunto del material poroso.

Las técnicas relacionadas con los parámetros de permeación (método de desplazamiento de líquidos, test de retención de solutos, permoporometría, etc.) permiten determinar la distribución de tamaño de poro para poros abiertos al flujo, obteniendo un valor del radio de poro cercano al valor más bajo presente al hacer una sección transversal del poro completo. Estas técnicas son útiles para caracterizar la capa fina en membranas asimétricas pero no dan ninguna información de la estructura que hay en el interior de la membrana.

Por otro lado, las técnicas relacionadas con la morfología (microscopía electrónica, microscopía de fuerza atómica, adsorción-desorción de gases, porosimetría de mercurio, etc.) dan una información completa de la estructura de los poros. Sin embargo, en el caso de la termoporometría, la adsorción de gas y las técnicas de intrusión de mercurio es necesario suponer un modelo estructural para los poros y la interpretación de los resultados obtenidos es bastante compleja, especialmente en el caso de membranas asimétricas. En el caso de las técnicas microscópicas, usando las imágenes de superficie y de secciones transversales, se puede obtener un perfecto conocimiento de la estructura real de la membrana. Puesto que las imágenes de secciones transversales de la membrana presentan bastantes dificultades (p.e. el riesgo de distorsionar la estructura de poro en el proceso de corte) sólo se suelen realizar estudios de la superficie.

En muchas de las membranas que se usan actualmente, las características reveladas por los métodos de permeación están determinadas por la estructura de la superficie más que por el conjunto. De hecho, puesto que la permeación está principalmente determinada por los poros de la capa selectiva, ésta debe ser lo más fina posible. Esto, junto con requerimientos mecánicos, hace necesario trabajar con membranas asimétricas o compuestas, incluyendo una capa activa fina que determina el flujo y la retención. Esta capa activa debe estar localizada en la parte superior de la membrana, para evitar el ensuciamiento interno. Cuando se trata con membranas de ultrafiltración, éstas son normalmente simétricas.

En cualquier caso, todas las técnicas son útiles, además las que informan sobre la estructura tanto de la superficie como las de la membrana completa, se pueden comparar con las técnicas de permeación. Esta comparación puede dar información sobre el espesor de la capa retentiva (algunas veces puede incluir parte del soporte o de la capa porosa). Por otro lado, la adsorción interna aparece frecuentemente y por ello es útil saber donde ha tenido lugar. Las divergencias entre la distribución de tamaño de poro efectiva y real se deben explicar teniendo en cuenta las interacciones soluto-soluto y soluto-membrana junto con el recorrido del flujo.

Estas técnicas se pueden usar con membranas nuevas, usadas o limpias (siguiendo métodos diferentes), lo que ayuda a establecer dónde y cómo puede tener lugar el ensuciamiento y/o la adsorción bajo diferentes condiciones operativas (102, 187).

La cuestión que podemos plantearnos, es saber, a priori, qué técnicas de

caracterización son más útiles para un completo conocimiento de unas membranas microporosas determinadas, además de tener en cuenta la competitividad.

Por supuesto, cuando se trata con membranas asimétricas o compuestas, hay grandes diferencias especialmente entre los métodos de caracterización de la superficie y de la membrana completa. Sin embargo, con membranas muy regulares, como p.e. aquellas que se suponen con una estructura de poros cilíndricos paralelos, los resultados obtenidos por las diversas técnicas son muy acordes. No obstante, aunque estas membranas son muy regulares no son perfectamente simétricas y se pueden notar pequeñas diferencias entre los métodos de permeación y los superficiales cuando se aplican a ambas caras de la membrana, lo cual se puede usar para calcular el espesor de la capa activa (42).

Si se quieren deducir las propiedades eléctricas de la membrana (densidad de carga superficial, potencial zeta, etc.) también es necesaria una caracterización correcta de la estructura de la membranas. Se sabe que cuando se hace pasar una solución electrolítica a través de la membrana se producen efectos electrocinéticos. Todos ellos se pueden analizar en términos del modelo del capilar fino, para lo cual se necesita asumir en primera formulación, que los poros son de igual radio y así poder resolver numéricamente las ecuaciones de transporte (Nernst-Planck, Navier-Stokes, Poisson y conservación de carga y de masa) junto con las condiciones límite adecuadas. Estos modelos se usan para obtener los llamados coeficientes electrocinéticos para una carga asumida en el poro. Pero cuando se mide uno de ellos, el potencial de flujo por ejemplo, se puede ajustar la densidad de carga adsorbida en la superficie como función de la concentración. Así, se puede obtener la isoterma de adsorción o la densidad de carga adsorbida en la superficie frente a la concentración y extrapolando se obtendría la densidad de carga actual del material de la membrana (130, 139, 144).

Esto se puede hacer usando la distribución de tamaños de poro obtenida por alguno de los métodos de caracterización mencionados. Los resultados obtenidos de esta forma se desvían sólo ligeramente de los que se debían obtener si todos los poros se supusieran iguales al tamaño más probable (membrana homogénea) (146). Se puede construir una distribución de potencial de flujo, calculando dicho potencial para cada uno de los tamaños de esa distribución. Los potenciales de flujo verdaderos son siempre ligeramente mayores (más negativos) que los que corresponderían al poro medio de la distribución. El potencial zeta que se obtiene (densidad superficial de carga) es siempre menos negativo que el correspondiente al tamaño medio de poro.

El tamaño de poro de flujo medio,  $r_{MFP}$ , se puede definir como el correspondiente tamaño por debajo del cual pasa la mitad del flujo. Conocido este valor, hay una gran coincidencia entre lo obtenido de las experiencias de potencial de flujo y lo que se debía obtener si suponemos todos los poros con el radio  $r_{MFP}$ , lo que debía permitir usar el poro medio, o mejor el poro de flujo medio, para obtener la densidad de carga superficial a partir de los potenciales de flujo sin tener en cuenta la verdadera distribución de tamaño una vez que sabemos que ésta no es demasiado ancha. Si no es así se debe usar dicha distribución real.

## 2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS

---

No hay que olvidar tampoco la importancia que tiene conocer el material real de la membrana y su estructura química (los grupos funcionales en la superficie), ya que muchas de las propiedades químicas y físicas de la membrana vienen determinadas por ella. En este conocimiento juegan un papel muy importante las técnicas espectroscópicas. Ya se ha comentado, por ejemplo, lo útiles que son los espectros obtenidos por FTIR para el estudio de los mecanismos de adsorción de macromoléculas, como las proteínas.

Para acabar, decir que estos métodos expuestos también se pueden usar para materiales no porosos o que no son membranas, como pueden ser: catalizadores, soportes cromatográficos, muestras minerales, muestras en polvo, etc.

## SÍMBOLOS

### SÍMBOLOS LATINOS

a	1ª constante de Freundlich (Ec. 2.112)
$\bar{a}$	Radio hidrodinámico de poro
A	Constante
A <sub>1</sub>	Pendiente de la ec. 2.105
A <sub>2</sub>	Ordenada en el origen de la ec. 2.105
A <sub>abs</sub>	Coefficiente de absorción
A <sub>i</sub>	Fración de moléculas de adsorbato que condensan en la i-ésima capa
A <sub>m</sub>	Área de la molécula del adsorbato
A <sub>p</sub>	Área de poro
b	2ª constante de Freundlich (Ec. 2.112)
c <sub>d</sub>	Concentración en el seno de la disolución
c <sub>i</sub>	Concentración de iones
c <sub>m</sub>	Concentración en contacto con la membrana
c <sub>o</sub>	Concentración de alimentación
c <sub>p</sub>	Concentración del permeado (o de salida)
C	Parámetro relacionado con la entalpía molar de adsorción
C <sub>sl</sub>	Curvatura de la interfase sólido-líquido
d <sub>e</sub>	Espesor efectivo de la capa observada
d <sub>g</sub>	Diámetro de los gránulos
d <sub>h</sub>	Diámetro hidráulico
d <sub>m</sub>	Diámetro molecular
d <sub>p</sub>	Diámetro de poro
D <sub>k</sub>	Coefficiente de difusión de Knudsen
D <sub>v</sub>	Distribución diferencial de tamaños de poro para volúmenes específicos
e	Carga del electrón
E	Amplitud del campo eléctrico
E <sub>o</sub>	Amplitud del campo eléctrico en la interfase
E <sub>i</sub>	Entalpía molar de adsorción de la primera capa

## 2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS

---

$f_1, f_2$	Fracciones de superficie químicamente diferentes
$f_a$	Flujo acumulado, para poros con diámetro $< d_p$
$f_c$	Factor de corrección de la ecuación de Young
$f_d$	Flujo diferencial
$f(\Delta G_{ads})$	Forma diferencial de $F(\Delta G_{ads})$
$F$	Constante de Faraday; Fuerz (Ec. 2.124)
$F(\Delta G_{ads})$	Fracción de superficie con energía de adsorción menor o igual (en valor absoluto a $\Delta G_{ads}$ )
$g$	Aceleración de la gravedad
$h$	Altura a la que asciende el líquido en un capilar
$I_1$	Función modificada de Bessel de orden uno
$I_0$	Función modificada de Bessel de orden cero
$\bar{j}$	Flujo de iones en el interior del poro
$J_k$	Flujo difusivo del gas
$J_v$	Flujo en volumen
$J_{v,t}$	Flujo de volumen transmitido a través de la fracción de poros sin retención.
$J_v^d$	Flujo de gas en volumen en la curva seca
$J_v^w$	Flujo de gas en volumen en la curva húmeda
$k$	Constante de Boltzmann; Constante de proporcionalidad (Ec. 2.79)
$k_1, k_2$	Constantes en ec. 2.135
$K$	Constante de normalización (Ec. 2.72) Constante de proporcionalidad (Ec. 2.134)
$K_m$	Coficiente de transferencia de masa
$L$	Entalpía molar de condensación ó de adsorción de todas las capas exc. la primera
$L_p$	Permeabilidad del aire a través de la matriz porosa
$m_1$	Masa de la muestra seca
$m_2$	Masa del picnómetro enrasado con líquido
$m_3$	Masa del picnómetro enrasado con líquido y la membrana en su interior
$m_p$	Masa del penetrómetro vacío
$m_{p+Hg+m}$	Masa del penetrómetro con mercurio y la muestra
$M_w$	Peso molecular



$n$	Número de moles
$n_1, n_2$	Índices de refracción de dos medios diferentes
$n_a$	Fracción acumulada de poros con diámetro $d_p$
$n_d$	Fracción diferencial de poros con diámetro $d_p$
$n_i$	Número de moles iniciales
$N(d_p)$	Número de poros de diámetro $d_p$
$N_a$	Distribución acumulada absoluta de poros por unidad de superficie
$N_A$	Número de Avogadro
$N_d$	Distribución diferencial absoluta de poros por unidad de superficie
$N_T$	Densidad superficial de poros por unidad de superficie
$p'$	Presión
$p_d$	Presión a la salida del capilar
$p_i$	Presión inicial
$p_r$	Presión relativa
$P$	Perímetro del cilindro (método de Wilhelmy)
$P_p$	Perímetro de poro
$r$	Distancia radial desde el centro del poro
$r_c$	radio del cilindro (método de Wilhelmy)
$r_{k1}, r_{k2}, r_k$	Radios principales de Kelvin
$r_{MFP}$	Radio de poro de flujo medio
$r_p$	Radio de poro o del capilar
$R$	Constante de los gases ideales
	Coefficiente de retención verdadera (modelo de película)
$R_1, R_2$	Radios de curvatura de la superficie
$R_a$	Rugosidad media
$R_d$	Radio de la gota
$R_{di}$	Radio principal de curvatura de la interfase
$Re$	Número de Reynolds
$R_{m\acute{a}x}$	Coefficiente de retención verdadero máximo
$R_{ms}$	Rugosidad cuadrática media
$R_o$	Coefficiente de retención aparente

## 2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS

---

$R_t$	Máxima altura valle-pico
$s$	Entropía
$s_p$	Factor de forma
$S$	Área de membrana
$Sc$	Número de Schmidt
$S_e$	Área específica de adsorción
$Sh$	Número de Sherwood
$t$	Espesor de la capa adsorbida; Tiempo
$T$	Temperatura; Temperatura de cambio de fase (Ec. 2.50)
$T_o$	Temperatura de una superficie plana
$v$	Velocidad media (vectorialmente: $\bar{v}$ )
$v_g$	Volumen molar de gas a presión y temperatura estándar
$v_l$	Volumen molar del líquido
$V$	Volumen del líquido desplazado (método de Wilhelmy) Volumen específico (Vol. de Hg intruído ó Vol. adsorbido por unidad de masa)
$V(x)$	Componente axial del potencial electrostático
$V_g$	Volumen ocupado por el gas dentro del sistema
$V_{int}$	Volumen de líquido intruído en la muestra
$V_m$	Volumen de la matriz sólida de la membrana
$V_m$	Volumen total adsorbido en la monocapa
$V_{np}$	Volumen del cuerpo no poroso
$V_p$	Volumen del penetrómetro vacío
$V_{sist}$	Volumen del sistema total
$V_t$	Volumen total geométrico de la muestra
$V_v$	Volumen vacío de la muestra
$W_a$	Energías aparentes de cambios de fase
$z$	Distancia
$z.$	Número de cargas del anión
$z_+$	Número de cargas del catión
$z_i$	Número de cargas de la componente $i$
$z_p$	Distancia de penetración

Z	Altura del tip sobre la línea base
Z <sub>m</sub>	Valor medio de las alturas del tip sobre la línea base
Z <sub>med</sub>	Mediana de las alturas del tip sobre la línea base

### SÍMBOLOS GRIEGOS

$\chi$	Fracción molar del anión
$\delta$	Distancia dentro de la fase retenida donde $c_m$ decrece a $c_o$
$\Delta G$	Energía libre de adsorción de Gibbs
$\Delta G_{ads}$	Energía molar libre de adsorción de Gibbs
$\langle \Delta G_{ads} \rangle$	Energía media molar libre de adsorción de Gibbs
$\Delta p$	Diferencia de presión
$\Delta S_F$	Cambio de entropía molar
$\Delta x$	Espesor de la membrana
$\Delta\phi(x)$	Diferencia de potencial eléctrico dinámica
$\epsilon$	Permitividad dieléctrica del medio
$\epsilon_o$	Permitividad dieléctrica del vacío
$\phi$	Potencial eléctrico
$\Phi$	Coficiente que depende de la difusividad del soluto y las dimensiones del canal
$\gamma$	Tensión superficial
$\gamma^+$	Contribución del receptor de electrones a la tensión superficial
$\gamma^-$	Contribución del dador de electrones a la tensión superficial
$\gamma_{LV}$	Tensión superficial de la interfase líquido-vapor
$\gamma_{SL}$	Tensión superficial de la interfase sólido-líquido
$\gamma_S^{LW}$	Contribución de Lifshitz-van der Waals a la tensión superficial
$\gamma_{SV}$	Tensión superficial de la interfase sólido-vapor
$\gamma^{TOT}$	Tensión superficial referida al total de la superficie
$\eta$	Viscosidad del líquido
$\eta(0)$	Viscosidad del disolvente

## 2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS

---

$\eta(c_m)$	Viscosidad de la disolución
$\kappa$	Parámetro de Debye-Hückel
$\lambda$	Camino libre medio de las moléculas del gas (Ec. 2.19)
	Longitud de Debye (m) (Ec. 2.83)
	Longitud de onda de la radiación (téc. espectroscópicas)
$\Lambda$	Constante que depende del calorímetro DSC
$\mu$	Potencial químico
$v_+$	Coefficiente estequiométrico del catión
$v_-$	Coefficiente estequiométrico del anión
$v_i$	Coefficiente estequiométrico del ion i
$v_p$	Potencial de flujo
$\theta$	Ángulo de contacto
$\theta_{adv}$	Ángulo de contacto de avance
$\theta_e$	Ángulo efectivo
$\theta_i$	Ángulo de incidencia
$\theta_{ic}$	Ángulo de incidencia crítico
$\theta_{IRA}$	Ángulo del accesorio
$\theta_{IRE}$	Ángulo del cristal
$\theta_{rec}$	Ángulo de contacto de retroceso
$\Theta$	Porosidad
$\rho$	Densidad
$\rho_a$	Densidad del agua a 298 K (0.997 g/cm <sup>3</sup> )
$\rho_{ap}$	Densidad aparente del material
$\rho_c$	Densidad volúmica de carga en el interior del poro
$\rho_{Hg}$	Densidad del mercurio a la temperatura de trabajo
$\rho_{rm}$	Densidad real del material
$\sigma_d$	Densidad de carga en la superficie de la capa difusa
$\sigma_o$	Densidad de carga en la superficie del poro
$\sigma_s$	Densidad de carga en la superficie de Stern
$\Sigma_d$	Carga total en la superficie de la capa difusa

$\Sigma_o$	Carga total en la superficie de la membrana
$\Sigma_s$	Carga total en la superficie de Stern
$\omega_i$	Frecuencia de vibración de las moléculas
$\Psi$	Factor de tortuosidad
$\Psi(r,x)$	Componente estática radial de $\phi$
$\Psi_d$	Potencial eléctrico en la superficie de la capa difusa
$\Psi_o$	Potencial eléctrico en la superficie de la membrana
$\Psi_s$	Potencial eléctrico en la superficie de Stern
$\zeta$	Potencial zeta

## REFERENCIAS

1. Kamide, K., Manabe, S. "Characterization technique of straight-through porous membranes" en "Ultrafiltration Membranes and Applications", Cooper, A.R. (Ed.), Plenum Press, Nueva York, EEUU (1980).
2. Rasneur, B. "Porosimetry (characterization of porous membranes)", en Proc. "Summer School on Membrane Sci. and Tech"., Cadarache, Francia (1984).
3. Lowell, S., Shields, J.E. "Powder surface area and porosity", Powder Technology Series, Scarlett, B. (Ed.), J. Wiley & Sons Inc., Nueva York, EEUU (1987).
4. Mulder, M., "Basic principles of membrane technology", Kluwer, Dordrecht, Holanda (1991).
5. Romanos, G.E., Stubos, A.K., Mitropoulos, A.Ch., Kanellopoulos, N.K., "Pore structure characterization of mesoporous inorganic membranes", en Proc. Euromembrane'97, Twente, Holanda (1997).
6. Bowen, W.R., Hilal, N., Lovitt, R.W., Sharif, A.Q., Williams, P.M., "Atomic force microscope studies of membranes: force measurements and imaging in electrolyte solution", en Proc. Euromembrane'97, Twente, Holanda (1997).
7. Palacio, L., Rodríguez, M.L., Prádanos, P., Calvo, J.I., de Saja, J.A., Hernández, A. "Microscopic study of a clean and fouled composite membrane", en Proc. Euromembrane'97, Twente, Holanda (1997).
8. Hernández, A., Calvo, J.I., Prádanos, P., Palacio, L., "A multidisciplinary approach towards pore size distributions of microporous and mesoporous membranes", en "Surface Chemistry and Electrochemistry", Smith-Sørensen, T. (Ed.), Marcel Dekker Inc., Nueva York, EEUU (1998).
9. Nakao, S. "Determination of pore size and pore size distribution. 3. Filtration membranes", J. Memb. Sci., 96 (1994) 131.
10. Binning, G., Quate, C.F., Gerber, Ch., "Atomic force microscopy", Phys. Rev. Lett., 56 (1986) 930.
11. Fritzsche, A.K., Arevalo, A.R., Moore, M.D., Weber, C.J., Elings, V.B., Kjoller, K., Wu, C.M., "The surface structure and morphology of polyvinylidene fluorid microfiltration membranes by atomic force microscopy", J. Memb. Sci., 68 (1992) 65.

12. Dietz, P., Hansma, P.K., Inacker, O. , Lehmann, H.-D. , Herrmann, K.-H., “Surface pore structures of micro- and ultrafiltration membranes imaged with the atomic force microscope”, *J.Memb. Sci.*, 65 (1992) 101.
13. Bechhold, H., Schlesinger, M., Silbereisen, K., Maier, L., Nurnberger, W., “Pore diameters of ultrafilters”, *Kolloid Z.*, 55 (1931) 172.
14. Schneider, K., Hölz, W., Wollbeck, R., Ripperger, S., “Membranes and modules for transmembrane distillation”, *J. Memb. Sci.*, 39 (1988) 25.
15. Reichelt, G. “Bubble point measurements on large areas of microporous membranes”, *J. Memb. Sci.*, 60 (1991) 253.
16. Zeman, L., Denault, L. “Characterization of microfiltration membranes by image analysis of electron micrographs. Part. I. Method development”, *J. Memb. Sci.*, 71 (1992) 221.
17. Zeman, L., “Characterization of microfiltration membranes by image analysis of electron micrographs. Part. II. Functional and morphological parameters”, *J. Memb. Sci.*, 71 (1992) 233.
18. ASTM E1294 “Standard test method for pore size characteristics of membrane filters using automated liquid porosimeter”.
19. ASTM F316, “Standard test method for pore size characteristics of membrane filters by Bubble Point and Mean Flow Pore test”.
20. Dollimore, D., Heal, G.R., “An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data”, *J. Appl. Chem.*, 14 (1964) 109.
21. Mey-Maron, A., Katz, M.G., “Measurement of active pore size distribution of microporous membranes - a new approach”, *J. Memb. Sci.*, 27 (1986) 119.
22. Brun, M., Lallemand, A., Quinson, J.F., Eyraud, C. “A new method for simultaneous determination of the size and the shape of pores: Thermoporometry”, *Thermochimica Acta*, 21 (1997) 59.
23. Nobrega, R., Balmann, H. de, Aimar, P., Sánchez, V., “Transfer of dextran through ultrafiltration membranes: a study of rejection data analysed by gel permeation chromatography”, *J. Memb. Sci.*, 45 (1989) 17.
24. Sarbolouki, M. “A general diagram for estimating pore size of ultrafiltration and reverse osmosis membranes”, *Sep. Sci. and Technol.*, 17 (1982) 381.
25. Bean, C.P., Doyle, M.V., Entine, G., “Etching of submicron pores in irradiated mica” *J. Appl. Phys.*, 41 (1970) 1454.

26. Glaves, C.L., Smith, D.M., "Membrane pore structure analysis via NMR spin lattice relaxation experiments", *J. Memb. Sci.*, 46 (1989) 167.
27. Sakai, K., "Determination of pore size and pore size distribution. 2. Dialysis membranes", *J. Memb. Sci.*, 96 (1994) 91.
28. Kaneko, K., "Determination of pore size and pore size distribution. 1. Adsorbents and catalysis", *J. Memb. Sci.*, 96 (1994) 59.
29. Cuperus, F.P., "Characterization of ultrafiltration membranes", Tesis Doctoral, Twente, Holanda (1990).
30. Hansmann, G., Pietsch, H. "Electron microscopic picture of filter membrane surfaces", *Naturwiss*, 36 (1949) 250.
31. Riedel, C., Spohr, R., "Transmission properties of nuclear tranck filters", *J. Memb. Sci.*, 7 (1980) 225.
32. Allen, T. "Particle size measurement", Chapman and Hall, Londres, Gran Bretaña (1997).
33. Kim, K.J., Fane, A.G., Fell, C.J.D., Suzuki, T., Dickson, M.R., "Quantitative microscopic study of surface characteristics of UF membranes", *J. Memb. Sci.*, 54 (1990) 89.
34. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch., Weibel, E., "Tunneling through a controllable vacuum gap", *Appl. Phys. Lett.*, 40 (1982) 178.
35. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch., Weibel, E., "Surface studies by scanning tunneling microscopy", *Phys. Rev. Lett.*, 49 (1982) 57.
36. Bessières, A., Meireles, M., Coratger, R., Beauvillain, J., Sánchez, V., "Investigations of surface properties of polymeric membranes by near field microscopy", *J. Memb. Sci.*, 109 (1996) 271.
37. Marti, O., Elings, V., Haugan, M., Bracker, C.E., Schneir, J., Drake, B., Gould, A.C., Gurley, J., Hellemans, L., Shaw, K., Weisenhorn, A.L., Zasadzinski, J., Hansha, K., "Scanning probe microscopy of biological samples and other surfaces", *J. Microscopy*, 152 (1988) 803.
38. Bottino, A., Capannelli, G., Grosso, A., Monticelli, O., Cavalleri, O., Rolandi, R., Soria, R., "Surface characterization of ceramic membranes by atomic force microscopy", *J. Memb. Sci.*, 95 (1994) 289.



39. Dietz, P. , Hansma, P.K., Herrmann, K.-H. , Inacker, O., Lehmann, H.-D., “Atomic-force microscopy of synthetic UF membranes in air and under water”, *Ultramicroscopy*, 35 (1991) 155.
40. Bowen, W.R., Hilal, N., Lovitt, R.W., Williams, P.M., “Visualisation of an ultrafiltration membrane by non-contact atomic force microscopy at single pore resolution”, *J. Memb. Sci.*, 110 (1996) 229.
41. Bowen, W.R., Hilal, N., Lovitt, R.W., Williams, P.M., “Atomic force microscopy studies of membranes: Surface pore structure of Cyclopore and Anopore membranes”, *J. Memb. Sci.*, 110 (1996) 233.
42. Hernández, A., Calvo, J.I., Prádanos, P., Palacio, L., Rodríguez, M.L., de Saja, J.A. “Surface structure of microporous membranes by computerized SEM image analysis applied to Anopore filters”, *J. Membr. Sci.*, 137 (1998) 89.
43. Vivier, H., Pons, M.N., Portala, J.F. “Study of microporous membrane structure by image analysis”, *J. Memb. Sci.*, 46 (1989) 8.
44. Hernández, A., Calvo, J.I., Prádanos, P., Tejerina, F., “Pore size distributions of track-etched membranes; comparison of surface and bulk porosities” *Colloids and Surfaces A*, 138 (1998) 391.
45. Young, T., “Miscellaneous Works”, Peacock, G. y Murray, J. (Eds.), Londres, Gran Bretaña (1855).
46. Laplace, P.S., “Mechanique celeste”, Supplement to Book 10, (1806).
47. Washburn, E.W., “The dynamics of capillary flow“, *Phys.Rev.*, 17 (1921) 273.
48. Bechhold, H., “The permeability of ultrafilters“, *Z. Phys. Chem.*, 64 (1908) 328.
49. Erbe, F., “Blockierungsphänomene bei ultrafiltern”, *Kolloid Z.*, 59 (1932) 195.
50. Erbe, F., “The determination of pore distribution according to sizes in filters and ultrafilters”, *Kolloid Z.*, 63 (1933) 277.
51. Grabar, P., Nikitine, S., “Sur le diamètre des pores des membranes en collodion utilisées en UF”, *J.Chim. Phys.*, 33 (1936) 50.
52. Steinhauser, H., Scholz, H., Hübner, A., Ellinghorst, G., “The role of supports for pervaporation composite membranes”, in *Proc. ICOM'90, Chicago, EEUU* (1990).
53. Pereira-Nunes, S., Peinemann, K.V. “Ultrafiltration membranes from PVDF/PMMA blends”, *J.Memb. Sci.*, 72 (1992) 25.
54. Munari, S., Bottino, A., Moretti, P., Capannelli, G., Becchi, I., “Permoporometric

- study on UF membranes”, *J. Memb. Sci.*, 41 (1989) 69.
55. Capannelli, G., Vigo, F., Munari, S., “Ultrafiltration membranes - characterization methods”, *J. Memb. Sci.*, 15 (1983) 289.
  56. Venkataraman, K., Choate, W.T., Torre, E.R., Husung, R.D., “Characterization studies of ceramic membranes. A novel technique using a Coulter® Porometer”, *J. Memb. Sci.*, 39 (1988) 259.
  57. Wenman, R.A., Miller, B.V., “A novel automatic instrument for pore size distribution”, In “Particle size analysis 1985”, Lloyd, P.J. (Ed.), J.Wiley & Sons, Nueva York, EEUU (1987).
  58. Batchu, H., Harfiled, J.G., Wenman, R.A., “A comparison of filtration performance using particle counting and pore sizing techniques”, *Fluid/particle Sep. J.*, 2 (1989) 5.
  59. Probstein, R.F., “Physicochemical hydrodynamics: An introduction”, Butterworth-Heinemann, Boston, EEUU (1989).
  60. Hwang, S., Kammermeyer, K., “Membranes in separations”, R.Krieger Publ. Co., Malabar, EEUU (1984).
  61. Sirkar, K.K., “Membrane handbook”, Ho, W.S.W. y Sirkar, K.K. (Eds), Van Nostrand Reinhold, Nueva York, EEUU (1992).
  62. Schofield, R.W., Fane, A.G., Fell, C.J.D., “Gas and vapour transport through microporous membranes. I. Knudsen-Poiseuille Transition” *J. Memb. Sci.*, 53 (1990) 159.
  63. Hernández, A., Calvo, J.I., Prádanos, P., Tejerina, F., “Pore size distributions in microporous membranes. A critical analysis of the bubble point extended method”, *J. Memb. Sci.*, 112 (1996) 1.
  64. Capannelli, G., Becchi, I., Bottino, A., Moretti, P., Munari, S., “Computer driven porosimeter for UF membranes”, en “Characterization of porous solids”, Unger, K.K., Rouquesol, J., Sing, K.S.W. y Kral, K. (Eds), Elsevier, Amsterdam, Holanda (1988).
  65. Liabastre, A.A., Orr, C., “An evaluation of pore structure by mercury penetration”, *J. Colloid Interface Sci.*, 64, (1978) 1.
  66. Honold, E., Skau, E.L., “Application of mercury intrusion method for determination of pore-size distribution of membranes filters”, *Science*, 120 (1954) 805.
  67. Rootare, H.M., Prenzlou, E.F., “Surface areas from mercury porosimeter Measurements”, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 2733.

68. Androutopoulos, G.P., Mann, R., "Evaluation of mercury porosimeter experimentes using a network pore structure model", *Chem. Eng. Sci.*, 34 (1979) 1203.
69. Lowell, S., Shields, J.E., "Hysteresis, entrapment and wetting angle in mercury porosimetry", *J. Colloid Interface Sci.*, 83 (1981) 273.
70. Lowell, S., Shields, J.E., "Influence of pore potential on hysteresis and entrapment in Mercury Porosimetry", *J. Colloid Interface Sci.*, 90 (1982) 203.
71. Rootare, H.M., *Aminco Laboratory News* 24, N° 3. Fall, (1968)
72. Calvo, J.I., Hernández, A., Caruana, G., Martínez, L., "Pore size distributions in microporous membranes. I. Surface study of track-etched filters by image analysis", *J. Colloid Interface Sci.*, 175 (1995) 138.
73. Calvo, J.I., Hernández, A., Prádanos, P., Martínez, L., Bowen, W.R. "Pore size distributions in microporous membranes. II. Bulk characterization of track-etched filters by air porometry and mercury porometry", *J. Colloid Interface Sci.*, 176 (1995) 476.
74. Scheele, C.W., "Chemical observations on air and fire", (1780).
75. Bhandarkar, M., Shelekhin, A.B., Dixon, A.G., Ma, Y.H., "Adsorption, permeation and diffusion of gases in microporous membranes. I. Adsorption of gases on microporous glass membranes", *J. Memb. Sci.*, 75 (1992) 221.
76. Langmuir, I. "The adsorption of gases on planes surfaces of glass, mica and platinum", *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918) 1368.
77. Burgess, C.G.V., Everett, D.H., Nuttall, S., "Adsorption hysteresis in porous materials", *Pure and Appl. Chem.*, 61 (1989) 1845.
78. Alkhafaji, M.T., Shrestha, P., Migone, A.D., "Adsorption-isotherm study of monolayer films of N<sub>2</sub> on BN", *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 11688.
79. Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. "Adsorption of gases in multimolecular layers", *J. Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
80. Prádanos, P., Rodríguez, M.L., Calvo, J.I., Hernández, A., Tejerina, F., de Saja, J.A., "Structural characterization of an UF membrane by gas adsorption-desorption and AFM measurements", *J. Memb. Sci.*, 117 (1996) 291.

81. Gregg, S.J., Sing, K.S.W., "Adsorption, surface area and porosity", Academic Press, Londres, Gran Bretaña (1982).
82. Seifer, J., Emig, G., "Mikrostrukturuntersuchungen an porösen Feststoffen durch Physisorptionsmessungen", Chem, Eng. Tech., 59 (1987) 475.
83. Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., "Determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms", J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951) 373.
84. Dubinin, M.M., "The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces" Chem. Rev., 60 (1960) 235.
85. Dubinin, M.M., "Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures", Carbon, 27 (1989) 457.
86. Horváth, G., Kamazoe, K., "Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon", J. Chem. Eng. Jpn., 16 (1983) 470.
87. Gil, A., Díaz, A., Montes, M., Acosta, D.R., "Characterization of the microporosity of pillared clays by nitrogen adsorptions-application of the Horváth-Kawazoe approach", J. Mat. Sci., 29 (1994) 4927.
88. Bhatia, S.K., Shethna, H.K., "A modified pore filling with applications to determination of pore size distributions", Langmuir, 10 (1994) 3230.
89. Mikhail, R.Sh., Brunnauer, S., Bodor, E.E., "Investigations of a complete pores structure analysis. I. Analysis of micropores", J. Colloid Interface Sci., 26 (1968) 45.
90. Lippens, B.C., de Boer, J.H., "Studies on pore systems in catalyts V. The t-method", J. Catal., 4 (1965) 319.
91. Coulter Electronics Ltd., "Omnisorp 100/360 Series Manual", EEUU (1991).
92. Eyraud, Ch., Bontemps, M., Quinson, J.F., Chatelut, F., Brun, M., Rasneur, B., "Determination de répartition de rayon des pores d'un ultrafiltre par perméométrie gas-liquide", Bull. Soc. Chim. France, 9-10 (1984) I-237.
93. Katz, M., Baruch, G., "New insights into the structure of microporous membranes obtained using a new pore size evaluation method", Desalination, 58 (1986) 199.
94. Brun, M., Lallemand, A., Quinson, J.F., Eyraud, Ch., "Changement d'état liquid-solide dans les milieux poreux. I. Étude expérimentale de la solidification de l'eau et du benzène", J. Chim. Phys., 70 (6) (1973) 973.
95. Cuperus, F.P., Bargeman, D., Smolders, C.A., "Critical points in the analysis of

- membrane pore structures by thermoporometry”, *J. Memb. Sci.*, 66 (1992) 45.
96. Smolders, C.A., Vugteveen, E., “New characterization methods for anisotropic ultrafiltration membranes” *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 50 (1984) 177.
97. Broek, A.P., Teutis, H.A., Bergeman, D., Sprengers, E.D., Smolders, C.A., “Characterization of hollow fiber hemodialysis membranes: pore size distributional performance”, *J. Memb. Sci.*, 73 (1992) 143.
98. Mathiason, E., “The role of macromolecular adsorption in fouling of ultrafiltration membranes”, *J. Memb. Sci.*, 16 (1983) 23.
99. Gekas, V., Hallström, B. “Mass transfer in membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow I. Critical literature review and adaptation of existing Sherwood correlations to membrane operations” *J. Memb. Sci.*, 30 (1987) 153.
100. Prádanos, P., De Abajo, J., de la Campa, J.G., Hernández, A., “A comparative analysis of flux limit models for ultrafiltration membranes” *J. Memb. Sci.*, 108 (1995) 129.
101. Brites, A.M., de Pinho, M.N., “Mass transfer in ultrafiltration”, *J. Memb. Sci.*, 61 (1991) 49.
102. Jonsson, G., Prádanos, P., Hernández, A., “Fouling phenomena in microporous membranes. Flux decline kinetics and structural modifications”, *J. Memb. Sci.*, 112 (1996) 171.
103. Nakao, S., Nomura, T., Kimura, S., “Characteristics of macromolecular gel layer formed on ultrafiltration tubular membranes” *AIChE J.*, 25 (1979) 615.
104. Nakao, S., Kimura, S., “Analysis of solutes rejection in ultrafiltration”, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 14 (1981) 32.
105. Jonsson, G., Boessen, C.E., “Concentration polarization in a reverse osmosis test cell”, *Desalination*, 21 (1977) 1.
106. Vilker, V.L., Colton, C.K., Smith, K.A. “Concentration polarization in protein ultrafiltration. II. Theoretical and experimental study of albumin ultrafiltered in an unstirred cell”, *AIChE J.*, 27 (1981) 632.
107. Gekas, V., Trägärth, G., Hallstöm, B., “Ultrafiltration membranes performance fundamentals”, Swedish Foundation for Membrane Technology, Lund, Suecia, (1993).

108. Van der Berg, G.B., Rácz, I.G., Smolders, C.A., "Mass transfer coefficients in cross-flow ultrafiltration", *J. Memb. Sci.*, 47 (1989) 25.
109. Le, M., Howell, J.A., "Alternative model for ultrafiltration", *Chem. Eng. Res. Des.*, 62 (1984) 373.
110. Bodzek, M., Konieczny, K., "The influence of molecular mass of poly(vinylchloride) on the structure and transport characteristics of ultrafiltration membranes", *J. Memb. Sci.*, 61 (1991) 131.
111. Lu, D.R., Lee, S.J., Park, K., "Calculation of solvation interaction energies for protein adsorption on polymer surfaces", *J. Biomater. Sci. Polym. End.*, 3 (1991) 127.
112. Nakatsuka, S., Michaels, A.S., "Transport and separation of protein by through sorptive and non sorptive membranes", *J. Memb. Sci.*, 69 (1992) 189.
113. Prádanos, P., Hernández, A., "Cross-flow ultrafiltration of proteins through asymmetric polysulfonic membranes: I. Retention curves and pore size distributions", *Biotechnol. Bioeng.*, 47 (1995) 617.
114. Fu, F-N., Fuller, M.P., Singh, B.R. "Use of Fourier transform infrared/attenuated total reflectance spectroscopy for the study of surface adsorption of proteins", *Appl. Spectr.*, 47 (1993) 98.
115. Garbassi, F., Occhiello, E. "Spectroscopic techniques for the analysis of polymer surfaces and interfaces", *Anal. Chim. Acta*, 197 (1987) 1.
116. Buck, T.M., Czanderna, A.W. (Ed.) "Methods of surface analysis", Elsevier, Amsterdam, Holanda (1975).
117. Conley, R.T. "Espectroscopía infrarroja", Ed. Alhambra, Madrid, España (1979).
118. Harrick, N.J. "Internal reflection spectroscopy", John Wiley & Sons, Nueva York, EEUU (1979).
119. Oldani, M., Schock, G. "Characterization of UF membranes by infrared spectroscopy, ESCA and contact angle measurements". *J. Memb. Sci.*, 43 (1989) 243.
120. Fontyn, M., Bijsterbosch, B.H., van't Riet, K. "Chemical characterization of ultrafiltration membranes by spectroscopic techniques", *J. Memb. Sci.*, 36 (1987) 141.
121. Fontyn, M., van't Riet, K., Bijsterbosch, B.H., "Surface spectroscopic studies of pristine and fouled membranes. Part I. Method development and pristine membranes characterization", *Colloid and Surfaces*, 54 (1991) 331.
122. Fontyn, M., van't Riet, K., Bijsterbosch, B.H., "Surface spectroscopic studies of pristine and fouled membranes. Part II. Method development and adsorption mechanism", *Colloid and Surfaces*, 54 (1991) 349.

123. Ball, A., Jones, R.A.L. "Conformational changes in adsorbed proteins", *Langmuir*, 11 (1995) 3542.
124. Chen, G., Fina, L.J., "Orientation gradients at polymer surfaces. I. Description of methods", *J. Appl. Polym. Sci.*, 48 (1993) 1229.
125. Lofgren, E.A., Jabarin, S.A. "Polarized internal reflectance spectroscopic studies of oriented poly(ethylene terephthalate)", *J. Appl. Polym. Sci.*, 51 (1994) 1251.
126. Shick, R.A., Koenig, J.L., Ishida, H. "Theoretical development for depth profiling of stratified layers using variable-angle ATR", *Appl. Spectr.*, 47 (1993) 1237.
127. Fina, L.J. "Depth profiling of polymer surfaces with FTIR spectroscopy", *Appl. Spectr. Rev.*, 29 (1994) 309.
128. Theiss, W., Wernke, M., Offermann, V. "Depth profiling of porous silicon layers by attenuated total reflection spectroscopy", *Thin Solid Films*, 225 (1995) 181.
129. Murphy, D., de Pinho, M.N. "An ATR-FTIR study of water in cellulose acetate membranes prepared by phase inversion", *J. Memb. Sci.*, 106 (1995) 245.
130. Calvo, J.I., Hernández, A., Prádanos, P., Tejerina, F., "Charge adsorption and zeta potential in cyclopore membranes", *J. Colloid Interface Sci.*, 181 (1996) 399.
131. Palacio, L., Prádanos, P., Calvo, J.I., Kherif, G., Larbot, A., Hernández, A., "Fouling, structure and charges of a composite inorganic microfiltration membrane", *Colloid and Surfaces*, 138 (1998) 291.
132. Palacio, L., "Estudio de membranas cerámicas de óxido de titanio", *Tesina de Licenciatura, Univ. de Valladolid, Valladolid, España (1996)*.
133. Pastor, R. "Procesos electrocinéticos en membranas heteroporosas", *Tesina de Licenciatura, Univ. de Valladolid, Valladolid, España (1996)*.
134. Bowen, W.R. "Surface charge effects in microfiltration and ultrafiltration", en *Membranes. Processes and Applications*, Hernández, A. (Coord.), Summer School on membranes, ESMST, Valladolid, España (1993).
135. Hunter, R.J., "Zeta potential in colloid science. Principles and applications", *Academic Press, Londres, Gran Bretaña (1988)*.

136. Aguilera, V., Aguilera-Arzo, M., Ramírez, P., "Electrokinetic phenomena in microporous membranes with a fixed traverse charge distribution", *J. Memb. Sci.*, 113 (1996) 191.
137. Rice, C.L., Whitehead, R.J., "Electrokinetic flow in a narrow cylindrical capillary", *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 4017.
138. O'Brien, R.W., Perrins, W.T., "The electrical conductivity of a porous plug", *J. Colloid Interface Sci.*, 99 (1984) 21.
139. Westerman-Clard, G.B., Anderson, L., "Experimental verification of the space-charge model for electrokinetics in charged microporous membranes", *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 839.
140. Donath, E., Voigt, A., "Streaming current and streaming potential on structured surfaces", *J. Colloid Interface Sci.*, 109 (1986) 122.
141. González, A., "Fenómenos electrocinéticos en membranas microporosas. Modelo de poro y resolución de las ecuaciones de transporte", Tesina de Licenciatura, Univ. de Valladolid, Valladolid, España (1988).
142. Martínez, L., Hernández, A., González, A., Tejerina, F., "Use of variational methods to establish and increase the ranges of application of analytical approximate solutions of the Poisson-Boltzmann equation for a charged microcapillary", *J. Colloid Interface Sci.*, 152 (1991) 325.
143. Martínez, L., Hernández, A., Tejerina, F., "Diffusion coefficients of Polycarbonate microporous membranes", *Il Nuovo Cimento*, 9 (1987) 174.
144. Martínez, L., Gigosos, M.A., Hernández, A., Tejerina, F., "Study of some electrokinetic phenomena in charged microcapillary porous membranes", *J. Membr. Sci.*, 35 (1987) 1.
145. Martínez, L., Martínez, F., Hernández, A., Tejerina, F., "Streaming potential of some Polycarbonate microporous membranes when bathed by LiCl, NaCl, MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub> aqueous solutions", *J. Colloid Interface Sci.*, 132 (1989) 27.
146. Pastor, R., Calvo, J.I., Prádanos, P., Hernández, A. "Surface charges and zeta potentials on polyethersulphone heteroporous membranes", *J. Memb. Sci.*, 137 (1997) 109.
147. Zidney, A.L., Colton, C.K., "A concentration polarization model for the filtrate flux in cross-flow microfiltration of particulate suspensions", *Chem. Eng. Commun.*, 47 (1986) 1.



148. Hernández, A., Martínez, L., Gómez, M.V., "Concentration dependence of the adsorbed charges and the zeta potential on the walls of neutral and charged microporous membranes", *J. Colloid Interface Sci.*, 158 (1993) 429.
149. Palacio, L., Calvo, J.I., Prádanos, P., Hernández, A., Väisänen, P., Nyström, M., "Contact angles and external protein adsorption onto ultrafiltration membranes", *J. Memb. Sci.*, (1998) en prensa.
150. Hiemenz, P.C. "Principles of Colloid and Surface Chemistry", Marcel Dekker, Nueva York, EEUU (1986).
151. Gourley, L., Britten, M., Gauthier, S.F., Pouliot, Y. "Characterization of adsorptive fouling on ultrafiltration membranes by peptides mixtures using contact angle measurements", *J. Memb. Sci.*, 97 (1994) 283.
152. Van Oss, C.J., Good, R.J. "Orientation of water molecules of hydration of human serum albumin", *J. Protein Chem.*, 7 (1988) 179.
153. Newmann, A.W., Good, R.J., en "Surface and Colloid Science", Good, R.J. y Stromberg, R.R. (Eds.), Plenum Press, Nueva York, EEUU (1979).
154. Keurentjes, J.T.F., Harbrecht, J.G., Brinkman, D., Hanemaaijer, J.H., Cohen Stuart, M.A., van't Riet, H., "Hydrophobicity measurements of MF and UF membranes". *J. Memb.Sci.*, 47 (1989) 333.
155. Adamson, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, Nueva York, EEUU, (1982).
156. Hunter, R.J. "Foundations of Colloid Science", Oxford Sci. Publications, Londres, Gran Bretaña (1987).
157. Chen J-D., Wada, N. "Edge profiles and dynamic contact angles of a spreading drop", *J. Colloid Interface Sci.*, 148 (1992) 207.
158. Roterberg, Y., Boruvka, L., Neumann, A.W. "Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces", *J. Colloid Interface Sci.*, 93 (1983) 169.
159. Cheng, P., Li, D., Boruvka, L., Roterberg, Y., Neumann, A.W. "Automation of axisymmetric drop shape analysis for measurements of interfacial tensions and contact angles", *Colloids and Surfaces*, 43 (1990) 151.
160. Li, D., Cheng, Neumann, A.W. "Contact angle measurement by axisymmetric drop shape analysis (ADSA)", *Adv. Colloid Interface Sci.*, 39 (1992) 347.

161. Gu, Y., Li, D., Cheng, P. "A novel contact angle measurements technique by analysis of capillary rise profile around a cylinder (ACRPAC)", *Colloids and Surfaces A*, 122 (1997) 135.
162. Guastalla, J. "Contribution a l'étude du mouillage. II. Technique tensiométrique" *J. Chim. Phys.*, 51 (1954) 583.
163. Mason, G., Morrow, N.R., "Effect of contact angle on capillary displacement curvatures in pore throats formed by sphere", *J. Colloid Interface Sci.*, 168 (1994) 130.
164. Johnson, R.E.(jr), Dettre, E. "Wettability and contact angles" en *Surface and Colloid Science*, Matijevic, E. (Ed.), Wiley, Nueva York, EEUU (1969).
165. Milman, N., Yoon, J.K., Hickey, A.J., Burgess, D.J. "Comparison of contact angle measurements by three methods", *Colloids and Surfaces B*, 1 (1993) 1.
166. Zhang, W., Hallström, B. "Membrane characterization Using the Contact Angle Technique. I. Methodology of Captive Bubble Technique", *Desalination*, 79 (1990) 1.
167. Zhang, W., Wahlgren, M., Sivik, B. "Membrane characterization by the Contact Angle Technique. II. Characterization of UF-Membranes and Comparison between the Captive Bubble and Sessile Drop as Methods to obtain Water Contact Angles", *Desalination*, 72 (1989) 263.
168. Good, R.J. "Contact angles and the surface free energy of solids" en *Surface and Colloid Science*, Good, R.J. y Stromberg, R.R. (eds), Plenum, Nueva York, EEUU (1979).
169. Sauer, B.B., Dipaolo, N.V. "Surface tension and dynamic wetting of polymers using the Wilhelmy method: Applications to high molecular weights and elevated temperatures", *J. Colloid Interface Sci.*, 144 (1991) 527.
170. Gregoris, D.E., Hsu, R., Buerger, D.E., Smith, L.M., Andrade, J.D. "Wettability of polymeres and hydrogels as determined by Wilhelmy plate technique", en *Macromolecular Solutions: Solvent-property relationships in polymers*, Seymour, R.B. y Stahl, G.A. (Eds.), Pergamon Press, Nueva York, EEUU (1981).
171. Cin, J.R., Francis, W., Venter, R.D., Newmann, A.W. "Dynamic contact angles on smooth and rough surfaces", *J. Colloid Interface Sci.*, 94 (1983) 123.
172. Le Roux, J.D., Paul, D.R., Arendt, M., Yuan, Y., Cabasso, I., "Modification of asymmetric polysulfone membranes by mild surface fluorination. Part. II. Characterization of the fluorinated surface", *J. Memb. Sci.*, 94 (1994) 143.
173. Kareinen, P., Nyström, M. "Effects of polyelectrolyte adsorption on polysulfone membranes and films", en *Proc. Euromembrane'95*, Univ. de Bath, Bath, Gran Bretaña (1995).
174. Nyström, M., Väisänen, P. "Contact angle measurements of kinetics of protein adsorption

- onto membrane polymer film”, *Colloids and Surfaces*, (1997) enviado.
175. Jönsson, C., Jönsson, A.-S. “Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of UF membranes”. *J. Mem. Sci.* 108 (1995) 79.
  176. Lee, J.H., Lee, H.B. “A wettability gradient as a tool to study protein adsorption and cell adhesion on polymer surfaces”. *J. Biomater. Sci. Polymer Edn* 4, (1993) 467.
  177. Gekas, V., Persson, K.M., Wahlgren, M., Sivik, B. “Contact angles of UF membranes and their possible correlation to membrane performance”, *J. Mem. Sci.* 72 (1992) 293.
  178. Gekas, V., Zhang, W. “Membrane characterization using porosimetry and contact angle measurements: a comparison with experimental ultrafiltration results”, en Tesis doctoral, Zhang, W., Univ. de Lund, Suecia (1989).
  179. Sedev, R.V., Budziak, C.J., Petrow, J.G., Neumann, A.W., “Dynamic contact angles at low velocities”, *J. Colloid Interface Sci.*, 159 (1993) 392.
  180. Birdi, K.S., “Contact angle hysteresis on some polymeric solids”, *J. Colloid Interface Sci.*, 88 nº 1 (1982) 290.
  181. Budziak, C.J., Neumann, A.W. “Automation of capillary rise technique for measuring contact angles”, *Colloid and Surfaces*, 43 (1990) 279.
  182. Rosa, M.J., Pinho, M.N. de, “Membranes surface characterization by contact angle measurements using the immersed method”, *J. Memb. Sci.*, 131 (1997) 167.
  183. Kularni, S.S., Funk, E.W., Li, N.N., “Membranes” en “Membrane handbook”, Ho, W.S.W y Sirkar, K.K. (Eds.), Van Nostrand Reinhold, Nueva York, EEUU (1992).
  184. Calvo, J.I., “Caracterización de membranas de microfiltración. Aspectos estructurales y funcionales”, Tesis Doctoral, Univ. de Valladolid, Valladolid, España (1995).
  185. Palacio, L., Prádanos, P., Calvo, J.I., Hernández, A. “Porosity determinations by a new gas penetration volumetric method”, *Acta Polytech. Scandinavica*, 247 (1997) 115.
  186. Palacio, L., Prádanos, P., Calvo, J.I., Hernández, A. “Porosity measurements by a Gas penetration method and other techniques applied to membrane characterization”, *Thin Solid Films*, (1998) enviado.
  187. Herrero, C., Prádanos, P., Calvo, J.I., Tejerina, F., Hernández, A. “Flux decline in protein microfiltration. Influence of operative parameters” *J. Colloid Interfac. Sci.*, 187 (1997) 334.

# *Capítulo 3: DISPOSITIVOS* **EXPERIMENTALES**

- A. Adsorción y desorción de gases
  - A1. Distribución de tamaños de poro
  - A2. Porosidades
  
- B. Imágenes topográficas
  - B1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)
  - B2. Microscopía electrónica de barrido de efecto de campo
  - B3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)
  
- C. Porosímetro de mercurio
  
- D. Porómetro de aire
  
- E. Otros métodos de medida de porosidades
  - E1. Método picnométrico
  - E2. Método de densidades aparentes
  
- F. Medida de ángulos de contacto
  - F1. Materiales
  - F2. Dispositivo experimental
  
- G. Transformada de Fourier en espectroscopía de infrarrojo
  
- H. Potencial de flujo
  
- I. Tratamiento de datos
  - I1. Análisis de imagen
  - I2. Ajuste y tratamiento de datos
  
- Referencias

## Capítulo 3: DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES

A lo largo de este capítulo vamos a describir los equipos y dispositivos experimentales utilizados en el análisis y estudio de las membranas cuya caracterización abordaremos en los capítulos siguientes. Comenzaremos con la descripción de los equipos cuya aplicación principal es la obtención de la distribución de tamaños de poro.

### A. ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE GASES

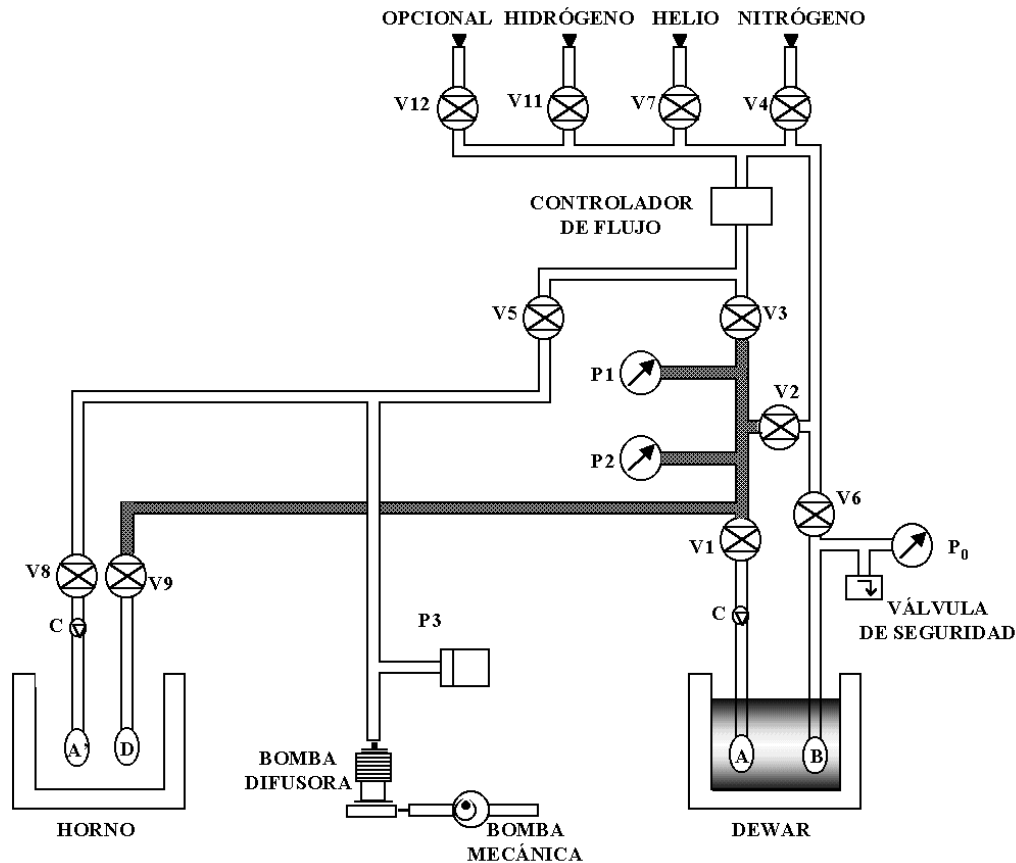
Hay una amplia oferta de dispositivos comerciales que permiten la determinación de las isothermas de adsorción para sólidos. En nuestro caso, este dispositivo no sólo ha sido utilizado para la obtención de la distribución de tamaños de poro, sino que también se ha empleado para el cálculo de la porosidad de las membranas, según el método de penetración de gases que se desarrolló durante el trabajo contenido en esta memoria y cuyos fundamentos ya se han expuesto previamente, así como para la determinación del área interna de las membranas.

#### A.1 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PORO

Para el estudio de la distribución de tamaños de poro de acuerdo con esta técnica se había comentado que existían dos métodos posibles: el gravimétrico y el volumétrico. En este caso se ha usado el segundo de ellos, el cual permite obtener una exactitud mayor en el rango de altas presiones relativas.

El equipo utilizado se denomina OMNISORP™ 100, que es un analizador automatizado de adsorción y desorción de gases, suministrado por COULTER®. En la figura 3.1 se muestra un esquema del aparato. El modelo 100, de la serie OMNISORP permite la determinación de isothermas de adsorción tanto de baja interacción (fisisorción) como de alta interacción (quimisorción). Respecto a las isothermas de fisisorción, que son las que nos interesan en nuestro caso, el sistema permite la determinación del área superficial y la distribución de tamaños de poro tanto de sólidos como de polvos; además nosotros hemos

implementado un sistema de medida y tratamiento de datos que nos permite determinar la porosidad de las muestras. Esta última aplicación no se había hecho antes de ahora, pero un cuidadoso análisis de las características de que disponía el aparato nos convenció de la posibilidad e interés de estas medidas.



**Figura 3. 1** Esquema del OMNISORP 100CX:

(A) Portamuestras (situado en el puerto de medida) (A') Portamuestras (situado en el horno) (B) Tubo de referencia (C) Llave de teflón del portamuestras (P1) Trasdutor de presión de 10 Torr (P2) Trasdutor de presión de 1000 Torr (P0) Trasdutor de la presión de saturación (P3) Trasdutor de presión Penning (V1-12) Válvulas.

Como se puede ver en el esquema, el equipo consta de:

- Dos bombas, una mecánica y otra difusora.
- Tres trasductores de presión, con una exactitud en la medida del 0.15 %, que nos miden la presión de saturación ( $P_0$ ) y la presión en el puerto de la muestra ( $P_1$  hasta 10 y  $P_2$  hasta 1000 dependiendo del rango), así como un trasdutor Penning ( $P_3$ ) que nos da la presión

del sistema cuando estamos en condiciones de vacío.

- Un controlador, medidor de flujo con el fin de dosificar, de forma, adecuada la entrada de adsorbato.

- Dos puertos (A y B) para colocar la muestra y la referencia, respectivamente, ambos dentro de un vaso dewar, y otro puerto extra A', para la desgasificación de la muestra, que se colocaría dentro de un horno.

Todos ellos dentro del propio aparato (ver figura 3.1); además:

- Una conexión para suministrar agua a la bomba difusora.
- Un compresor y sistema de limpieza y secado de aire para accionar las válvulas neumáticas del sistema.
- Las bombonas de los gases que se están utilizando (nitrógeno y helio en nuestro caso).
- El recipiente presurizado para el nitrógeno líquido que alimenta el baño criostático.

Como ya se ha dicho, además de los dos puertos preparados para la muestra y la referencia (A y B respectivamente) hay también un puerto extra (A') el cual permite la introducción del portamuestras dentro de un horno. De esta forma, cuando la muestra no se deteriora con la temperatura, es posible la desgasificación mucho más rápidamente. Antes de comenzar la medida, para la obtención de la correspondiente isoterma, es necesario eliminar de la muestra todo tipo de material previamente fisisorbido, y la mejor forma de conseguirlo es exponiendo la superficie a un alto vacío, para lo cual el portamuestras se sella con una grasa de alto vacío suministrada por Dow Corning<sup>®</sup>. Según el sistema sólido-gas que se desee estudiar, las condiciones de temperatura y presión residuales serán diferentes; en nuestro caso, las condiciones de desgasificación eran ~ 25 °C, llegando a presiones inferiores a  $3 \cdot 10^{-6}$  torr. No obstante el horno está preparado para poder realizar calentamientos hasta 450 °C, aunque no se ha llegado a temperaturas tan altas ya que ni las muestras ni la grasa de vacío las soportan.

Previo a la realización de la medida es necesario conocer su peso con exactitud, para lo cual se desgasifica; al mismo tiempo con esto también limpiamos las impurezas adheridas a las paredes de los poros. Primero se coloca el portamuestras en el puerto de vacío (así llamaremos a partir de ahora al puerto C1) para hacer vacío y pesarlo, sellando las dos piezas de que consta con la grasa, y el otro extremo del portamuestras se cierra con una llave de telón (conectada a la válvula V8); cuando se ha alcanzado el vacío, se cierra la llave de telón y se pesa el portamuestras. A continuación se realiza la misma operación, pero ahora con la muestra dentro del portamuestras y dejando que se haga un vacío adecuado<sup>1</sup>; pesando de nuevo el conjunto, el peso de la muestra se calcula por diferencia (hay que advertir que todo ha de estar convenientemente seco, tanto la muestra como el portamuestras). La cantidad de muestra necesaria dependerá de lo porosa que ésta sea, de forma que el error se puede minimizar aumentando la cantidad de muestra que se coloca.

Para una mayor precisión en la pesada se usó una balanza que nos proporciona cuatro cifras significativas, del modelo Bosch<sup>®</sup> S2000.

Una vez preparada la muestra se coloca en el puerto (A) destinado para hacer la

---

<sup>1</sup> Es recomendable dejarlo incluso un día entero, sobre todo si no es posible utilizar el horno.

medida. El procedimiento que se sigue es: primero hacer vacío en todo el sistema, lo que incluye también hacer vacío en el tubo de referencia, donde se va a introducir el gas nitrógeno que usaremos como de referencia y el cual está colocado en el puerto B anexo al de la muestra. Después se llena el vaso dewar con nitrógeno líquido, de forma que esa parte del sistema se encuentra a una temperatura de 77 K. Por último, y tras llenar la referencia con gas nitrógeno, donde condensará proporcionando la presión de saturación del gas, se cierra la correspondiente válvula (V1) y se hace nuevo vacío en todo el circuito que aparece sombreado en la figura 3.1. Sólo cuando se ha alcanzado un gran vacío, abriremos la llave de teflón del portamuestras y se comenzará la medida. Una vez iniciada la medida, el aparato actúa de forma automática durante todo el proceso. Aunque el tiempo de medida depende de la muestra y de si se está haciendo sólo adsorción o adsorción y desorción, éste puede superar las 12 horas.

El modo de medida que nosotros hemos empleado es el continuo, aunque el aparato está preparado para operar también en el modo estático (útil cuando se trabaja con vapores que en cantidades normales se encuentra en fase líquida). En el modo continuo, el adsorbato se dosifica sobre la muestra de forma continua a un flujo lento ( $\sim 0.3$  mL/min, en nuestro caso) controlado por un fluxímetro, mientras que en el modo estático las etapas constarían de dos pasos, uno de dosificación y otro de equilibración.

El volumen de gas adsorbido en la muestra se calcula integrando el flujo respecto al tiempo. A este resultado hay que descontarle el volumen del espacio muerto (volúmenes de la muestra, del portamuestras o del circuito), volumen que se determina de forma automática durante la realización de la experiencia, ya que previamente a realizarse la medida propiamente dicha se hace una calibración con helio. En este proceso de calibrado, se toman datos de tiempo frente a la presión del gas (helio) a medida que lo vamos introduciendo, siendo ésta una relación lineal. Con la expresión obtenida para ese ajuste, es posible calcular el tiempo necesario para que se alcance una presión determinada en el portamuestras; multiplicando ese valor de tiempo por el valor del flujo al que se ha introducido el gas, se obtiene el valor del volumen del sistema. La razón de usar helio estriba en que este gas no condensa sobre la muestra en las condiciones de temperatura a las cuales se trabaja.

Todos los datos de presiones, tiempos, volúmenes y flujos son recogidos “on line” por un ordenador y tratados con el software correspondiente (Onmisorp<sup>TM</sup> 100CX, versión 1F).

Hay algunos factores a tener en cuenta y que si no son adecuadamente considerados, pueden ser fuente de errores:

- Un nivel constante del nitrógeno líquido. Como el dewar no se llena hasta que no acaba la medida, cuando se está realizando ésta ese nivel va bajando, lo que se acusa en el valor de la presión de saturación.

- La profundidad de inmersión de la muestra ( $\geq 5$  cm).

- La temperatura de la muestra. En general la muestra se mantiene siempre a la misma temperatura ya que está sumergida en el nitrógeno líquido (77 K), sin embargo no todo el sistema está a la misma temperatura, sino que depende de las zonas; así p.e. el circuito superior está a una temperatura de 40 °C.



- La pureza del adsorbato (nitrógeno gas). En nuestro caso es del 99.9 %.
- La temperatura del gas.

#### A.2 POROSIDADES

Como ya se ha dicho, para el cálculo de las porosidades se utilizan los archivos de calibración con helio previos a cualquier medida en el dispositivo de adsorción-desorción de gases. En principio, cualquier dispositivo de adsorción de gases puede ser usado para este tipo de medidas.

El helio, como ya sabíamos, tiene la particularidad de no adherirse a las paredes del portamuestras ni de la muestra con lo que conociendo la cantidad de helio dentro del sistema cuando también está introducida la muestra es posible calcular el volumen vacío de membrana.

El protocolo de medida es el siguiente: una vez que ya se han conseguido las condiciones necesarias de alto vacío dentro del sistema, se realiza tres veces la medida del volumen con helio; una primera con el portamuestras vacío, otra con un cuerpo no poroso de volumen conocido (nosotros hemos utilizado una esfera de vidrio de 1,41 cm de diámetro) y una última con la muestra cuya porosidad se pretende calcular.

Las presiones a las que se realizan estas medidas son razonablemente bajas, entre 7 y 16 kPa, por lo que el comportamiento del helio en esas condiciones se puede asimilar al de un gas perfecto.

Ajustando los valores de presión y tiempo en la ecuación 2.135 se obtienen los volúmenes necesarios para calcular las porosidades de acuerdo con la ecuación 2.126. Teniendo en cuenta que las modificaciones que va sufriendo la presión de saturación al bajar el nivel de nitrógeno líquido durante la realización de una medida no se reflejan en los datos tomados, lo que se hace es normalizar las presiones con la presión de saturación correspondiente. Esto nos permite corregir los efectos de variación de la presión cuando estamos utilizando transductores de presión relativos.

## B. IMÁGENES TOPOGRÁFICAS

### B.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (S.E.M.)

Un microscopio electrónico es similar a uno óptico en el que el haz de luz se ha sustituido por un haz de electrones y las lentes de vidrio por lentes electromagnéticas. Como el haz de electrones tiene una longitud de onda menor que el haz de luz la resolución será mejor, al sobrepasarse el límite impuesto por el patrón de difracción de la luz.

Los elementos que componen un microscopio electrónico, situados todos ellos dentro de una cámara en la que se ha hecho un vacío del orden de  $10^{-5}$  torr, son:

- Cañón de electrones: Generalmente está construido mediante un filamento de Wolframio que produce electrones térmicos. Para acelerar estos electrones se aplica un voltaje que puede variar entre 20 y 100 kV, y después se enfocan hacia la muestra con una serie de lentes electrostáticas y/o electromagnéticas. Según como sea el voltaje aplicado así será la longitud de onda del haz.

- Soporte de las muestras: Donde se coloca muestra para ser bombardeada con un haz de electrones de un diámetro máximo de 2 mm. El espesor de ésta ha de ser del orden de unos pocos miles de Å ya que el poder de penetración de ese haz es bajo, de ahí que sea necesario que las películas a analizar sean finas.

- Lentes: La imagen se forma por medio de dos o más lentes electrostáticas y/o electromagnéticas. La potencia de estas lentes se controla variando su voltaje por lo que resulta muy rápido cambiar los aumentos del instrumento.

- Visualización de la imagen: La imagen se observa en una pantalla fluorescente o bien se puede registrar de forma fotográfica.

Las limitaciones principales que puede tener esta técnica son:

- Si la muestra es conductora, se puede cargar. El campo eléctrico creado por la carga puede interactuar con el creado por los electrones del haz distorsionando la imagen. Para evitar esto se recubre la muestra con un material conductor que suele ser oro o aluminio.

- Además, debido al impacto de los electrones que tienen una energía alta, puede variar la estructura de la muestra; para evitarlo sería necesario utilizar potenciales más bajos, pero con ellos se reduce también la resolución.

Las microfotografías se han realizado siguiendo las técnicas habituales de microscopía electrónica de barrido. En nuestro caso, cada muestra se ha situado en el soporte y sobre ella se ha depositado una capa fina de oro de unos 400 Å de espesor.

El microscopio empleado fue JEOL (modelo JSM-820), utilizando potenciales

aceleradores de 20 kV, lo cual permitía obtener aumentos que varían entre 1000 y 20000, rango suficiente para analizar nuestras muestras. Para depositar la capa de oro se introdujo la muestra en una fuente de deposición de iones JEOL (modelo SCD-004). El protocolo de deposición seguido es el siguiente:

Inicialmente hay que conseguir una atmósfera de argón lo más pura posible en la cámara de vacío. A continuación se aplica una diferencia de potencial alta entre la muestra y el blanco metálico (el oro) lo que provoca un campo eléctrico dentro de la cámara. Los electrones libres de este campo se mueven en espiral debido a un sistema magnético permanente, ionizándose al chocar con los átomos de argón. Los cationes de este gas noble se ven atraídos por el blanco metálico, chocando con éste; en ese choque, los iones extraen átomos del blanco que a su vez chocan con las moléculas del gas que hay en la cámara, creando una niebla difusa de átomos metálicos que llegan a la muestra en todas las direcciones y se condensan sobre ella.

## B.2 MICROSCOPIA ELÉCTRICA DE BARRIDO DE EFECTO CAMPO (F.E.S.E.M.)

El equipo utilizado también es de la marca JEOL (modelo JSM-6301F), cuya resolución es de 1.5 nm (5 nm en 1 kV). La cámara donde se coloca la muestra puede albergar muestras de hasta 100 mm de diámetro. El dispositivo tiene una fuente de electrones cónica, combinada con unas lentes condensadoras lo que da una alta estabilidad al sistema óptico-electrónico.

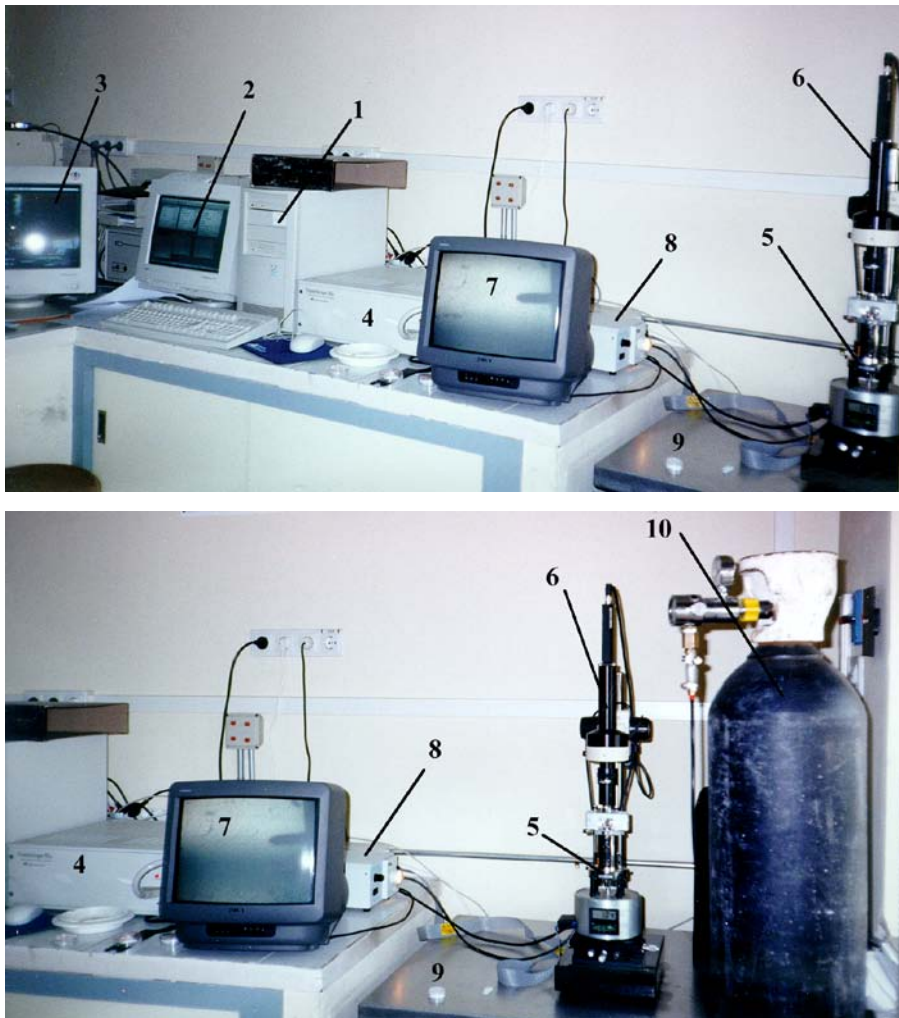
En la tabla 3.1 se resumen las especificaciones del microscopio.

ESPECIFICACIONES	
<b>Resolución (imagen electr. secundarios)</b>	1.5 nm
<b>Voltaje de aceleración</b>	de 0.5 a 5 kV (pasos de 100 V) de 5 a 30 kV (pasos de 1 kV)
<b>Aumentos</b>	de 10 a 500,000
<b>Modos de imagen</b>	SEI ( <i>secondary electron image</i> ) BEI ( <i>backscattered electron image: TOPO Y COMPO</i> )
<b>Corriente</b>	de $10^{-12}$ a $10^{-10}$ A
<b>Apertura de las lentes del objetivo</b>	Variable en 4 pasos
<b>Cámara de la muestra</b>	Goniómetro eucéntrico: X= 50 mm, Y= 70 mm, Z=35 mm T= de -5 a 60° R=360°
<b>Tamaño máximo de la muestra</b>	Diámetro: 100 mm Altura: 10 mm
<b>Autofunciones</b>	AFD (auto focus) ACB (control autom. de contraste y brillo) ASD (corr. autom. de estigmatismo) Foto automática

**Tabla 3. 1** Especificaciones del microscopio JEOL (JSM-6301F).

### B.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (A.F.M.)

El microscopio utilizado es un NanoScope® MultiMode™ IIIa fabricado por Digital Instruments; en él es posible operar en diversos modos (contacto, no contacto e intermitente o tapping). Se dispuso de un escáner tipo “E”, el cual se acopla de forma vertical evitando así movimientos laterales no deseados, al mismo tiempo que permite una más fácil localización del tip en una zona determinada; el área máxima de barrido es de  $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ . En la imagen siguiente (figura 3.2) se muestra la disposición de los aparatos.



**Figura 3. 2** Fotografía del equipo de AFM:

(1) Ordenador (2) Pantalla donde se visualizan los comandos de operación (3) Pantalla adicional para visualizar las imágenes (4) Controlador (5) Microscopio (6) Cámara y conjunto óptico (7) Pantalla de TV del equipo óptico (8) Lámpara (9) Mesa antivibratoria (10) Botella de gas nitrógeno.

En el microscopio de fuerza atómica, podemos hablar de dos partes diferenciadas, lo que es el microscopio en sí y la parte donde se recogen los datos y se visualizan las imágenes.

En la primera distinguimos:

- El corazón del sistema es el SPM (Scanning Probe Microscope); en la figura 3.3 se pueden ver los distintos elementos de los que consta:

- La cabeza<sup>2</sup> (ver figura 3.4) donde se encuentran el láser (1), el cantilever (3) sobre el que se coloca el tip (6), los dos espejos que conducen el haz hacia el tip (2) y hacia el detector (4) y el detector (5), así como una serie de tornillos que nos permiten ajustar la posición de estos elementos.

- El escáner; en nuestro caso se ha usado el denominado tipo E, que como ya se ha comentado se encuentra acoplado de forma vertical, siendo el área máxima de análisis de 15 x 15  $\mu\text{m}^2$ . Cuanto mayor sea el escáner, mayor área de análisis permite pero menor resolución hay.

- El controlador, donde va toda la parte electrónica del microscopio que se encarga de todos los mecanismos de control del feedback.

El módulo EXTENDER; módulo electrónico que permite recoger hasta tres señales distintas. Para el caso de imágenes en el modo de fuerzas magnéticas y eléctricas, permite la detección de la fase y la modulación de la frecuencia.

Para la recogida y visualización de las imágenes está:

- El ordenador desde donde se controla toda la medida; éste, además de tener los elementos habituales (CPU, teclado, pantalla y ratón), dispone de otra pantalla adicional en donde se ve la imagen que va recogiendo el aparato y en donde aparecen las distintas imágenes que creemos a partir de las medidas hechas (p.e. imagen tridimensional, análisis de línea o estudio de la rugosidad); desde el monitor habitual del ordenador, lo que se hace es controlar los distintos parámetros de medida. El software empleado para la realización de las imágenes fue suministrado por Digital Instruments, NanoScope V. 4.23 y viene implementado en el equipo.

- Además también podemos incluir dentro de los elementos de visualización el sistema óptico (NanoScope<sup>®</sup> modelo OMV-PAL) que acompaña al microscopio, el cual nos permite ver imágenes de la superficie de la membrana por medio de un monitor de televisión. Esto, a parte de proporcionarnos una idea de la superficie de la membrana, es útil a la hora de situar y aproximar el tip así como alinear el haz. El conjunto óptico consta de (ver figura 3.5) una cámara montada verticalmente sobre la cabeza del SPM, un objetivo y el cuerpo del microscopio. Todo esto está colocado sobre una base de granito de forma que se puede desplazar el conjunto del STM para ver una determinada área sin que se muevan los distintos elementos.

---

<sup>2</sup> Esta cabeza que se describe aquí es la correspondiente al modo AFM; para el STM tendría otra forma, pero al no utilizarse ese modo en este estudio no hablaremos de ella.

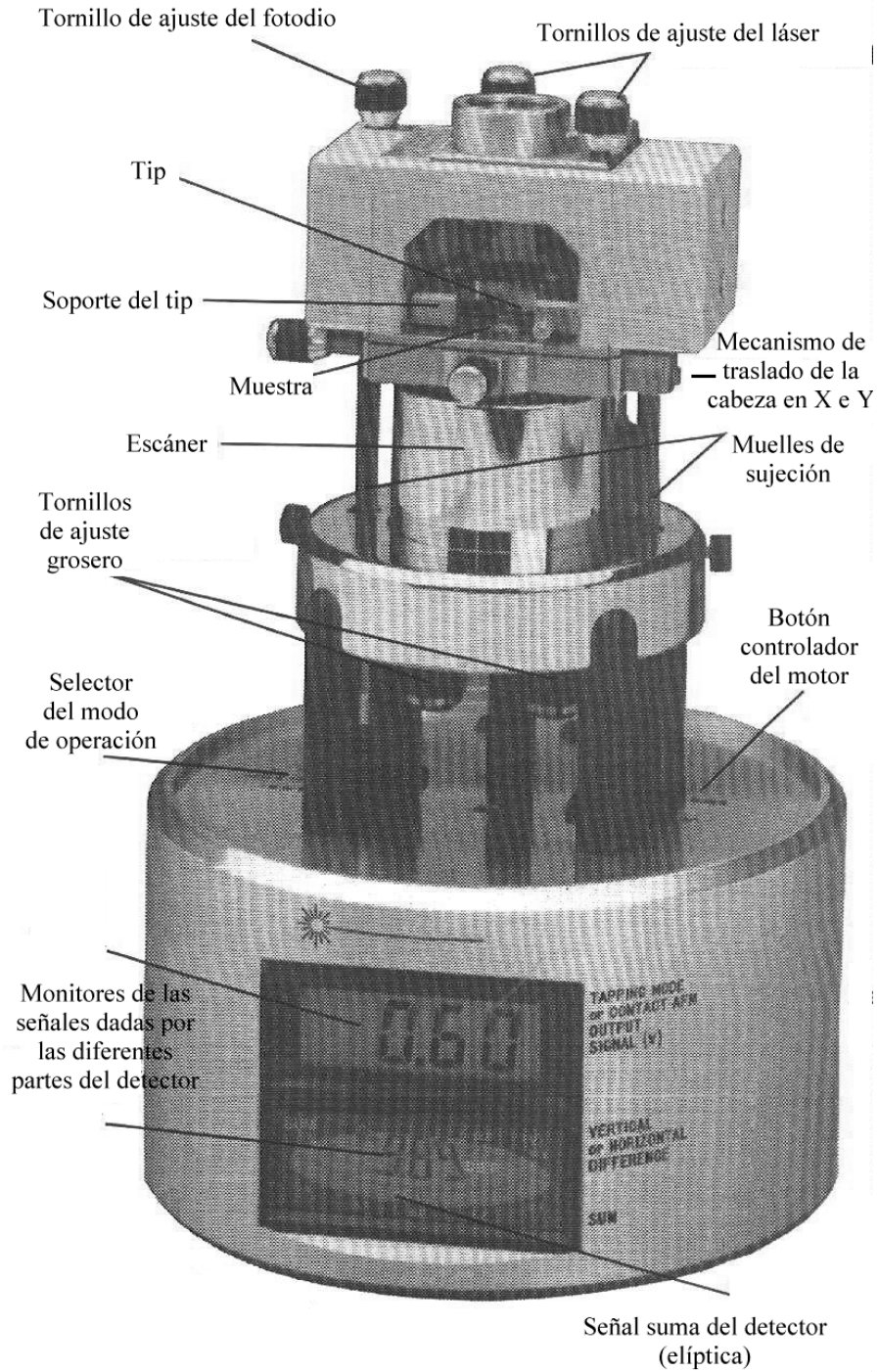
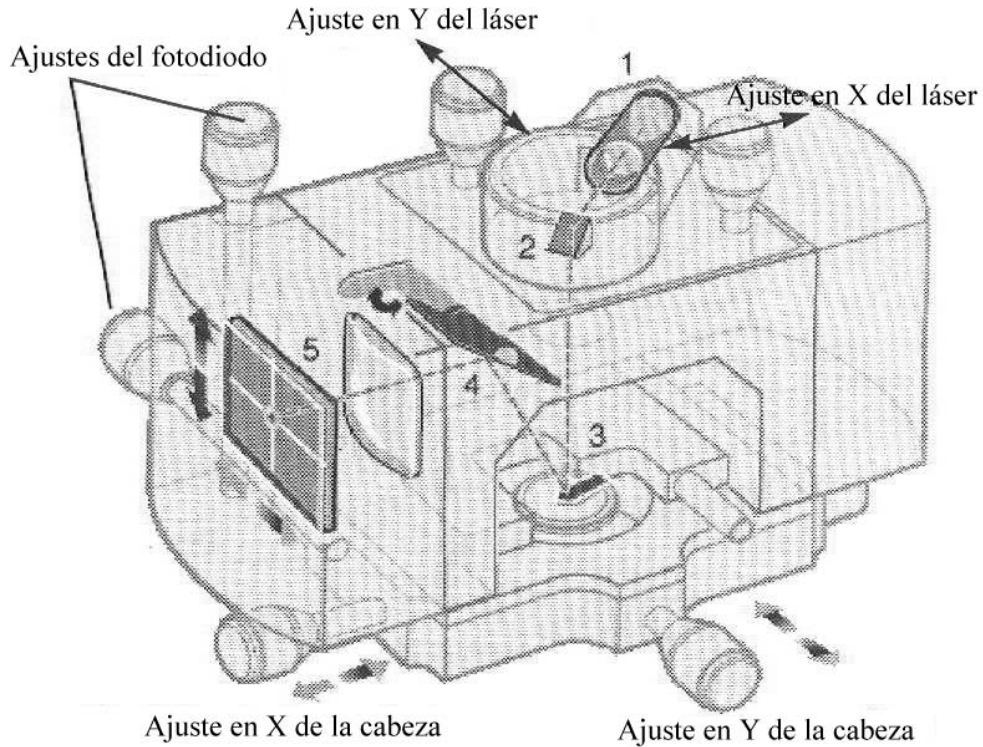


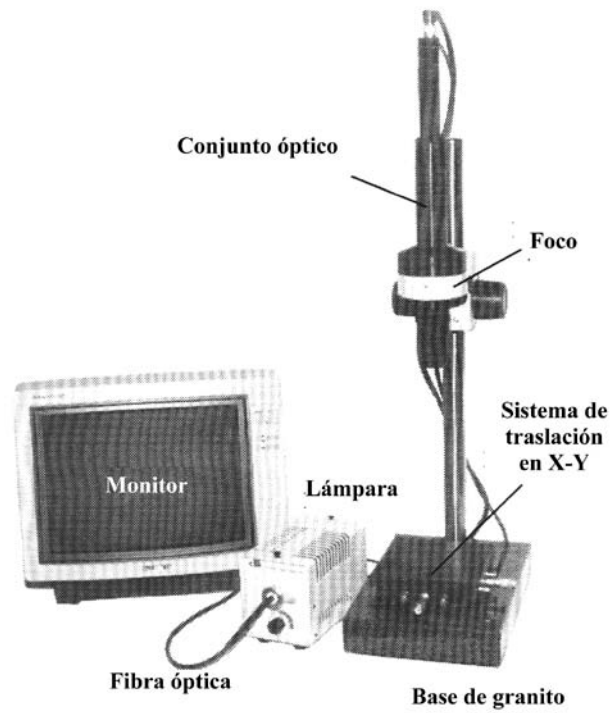
Figura 3. 3 Multimodo SPM.



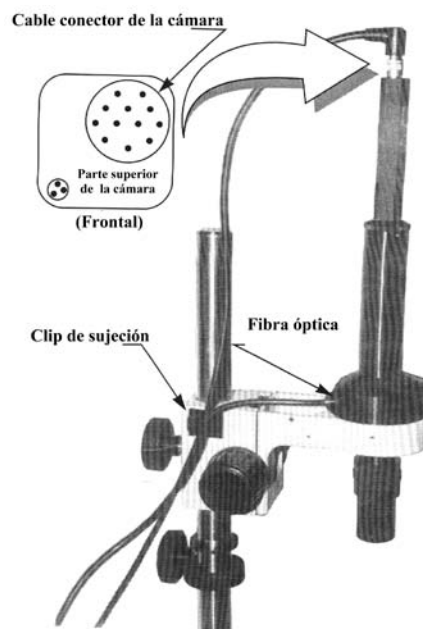
**Figura 3. 4** Cabeza y componentes de SPM.

La iluminación de este sistema óptico está dada vía una fibra óptica Fiber.Lite serie PL800, lámpara halógena de cuarzo de 150 vatios y 5 mm de diámetro.

El microscopio debe estar aislado de posibles fuentes de vibraciones tanto en frecuencias acústicas como no acústicas, siendo más importante el cuidado que se ponga en este aspecto cuanto más pequeño sea el campo de análisis. En nuestro caso, para evitar esos ruidos, se ha colocado sobre una mesa antivibratoria (MICRO- g<sup>®</sup> de TMC -Technical Manufacturing Corporation) con 4 patas neumáticas a las cuales se está suministrando gas nitrógeno continuamente y con una frecuencia de corte menor a 1 Hz, suficiente para la mayor parte de las vibraciones del edificio.



(A)



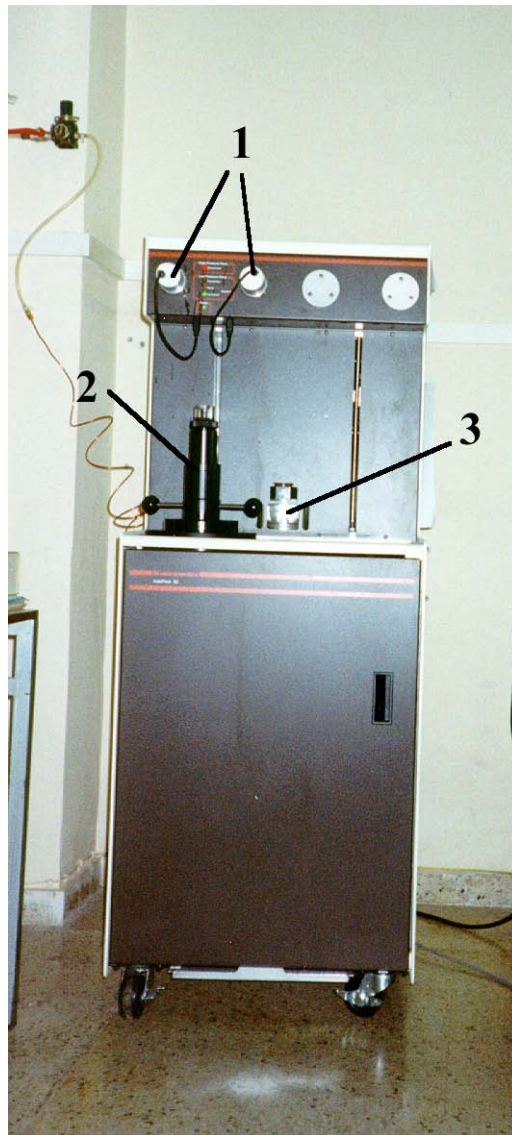
(B)

**Figura 3. 5** (A) Sistema óptico completo (B) Montaje del conjunto óptico (detalle).



### C. POROSÍMETRO DE MERCURIO

El porosímetro que se utilizó para estas medidas es un Autopore III 9410, fabricado por la empresa Micromeritics Instrument Co., que presenta un rango de presiones aplicables de hasta 60.000 psia (414 MPa) cubriendo un rango de radios de poro desde 0.003  $\mu\text{m}$  a 360. La unidad tiene dos puertos de bajas presiones y uno para el análisis en altas presiones (ver figura 3.6).



**Figura 3. 6** Fotografía del porosímetro de mercurio: (1) Puertos de bajas presiones (2) Puerto de altas presiones (3) Depósito de mercurio.

El aparato se controla desde un ordenador, pudiendo hacerse de forma manual o automáticamente, a través del software Autopore III, v. 1.01, que corre bajo Windows 95.

El protocolo de medida es el siguiente: cada membrana, convenientemente secada antes de la medida, se pesa y a continuación se introduce dentro del penetrómetro (portamuestras). Una vez sellado se vuelve a pesar de forma que por diferencia se calcula el peso del penetrómetro vacío. Para las pesadas se ha utilizado una balanza Mettler® AE240 con una resolución de 0.1 mg.

El análisis comienza en la parte de bajas presiones. La primera parte de este análisis consiste en la evacuación de los gases del penetrómetro durante 30 minutos hasta alcanzar presión de alto vacío, en torno a 13  $\mu\text{m}$  de Hg. A continuación se introducía el mercurio (de gran pureza y triplemente destilado) siendo el volumen máximo de intrusión de 100 mL/g. La segunda fase de este primer análisis era la toma de datos de presión hasta el máximo en el rango de bajas presiones (30 psia).

Cuando se completa este análisis, se pesa el penetrómetro antes de colocarlo en el puerto de altas presiones, para así tener también, por diferencia, el peso del mercurio intruído, dato necesario para calcular la porosidad. En el análisis de altas presiones se recogen datos hasta una presión máxima de 60.000 psia. A medida que la presión aumenta, el mercurio va penetrando en los poros de la muestra, vaciándose el vástago del penetrómetro (esta etapa del análisis es la que se conoce como *intrusión*).

El cálculo del volumen de mercurio en el vástago del penetrómetro se realiza a partir de la capacidad eléctrica del penetrómetro (cantidad de carga eléctrica almacenada por voltio aplicado). Cuando el mercurio entra dentro del penetrómetro se sitúa en todo él, y sólo cuando aumenta la presión se intruye verdaderamente dentro de los poros. La disminución en el volumen de mercurio en el vástago del penetrómetro es lo que se mide para calcular el volumen intruído. El software transforma los datos de capacidad del penetrómetro en volumen de mercurio intruído.

javi

Una vez realizada la intrusión comienza la fase de extrusión, reduciendo lentamente la presión.

Previo a cualquier medida con una muestra es necesario calibrar los penetrómetros, para saber el volumen exacto de éstos. Para ello se siguió el mismo procedimiento descrito para el caso de las membranas, pero con los penetrómetros vacíos. A partir de los datos del volumen que ha entrado, el peso del penetrómetro vacío y lleno de mercurio y la densidad del mercurio a la temperatura ambiente, se puede obtener el volumen del penetrómetro. Estos archivos de datos de volumen y presiones así obtenidos (son los que llamamos *blancos*) se van a utilizar después para corregir las medidas hechas con muestras, a fin de tener en cuenta los efectos de compresibilidad del material del que está hecho el penetrómetro y del propio mercurio.

En la tabla 3.2, se muestran algunas de las características y especificaciones del dispositivo:

Característica <sup>3</sup>	Especificación
<b>Bajas Presiones:</b> Rango de medida Resolución	de 0 a 30 psia (de 360 a 3.6 $\mu\text{m}$ ) 0.01 psia
<b>Altas Presiones:</b> Rango de medida Resolución	de presión atm.a 60000 psia (de 6 a 0.003 $\mu\text{m}$ ) 0.3 psia en (5000-60000) psia 0.03 psia en (p.atm., -5000) psia
<b>Intrusión:</b> Resolución Volumen máximo	0.1 $\mu\text{L}$ 100 mL/g
<b>Tiempo de equilibración</b> <b>Tiempo de evacuación</b>	10 s 30 min
<b>Mercurio:</b> Áng. de contacto de avance Áng. de contacto de retroceso Tensión superficial	130° 130° 485 dina/cm

**Tabla 3. 2** Características principales del porosímetro de mercurio Autopore III

En las figuras 3.7a y b aparece un esquema de las partes de bajas y altas presiones respectivamente.

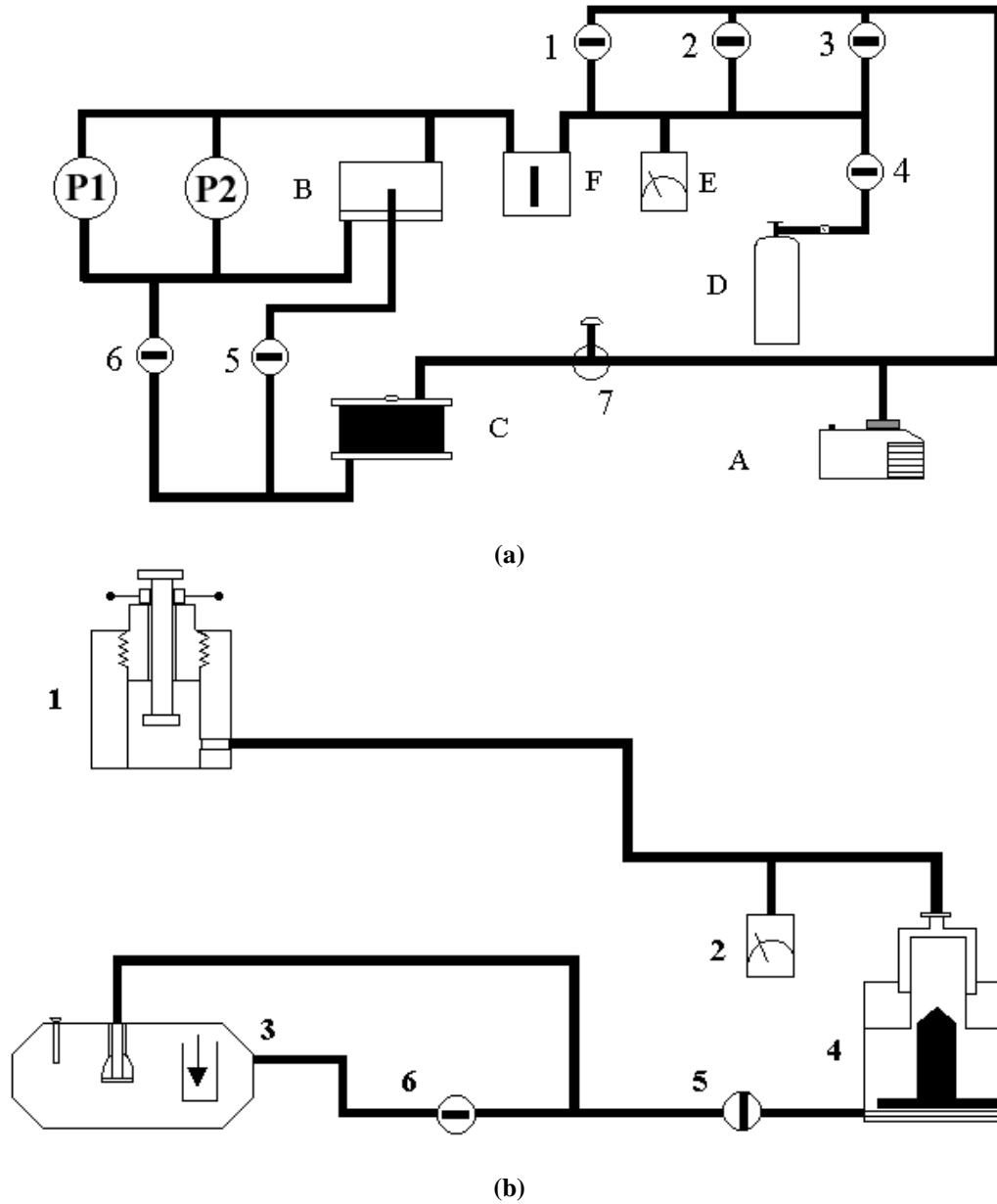
## D. PORÓMETRO DE AIRE

Para las experiencias de prometría se contó con el aparato Coulter<sup>®</sup> Porometer II, fabricado por Coulter Electronics Ltd. (Luten, Beds. England), el cual usa la técnica de desplazamiento de líquidos ya expuesta. Una vez concluido el proceso, los datos se transfieren a un ordenador tipo PC que está conectado al porómetro a través de una interfase tipo RS-232. De todos los datos, nosotros trabajaremos con las parejas de medidas de presión y de flujo (húmedo y seco), las cuales se identifican con la terminación en el nombre de fichero de \*\_fh.dat y \*\_fs.dat, respectivamente.

En toda la experiencia se ha seleccionado un rango de presión de acuerdo con los diámetros de poro máximo y mínimo con los que vamos a trabajar.

En algunos casos las curvas CFH y CFS no se cortan, quizá porque la muestra no estuviera lo suficientemente seca después del flujo húmedo; no obstante Porometer II calcula automáticamente el tamaño mínimo correcto.

<sup>3</sup> En esta tabla los datos de presiones aparecen en psia, que aunque no es unidad del sistema internacional, se prefiere especificar así por ser la unidad con la que trabaja el aparato. La equivalencia es 1 psia=6892 Pa.



**Figura 3. 7** Esquema de las partes del porosímetro de mercurio.

- (a) Bajas presiones: (P1-P2) Puertos (A) Bomba de vacío (B) Depósito de mercurio (C) Trampa de mercurio (D) Suministro de aire seco (E) Trasductor de presión (F) Regulador del llenado de mercurio (1-3) Válvulas que se abren sucesivamente para el vacío (4) Válvula de entrada de aire (5) Válvula de llenado (6) Válvula de drenaje (7) Válvula de evacuación.
- (b) Altas presiones: (1) Cámara de alta presión (2) Trasductor de presión (3) Bomba hidráulica (4) Intensificador de presión (5-6) Válvulas.

Un problema que dificulta las medidas es la fragilidad de las muestras, ya que en algunos casos, al someterlas a presiones altas se pueden romper.

Para obtener los valores correctos de los diversos parámetros estadísticos, y con ello la distribución de poros en función de su diámetro, se realiza un tratamiento de los datos de las curvas de flujo húmedo y seco mediante un programa informático elaborado por el Grupo de Membranas de este Departamento. De esta forma se obtienen los valores del número total de poros ( $N_T$ ), la porosidad ( $\Theta$ ) y la permeabilidad hidrodinámica del agua ( $L_p$ ); además del diámetro de poro medio ( $d_{med}$ ) y la desviación estándar ( $\sigma_d$ ) que se han obtenido al ajustar los datos según el modelo que se expone a continuación.

#### MODELO DE DISTRIBUCIÓN DE POROS

El modelo estadístico que se ha utilizado para estudiar la distribución de tamaños de poros corresponde a la llamada *distribución de Gauss o gaussiana*, según el cual la densidad diferencial de poros de tamaño  $d_p$  varía como:

$$N(d_p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{d_p - \mu}{\sigma}\right)^2\right] \quad \text{Ec. 3. 1}$$

siendo  $\mu$  y  $\sigma$  los parámetros característicos de la distribución que corresponden con el diámetro de poro medio en el que se produce el valor máximo y la desviación estándar de la distribución de diámetros. Hay que destacar que este modelo presupone una variación continua del tamaño del poro ( $d_p$ ), mientras que con las medidas realizadas con el porómetro COULTER® POROMETER-II se pueden discriminar como mucho 256 tamaños de poro discretos diferentes.

Para ajustar los valores experimentales de las curvas de distribución del número de poros  $N_p(d_j)$  a la distribución gaussiana, se ha utilizado el programa informático de tratamiento de datos numéricos *Sigma®-Plot*. Éste ajusta los datos experimentales por un procedimiento autoconsistente basado en el "*algoritmo de Marquardt*", de modo que, a partir de unos ciertos valores iniciales de los parámetros de ajuste se van calculando en pasos sucesivos valores que cada vez se aproximan más a los experimentales, hasta que el número de iteraciones llega a una cantidad máxima o bien se alcanza el criterio de convergencia.

## E. OTROS MÉTODOS DE MEDIDA DE POROSIDADES

Para la medida de porosidades de nuestras membranas, se utilizaron también otros dos métodos:

### E.1 MÉTODO PICNOMÉTRICO

Este método, como su nombre indica, se sirve de un picnómetro para calcular el volumen de agua (éste es el líquido usado en este caso) que ha penetrado en los poros y huecos de la estructura porosa para así, conocido el volumen total de la membrana, poder calcular la porosidad volúmica. Conocido el peso del picnómetro vacío y seco, primeramente lo que hay que calcular es el volumen exacto del picnómetro vacío. El procedimiento es el mismo, tanto cuando está vacío como cuando dentro hay una muestra: se llena el picnómetro con agua destilada, desionizada en un Milli-Q y posteriormente desgasificada y se introduce en un baño termostático a una temperatura de 25 ° C durante 20 min; una vez seguros de que la temperatura dentro del picnómetro es homogénea, se enrasa y se pesa.

Cuando se coloca una muestra dentro del picnómetro el proceso que se sigue es el mismo. No obstante, en este caso hay que asegurarse que la membrana está completamente empapada y que el agua ha penetrado en todos los poros; para ello, primero se conecta el picnómetro con agua a una bomba de vacío para extraer las posibles burbujas de aire dentro de los pequeños orificios y después ya se introduce dentro del baño.

Conocidos los volúmenes con y sin muestra se puede calcular el volumen de agua perdido que se hace coincidir al volumen sólido de la membrana ( $V_m$ ), y a partir de ahí, usando la ecuación 2.126 se puede calcular la porosidad volúmica.

Hay que tener en cuenta algunas consideraciones para optimizar los resultados obtenidos:

- Es muy importante que todo el volumen de los poros se encuentre lleno del líquido; por ello se tuvieron las membranas en remojo en agua pura durante varias horas, además de utilizar una bomba de vacío para extraer todas las burbujas que podría haber.
- También hay que evitar la existencia de burbujas de aire en el interior del picnómetro, burbujas que normalmente se encuentran adosadas en las paredes de la membrana. Estas burbujas se pueden eliminar mediante un baño de ultrasonidos. No obstante, esto se ha usado aquí en casos muy excepcionales y durante un período de tiempo muy corto ya que los ultrasonidos pueden producir roturas en la superficie de la membrana o de la estructura interna de la misma, llevando a resultados inconsistentes.
- Por último, otro hecho que puede resultar perturbador en la medida de la porosidad, es la evaporación del agua contenida en el picnómetro, máxime cuando se utiliza una temperatura de termostatación ligeramente superior a la ambiente. Para evitar este problema se preparó un pequeño tapón de caucho ajustado al orificio superior del picnómetro que se utilizaba durante el

tiempo necesario para secar el picnómetro previamente termostatado y enrasado, y antes de su pesada.

Teniendo en cuenta todos estos factores, así como la precisión de la balanza (se usó una balanza Sartorius A 120 s que permite una pesada máxima de 120 g con una precisión de  $\pm 1,0 \cdot 10^{-7}$  kg) se elaboró el adecuado protocolo experimental, realizándose un gran número de medidas, suficientes para obtener resultados estadísticamente significativos.

## E.2 MÉTODO DE LAS DENSIDADES APARENTES

En este caso, como se puede ver en la parte de explicación de este método, sólo se necesita conocer la densidad aparente del material, para lo cual, es necesario saber la masa de la muestra y sus dimensiones. Es, asimismo necesario, conocer la densidad real del material que compone la muestra.

Este método es muy sencillo de aplicar, si bien los resultados a los que se llega no se pueden tomar en ningún caso como exactos sino meramente aproximativos.

## F. MEDIDA DE ÁNGULOS DE CONTACTO

### F.1. MATERIALES

Antes de pasar a describir el dispositivo experimental vamos a hablar de los diversos materiales “consumibles” empleados.

- El agua usada, tanto cuando se hicieron las medidas con agua pura como para preparar las disoluciones, era agua tratada en un Millipore RO, con una conductividad menor que  $1 \mu\text{S cm}^{-1}$ . El pH de las disoluciones, se controló añadiendo pequeñas cantidades de HCl y KOH concentrados.

Las dos proteínas utilizadas para preparar las disoluciones fueron seroalbúmina bovina (en adelante la designaremos por las siglas inglesas, BSA) y mioglobina (MYO).

- La **BSA** se encuentra en el suero sanguíneo de los animales. La utilizada en nuestro caso fue suministrada por Sigma Chemical Co. (Lote 106H0880). El peso molecular es  $M_w = 67000$  g/mol. Según las especificaciones del fabricante (**1**), por electroforesis proporciona una pureza mayor del 98 %. Su contenido en agua es < 3% y de nitrógeno el 15.09 %, su solubilidad es del 4 % en agua y una disolución de 1 % de proteína proporciona una acidez con pH en torno a 7.

La proteína ha sido preparada por fraccionamiento de suero bovino con etanol a varias

temperaturas (correspondiendo la BSA a la denominada Fracción V) (2) seguido de un tratamiento con carbón vegetal y posterior desionización y diálisis.

La BSA está compuesta por 582 aminoácidos en una única cadena con estructura secundaria en hélice  $\alpha$ . La estructura terciaria sustentada principalmente por puentes disulfuro está formada por nueve lazos, que a su vez se agrupan de tres en tres formando un elipsoide con los semiejes menores iguales. En la figura 3.8 se presenta un esquema de la BSA con sus dimensiones y distribución de carga a pH neutro (2). Así mismo, la tabla 3.3 recoge las principales características de esta proteína.

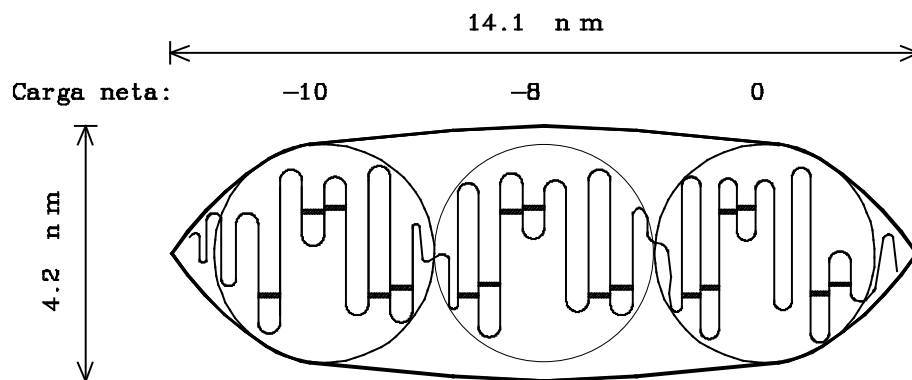


Figura 3. 8 Molécula de la proteína BSA.

- La otra proteína utilizada es la mioglobina, **MYO**, que se encuentra en los músculos de mamíferos y aves. La usada en nuestras experiencias se ha extraído de corazón de caballo, siendo también suministrada por Sigma Chemical Co. (Lote 76H7210). El peso molecular es  $M_w = 17400$  g/mol. Según las especificaciones del fabricante (1), por PhastGel proporciona una pureza mayor del 90 %. Su contenido en hierro es aprox. 0.3 % y una disolución de 1 % de proteína proporciona una acidez con pH en torno entre 6.8 y 7.3 (3).

La MYO tiene una estructura terciaria (4) (ver figura 3.9), típica de proteínas globulares, y consta de una sola cadena con varios tramos en estructura secundaria  $\alpha$ -helicoidal. Estos tramos helicoidales son rectos y entre ellos hay dobleces que repliegan la cadena dando una estructura compacta. Al igual que la hemoglobina, posee un grupo prostético *hemo* situado en un repliegue de la cadena (denominado *bolsillo hidrofóbico*), un complejo de Fe II con porfirina (ver detalle figura 3.9); el oxígeno es uno de los seis ligandos que coordinan octaédricamente al hierro, en la proteína oxigenada. Los otros cinco ligandos son: los cuatro nitrógenos del anillo de porfirina y un nitrógeno de un aminoácido de la cadena.



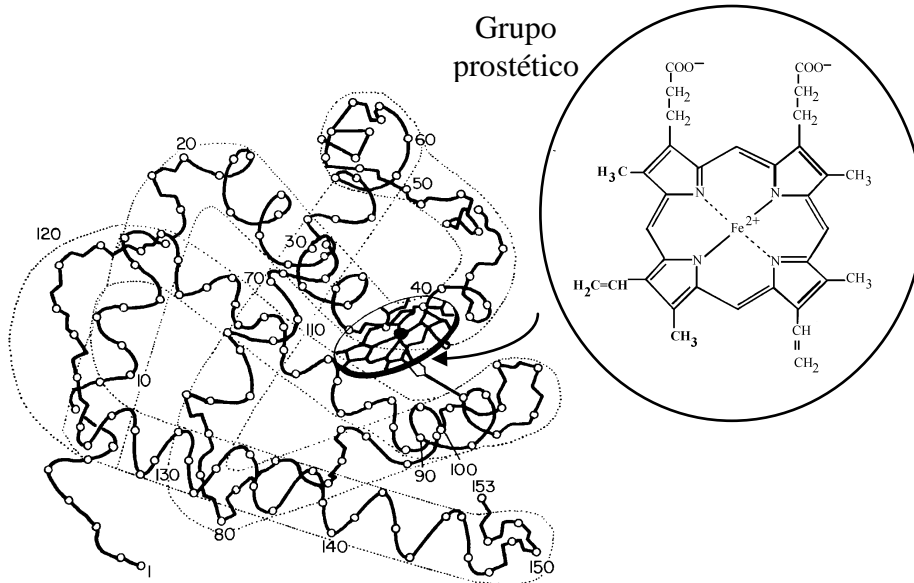


Figura 3. 9 Molécula de la proteína MYO.

En la tabla 3.3 se encuentran también las principales características de esta proteína.

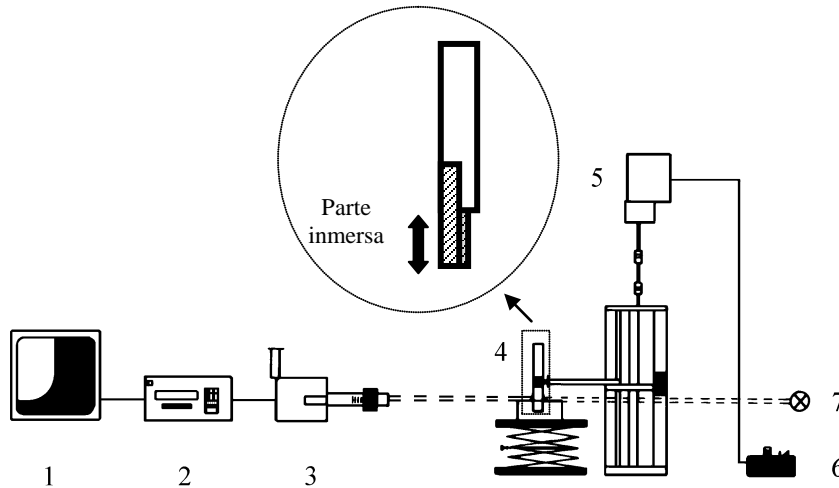
	BSA	MYO
Peso molecular (g/mol)	66700 (2)	17400
Punto isoeléctrico	4.7-4.9 (5, 6)	6.8 - 7.3 (3)
Carga neta (e)	- 22 (6)	
$D_0$ (Difusividad del soluto a disolución infinita) ( $m^2/s$ )	$3.34-5.9 \cdot 10^{-11}$ (5-7)	$11.3 \cdot 10^{-11}$ (8)
Dimensiones $\cdot 10^{10}$ (m)	41.6 $\cdot$ 41.6 $\cdot$ 140.9 (9)	
$r_g \cdot 10^9$ (m)	3.64 (10)	

Tabla 3. 3 Características de las proteínas seroalbúmina bovina (BSA) y mioglobina (MYO)

## F.2 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Los ángulos de contacto entre las fases líquida, de aire y sólida de la membrana se midieron con el dispositivo correspondiente al método de la barra vertical (*vertical rod method*), similar al usado en el método de Wilhelmy (ver figura 3.10; en este caso no se usó una balanza, y la placa se sustituyó por un cilindro de cristal (4) de 2 cm de diámetro). El cilindro se puede mover a diferentes velocidades controladas por un motor (5), tanto en dirección ascendente (ángulo de

retroceso) como descendente (ángulo de avance) dentro de la disolución en la que se quieren sumergir las membranas. En nuestro caso la velocidad fue de 1 mm/min



**Figura 3. 10** (1) Pantalla de televisión (2) Grabador de vídeo (3) Cámara de vídeo (4) Cilindro introducido en fase líquida (5) Motor unido a un tornillo elevador (6) Controlador de la velocidad del motor (7) Lámpara.

Las membranas se arrollan alrededor del cilindro cuidando que no cubran todo el perímetro del mismo, porque en ese caso se produciría un efecto de ascensión por capilaridad que falsearía la medida. Además, la parte introducida en la solución problema no debe estar pegada al cilindro (ver detalle de la figura 3.10).

Los dos ángulos, avance y retroceso se midieron directamente en una pantalla de televisión al mismo tiempo que el cilindro entraba o salía de la disolución. Las imágenes fueron recogidas por una vídeo cámara con un buen sistema óptico, conectada a una vídeo grabadora de forma que las imágenes podían ser visionadas de nuevo, de forma estática.

El protocolo de medida que se siguió fue el siguiente:

- Primero las membranas se habían lavado y empapado convenientemente en agua metiéndolas en un baño de ultrasonidos tres veces, 10 min cada vez y cambiando el agua en cada sesión.
- Las medidas de ángulo de contacto se hicieron dos veces para cada membrana; en primer lugar con agua pura y en segundo lugar con la disolución proteica de estudio. Inicialmente se medía el ángulo de retroceso y a continuación el avance, 10 min cada uno y sin pausa entre ambos; es más, se intentó que el tiempo transcurrido entre uno y otro fuera el mínimo posible. Para el caso del agua hubo en alguna ocasión en que se paró el motor y se esperaron algunos minutos entre ambos ángulos para ver la diferencia entre el ángulo estático y el dinámico. Para el caso de la disolución

proteica alguna vez se dejaron algunos minutos más funcionando el motor después de la medida de avance para ver si se llegaba a una situación de equilibrio. Sin embargo, sólo en algún caso aislado se mantenía el plató logrado ya que en general el efecto de secado de la membrana era tan fuerte que llevaba a un valor erróneo.

La disolución proteica se preparó a diferentes concentraciones y diferentes pHs; el pH fue medido por un pH-metro Portamess 752, de Ingold Inlab<sup>TM</sup>.

Todas las medidas se hicieron repetidas veces (al menos tres veces para cada concentración y pH) para poder hacer después un cálculo estadístico adecuado.

## G. TRANSFORMACIÓN DE FOURIER EN ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Los espectros que se hicieron de las membranas G50, G20 y G5, así como de las GR51, GR61 y GR81 se realizaron con un espectroscopio Perkin-Elmer 2000 (ver figura 3.11), que está provisto de un láser de He-Ne como fuente de radiación (es una radiación infrarroja no polarizada), un detector de sulfato de triglicina (TGS) y un divisor de haz de bromuro de potasio (optKBr). La figura 3.12 muestra un esquema de la disposición interna de los distintos elementos.



**Figura 3. 11** Fotografía del espectrómetro de FTIR.

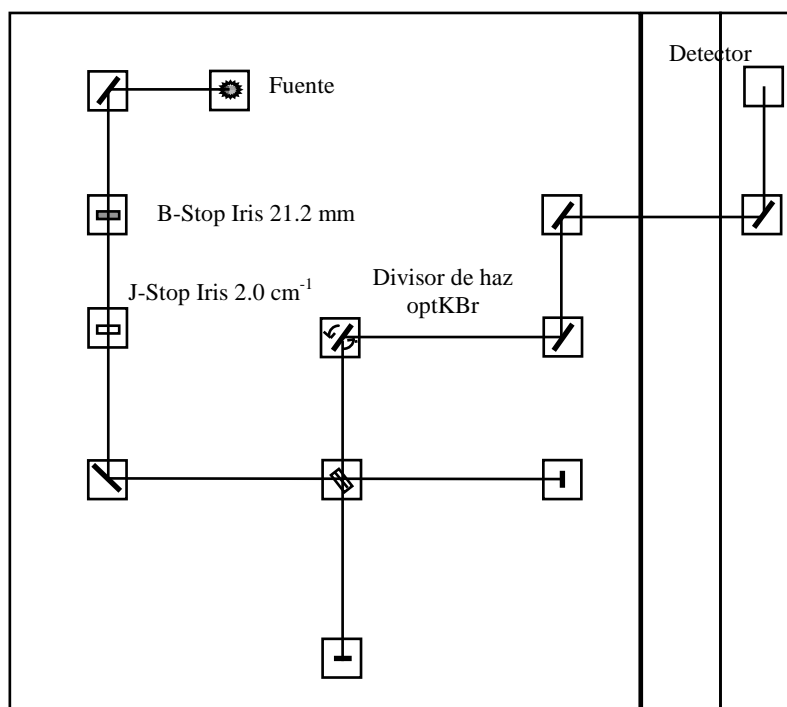


Figura 3. 12 Esquema interno del espectrómetro

Las características de medida fueron:

- La resolución del aparato se ajustó a  $2 \text{ cm}^{-1}$ ,
- La velocidad de diferencia de camino óptico a  $0.2 \text{ cm s}^{-1}$  y
- El intervalo de toma de datos a 1 segundo

Para la reflexión interna se utilizó un cristal KRS-5 de bromuro-ioduro de talio, que tenía un ángulo de incidencia fijo de  $45^\circ$  de forma que permite realizar 17 reflexiones. Cada espectro se obtenía después de 100 barridos.

El software del aparato también incluye un programa de búsqueda de picos, *Search*, el cual sugiere posibles unidades estructurales para los distintos picos del espectro. Gracias a la gran sensibilidad del aparato, se pueden detectar hasta los más pequeños cambios en la preparación de la muestra, de ahí que haya ocasiones en que el programa sugiera algunas conformaciones un tanto extrañas; por ello ha de cuidarse al máximo la manipulación de la muestra a la hora de prepararla para realizar el espectro. Además, cualquier conocimiento previo de carácter químico o físico del material es de gran utilidad en el posterior análisis del espectro.

Estos espectros se hicieron de acuerdo con el método de la reflexión totalmente atenuada (ATR, Attenuated Total Reflection), cuyas características más reseñables ya se han comentado

previamente.

Las muestras antes de analizarlas, se lavaron en agua destilada y desionizada 3 veces durante 10 min cada vez, y después se dejaron secar durante 12 horas a temperatura ambiente.

## H. POTENCIAL DE FLUJO

Las medidas de flujo y del potencial de flujo se realizaron simultáneamente en una celda de ultrafiltración para láminas planas, hecha de policarbonato de área  $21.6 \text{ cm}^2$  y equipada con un par de electrodos de Ag/AgCl, que permitían medir el potencial de flujo a través de los poros (ver figura 3.13). Para la presión y la temperatura se utilizaron sensores adecuados, midiéndose la temperatura en cuatro puntos diferentes a lo largo del circuito del fluido. La disolución de KCl 0.001 M, se introdujo en un recipiente termostatado y se hizo circular a través de una bomba magnética; al mismo tiempo también se midieron la conductividad y el pH. Por último, el permeado se pesaba con la balanza Mettler PM600. Todas las medidas estaban programadas para realizarse a intervalos de tiempo constantes (4 min) siendo recogidas por un ordenador tras convertirlas adecuadamente a código binario; las condiciones de medida fueron de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $0.5 \text{ m/s}$  como velocidad de flujo.

Los electrodos se prepararon por deposición anódica en plata a partir de una disolución 0.1 M de ácido clorhídrico, a una densidad de corriente constante de  $0.2 \text{ mA/cm}^2$

## I. TRATAMIENTO DE DATOS

Aunque este capítulo versa sobre los dispositivos experimentales, vamos a acabar con un último apartado dedicado a describir aquellos soportes informáticos que hemos usado a la hora de trabajar con los datos.

### I.1 ANÁLISIS DE IMAGEN

El análisis de imagen se realizó con el software Jandel® ScanPro, versión 3.00.0030, siguiendo los pasos descritos en el capítulo 2 para llevar la microfotografía inicial a un conjunto de píxeles con sólo dos colores: blanco y negro.

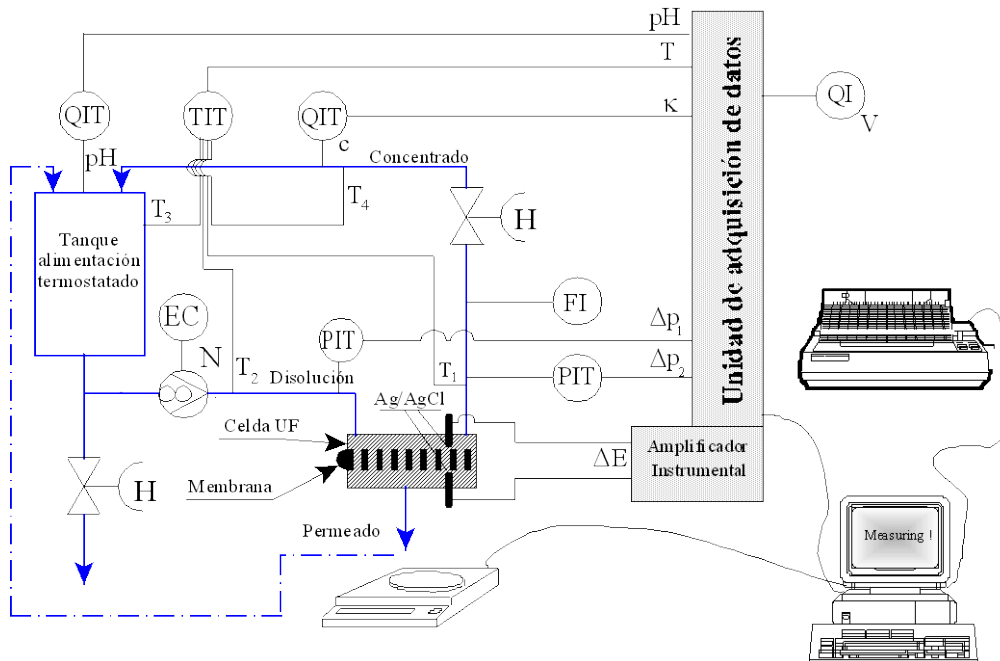


Figura 3. 13 Esquema del dispositivo de medida de potencial de flujo.

## I.2 AJUSTE Y TRATAMIENTO DE DATOS

Con este título nos referimos a: suavizados de curvas con ruido, establecimiento de una línea base y ajuste de datos a una distribución estadística. Todo ello se ha realizado con el software PeakFit™ (v4) suministrado por Jandel Scientific Software.

### a) Suavizado de curvas con ruido

El suavizado se hizo usando Transformada de Fourier. Los pasos que se realizan son:

- Elimina cualquier tendencia lineal que pudiera aparecer como una componente con baja frecuencia en dicha transformada.

Desarrollo de:

- Una transformada de Fourier, asumiendo que los datos están linealmente espaciados.
- Ceros como las componentes de más altas frecuencias.
- La Transformada de Fourier inversa.
- Restablecer la tendencia lineal.

**b) Línea base**

En algunos casos, como p.e. en la distribución de tamaños de poro obtenida a partir de los datos de adsorción-desorción de gas, es necesario extraer la línea base. Para ello se han ajustado los puntos que representaría dicha línea base de acuerdo con el modelo de *la segunda derivada cero*. El principio general de este modelo es que los puntos de la línea base existen donde la segunda derivada de los datos es constante y cero. Para el algoritmo de esta segunda derivada se ha elegido la línea base no paramétrica.

**c) Ajuste de datos a una distribución estadística**

El método empleado para hallar picos en nuestras curvas es el *método de los residuos*. El ajuste de cada pico se hace sobre la base del algoritmo no lineal de Levenburg-Marquardt. Dicho algoritmo, ajustará la anchura de los picos de forma que el área total de éstos sea igual al área de los datos iniciales.

Un residuo simplemente es la diferencia en el eje de ordenadas entre el valor en un dato real y la suma de los picos componentes evaluados en un valor real de X. De acuerdo con esto, cuando un pico oculto se ha detectado, éste produce un residuo negativo ahí donde se encuentra, mientras que, el residuo es positivo si existe un pico oculto y no se ha detectado. El tipo de pico a ajustar se puede elegir; en nuestro caso se han utilizado picos de tipo gaussiano (ver ecuación 3.1) o log-normal (ver ecuación 3.2).

$$f(d_p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \max(y) \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\log(d_p / \mu)}{\log \sigma} \right)^2 \right] \quad \text{Ec. 3. 2}$$

## REFERENCIAS

1. Catálogo de Sigma-Aldrich Química S.A., Sigma Chemical Co., Madrid, España (1997).
2. Peters, T., "Serum Albumin" en "Advances in Protein Chemistry", 37 (1985) 161.
3. Malamud, D., Drysdale, J.W., "Isoelectric Point of Proteins: A table", *Analytical Biochemistry*, 86 (1978) 620.
4. Horta, A., "Macromoléculas", UNED, Madrid, España (1991).
5. Scatchard, G., Coleman J.S., Shen A.L., "Physical chemistry of protein solutions. VII. The binding of some small anions to serum albumin", *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 12.
6. Tanford, C., Swanson, S.A., Shore, W.S., "Hydrogen Ion Equilibria of Bovine Serum Albumin", *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 6414.
7. Kirkwood, J.G. "Proteins", Scatchard, G. (Ed.), Gordon and Breach Science Publishers, Nueva York, EEUU (1967).
8. Walters, R.R., Graham, J.F., Moore, R.M., Anderson D.J. "Protein Diffusion Coefficient Measurements by Laminar Flow Analysis: Method and Applications", *Analytical Biochemistry* 140 (1984) 190.
9. Prádanos, P., "Estudio y caracterización de membranas de ultrafiltración. Su aplicación a procesos de interés enológico", Tesis doctoral, Univ. de Valladolid, Valladolid, España (1994).
10. Nakatsuka, S., Michaels, A., "Transport and separation of proteins by ultrafiltration through sorptive and non-sorptive membranes", *J. Memb. Sci.*, 69 (1992) 189.



## *Capítulo 4: MEMBRANAS DE MICROFILTRACIÓN*

### A. Membranas Anopore<sup>TM</sup>

- A1. Descripción de las membranas
- A2. Caracterización estructural
- A3. Porosidades
- A4. Distribución de tamaño de poro

### B. Membranas Cyclopore<sup>TM</sup>

- B1. Descripción de las membranas
- B2. Caracterización estructural (AFM)
- B3. Porosidades
- B4. Distribución de tamaño de poro

### C. Membranas Gelman<sup>TM</sup>

- C1. Descripción de las membranas
- C2. Caracterización estructural (AFM)
- C3. Porosidades
- C4. Distribución de tamaño de poro

### Referencias

## Capítulo 4: MEMBRANAS DE MICROFILTRACIÓN

Como versa en el título de este trabajo, nuestro objetivo es caracterizar distintos tipos de membranas con un gran número de técnicas y métodos de forma que, se pueda tener un conocimiento de ellas lo más amplio posible. Con este fin, comenzamos con este capítulo la descripción de las distintas membranas y los resultados obtenidos con los distintos métodos de caracterización que se han empleado para cada una de las membranas de microfiltración estudiadas, así como una discusión y comparación de los resultados obtenidos.

De igual manera que se ha intentado cubrir un amplio rango de técnicas de caracterización, también se ha pretendido escoger una gama de membranas lo más amplia posible, ya que, como se ha comentado anteriormente, existe una gran variedad de materiales y métodos de producción, que se traduce en una gran cantidad de tipos de filtros. Con el fin de que este trabajo sea representativo del estudio y caracterización de las membranas de microfiltración, se han seleccionado tres tipos de membranas con características muy diferentes: membranas inorgánicas de poros cilíndricos paralelos, alta porosidad y distribución estrecha, membranas orgánicas (poliméricas) de poros cilíndricos paralelos, baja porosidad y distribución estrecha y membranas poliméricas de geometría poco definida y distribución ancha. Quedaría en el aire el estudio de membranas inorgánicas de geometría poco definida; no obstante, las características de estas membranas son muy similares a los soportes de las membranas de ultrafiltración que se estudiarán en el capítulo siguiente. El orden que vamos a seguir aquí será: en primer lugar nos referiremos a las membranas inorgánicas Anopore<sup>TM</sup> y a continuación a las orgánicas Cyclopore<sup>TM</sup>. Por último, también vamos a estudiar otros dos tipos de membranas de microfiltración cuyo nombre comercial es GH Polypro<sup>TM</sup> y HT Tuffryn<sup>TM</sup>, y que han sido suministradas por GelmanSciences.

## A. MEMBRANAS ANOPORE™

### A1. DESCRIPCIÓN DE LAS MEMBRANAS

Las membranas Anopore™ son membranas de alúmina, y por tanto inorgánicas, de las cuales en este trabajo se han utilizado tres tipos que denominaremos por A002, A01 y A02. Estas membranas han sido fabricadas por Anotec™ Separations Limited. En la tabla 4.1 aparecen recogidas las características estructurales y de funcionalidad dadas por el fabricante. Hay que mencionar que la membrana A002, que por su tamaño corresponde a una membrana de ultrafiltración, será estudiada en este capítulo por su analogía con las A01 y A02.

	A002	A01	A02
<b>Tipo de membrana</b>	Inorgánica		
<b>Presentación de la membrana</b>	Discos de 46 mm con un anillo alrededor de polipropileno	Discos de 21 mm con un anillo alrededor de polipropileno	Discos de 46 y 21 mm con un anillo alrededor de polipropileno
<b>Estructura porosa</b>	Capilar asimétrica	Capilar simétrica	Capilar simétrica
<b>Diámetro de poro (µm)</b>	0.02	0.1	0.2
<b>Porosidad superficial (%)</b>	25-30	40	50
<b>Densidad de poros superficial (m<sup>2</sup>)</b>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>10</sup>	10 <sup>8</sup>
<b>Espesor</b>	60 µm		
<b>Densidad superficial (g/cm<sup>2</sup>)</b>	1.955-2.24		1.1-1.678
<b>Carga superficial /Potencial zeta (mV)</b>	pH=7 -70		
<b>Rango de pH aconsej.</b>	3 - 9.5		
<b>Índice de refracción</b>	1.60 ± 0.01		
<b>Flujo de aire (a 25 °C y 10 psia) (L/min·cm<sup>2</sup>)</b>	0.3		1
<b>Flujo de agua (25 °C y 10 psia) (mL/min·cm<sup>2</sup>)</b>	4.9	8.0	10.2
<b>Presión máxima con agua (psia)</b>	90		80

**Tabla 4. 1** Datos nominales de las membranas Anopore™

Además de esto, la mayoría de los fabricantes de membranas suministran una guía de compatibilidad de sus productos con ácidos, bases y disolventes más frecuentes. En el caso de las membranas Anopore™, esta guía está basada en pruebas de exposición estática de la membrana durante 48 horas a 25 °C y 1 atm de presión a través de la membrana. Estos datos, así como el código utilizado en la división en tres categorías aparecen en la tabla 4.2.

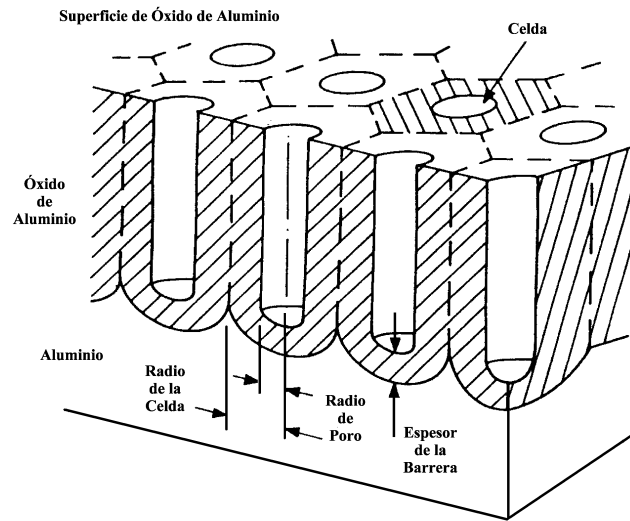
4.- MEMBRANAS DE MICROFILTRACIÓN

ÁCIDOS					
Ácido acético glacial	R	Ácido bórico	R	Ácido nítrico	R
Ácido acético, 5%	R	Ácido perclórico (conc.)	N	Ácido sulfúrico (conc.)	N
BASES					
Hidróxido amónico (6N)	N	Hidróxido sódico	N		
DISOLVENTES					
Aceite de silicona	R	Ciclohexano	R	Hipo (foto)	R
Aceite mineral	R	Ciclohexanona	R	Keroseno	R
Acetato de amilo	L	Clorobenceno	R	Metil etil cetona	R
Acetato de etilo	R	Cloroformo	R	MIBK	R
Acetato de isopropilo	R	Cloruro de metilo	R	Nitrobenceno	L
Acetona	R	Dimetilformamida	L	Pentano	R
Acetonitrilo	R	Dimetilsulfoxido	L	Percloroetileno	R
Alcohol amílico	R	Dioxano	R	Piridina	R
Alcohol bencílico	R	Éter de petróleo	R	Polietilenglicol	L
Alcohol butílico	R	Éter etílico	R	Salmuera	R
Alcohol etílico	R	Etilenglicol	R	Tetrahidrofurano	R
Alcohol isobutílico	R	Fenol	L	Tricloroetano	R
Alcohol isopropílico	R	Formaldehído	L	Tricloroetileno	R
Alcohol metílico	R	Formato de metilo	R	Trietilamina	R
Benceno	R	Freón	R	Tolueno	R
Butiraldehído	R	Glicerina	R	Xileno	R
Celosolva (acetato)	R	Heptano	R		
Celosolva (etilo)	R	Hexano	R		
Categorías:	<b>R:</b> Uso recomendado <b>N:</b> Uso no recomendado <b>L:</b> En el límite de aplicación. Se recomienda hacer un test antes de su uso.				

Tabla 4. 2 Guía de compatibilidades dada por el fabricante para las membranas Anotec™

Estas membranas están formadas por óxido de aluminio ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), obtenido a partir de la oxidación anódica de una placa de aluminio. De esta forma, se obtienen películas porosas con tamaños de poro muy definidos y una alta porosidad. No obstante, el mayor problema está en que en el proceso de formación de la película porosa, ésta aparece unida al ánodo por una capa de óxido no porosa, que denominamos *barrera*. Sin embargo, si el proceso electrolítico es el adecuado, se puede provocar el desprendimiento de la capa de óxido del ánodo y transformar la barrera de óxido en porosa.

De acuerdo con esto, cuando el aluminio es anodizado en ciertos electrolitos ácidos, se forma una capa de óxido porosa, la cual presenta celdas hexagonales regulares, conteniendo cada una de ellas un poro cilíndrico en su interior (ver figura 4.1)

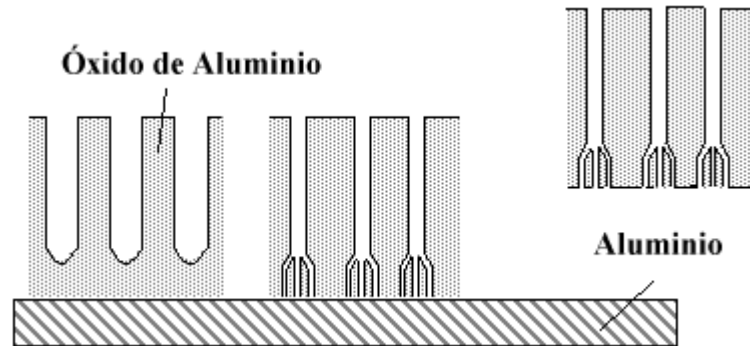


**Figura 4. 1** Esquema de la formación de las celdas de óxido sobre el ánodo de aluminio.

El espesor de la barrera, el de la celda y el tamaño del poro está controlado por el voltaje aplicado en el proceso; para un voltaje determinado, existe un equilibrio entre la oxidación del aluminio en la interfase metal-óxido y la disolución química en la base de los poros causada por el campo eléctrico. Por otra parte, el espesor de esta capa está controlado por la densidad de corriente y el tiempo de anodizado. Según esto, en la selección del electrolito apropiado, se pueden obtener diámetros de poro entre  $0.01 \mu\text{m}$  y  $0.25 \mu\text{m}$ , densidades de  $10^{12}$  y  $10^{15}$  poros/ $\text{m}^2$  y espesores menores de  $100 \mu\text{m}$  (1).

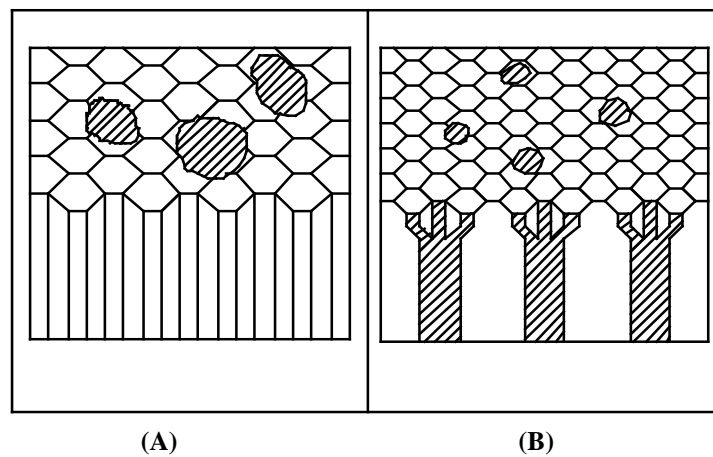
No obstante, como se ha mencionado, es necesario desprender la película del aluminio y eliminar la barrera de óxido que cierra los poros. Esto se consigue por medio de un pequeño decaimiento controlado del voltaje después de la formación de la capa porosa (2), la cual produce la disminución de la barrera no porosa. La razón de esto es que, al disminuir el voltaje, la corriente a través de la interfase metal-óxido es prácticamente cero, pero a causa de la disolución del óxido, continúa formándose una matriz porosa muy fina en la barrera. La separación se consigue disminuyendo el voltaje en pequeños intervalos de tiempo y manteniendo el campo alto y uniforme. De esta forma se consigue una membrana asimétrica con tamaño de poro muy regular en la capa fina y una capa porosa como la A002 (ver la figura 4.2).

Para la formación de la membrana A002, el sustrato metálico es aluminio del 99.95 % de pureza y el anodizado se realiza en una disolución de ácido fosfórico  $0.4 \text{ M}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  con un voltaje de  $160 \text{ V}$ . Para la formación de los poros finos, el voltaje se disminuye hasta  $0.1 \text{ V}$  en intervalos de  $0.3 \text{ V}$  (2). De esta forma, la membrana asimétrica obtenida posee, una capa fina con poros de  $0.02 \mu\text{m}$  de diámetro y un espesor de  $0.5 \mu\text{m}$ , y una capa porosa con diámetros de poro de  $0,15 \mu\text{m}$  y espesor de  $55 \mu\text{m}$  (3).



**Figura 4. 2** Tres etapas en la formación de una membrana A002.

La membrana A02 simétrica se obtiene por medio de la disolución posterior de la capa fina de la membrana A002, consiguiéndose un diámetro de poro de  $0.2\ \mu\text{m}$  y un espesor de  $45\ \mu\text{m}$  (4) (ver el esquema de la figura 4.3).



**Figura 4. 3** Esquema de la estructura de las membranas A02 (A) y A002 (B).

La membrana A01 se obtiene de forma similar, modificando ligeramente los pasos de reducción del voltaje.

Estas membranas han sido ampliamente estudiadas por diversos autores en cuyas publicaciones se puede encontrar información sobre su obtención y caracterización, por diversos métodos así como otras propiedades relacionadas con su utilidad en procesos de micro y ultrafiltración (1, 2, 5-11).

## A2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Comenzaremos con el estudio estructural de las membranas a partir de las imágenes obtenidas por dos técnicas microscópicas: microscopía electrónica y microscopía de fuerza atómica. Hay que indicar previamente, que estas técnicas de caracterización no están condicionadas por las características de funcionalidad de las membranas. El inconveniente, sin embargo, de la microscopía electrónica está en que, para materiales poliméricos es recomendable depositar sobre la superficie un recubrimiento conductor, lo que puede hacer que el tamaño de poro no coincida exactamente con el real.

**a) Microscopía electrónica (SEM y FESEM)**

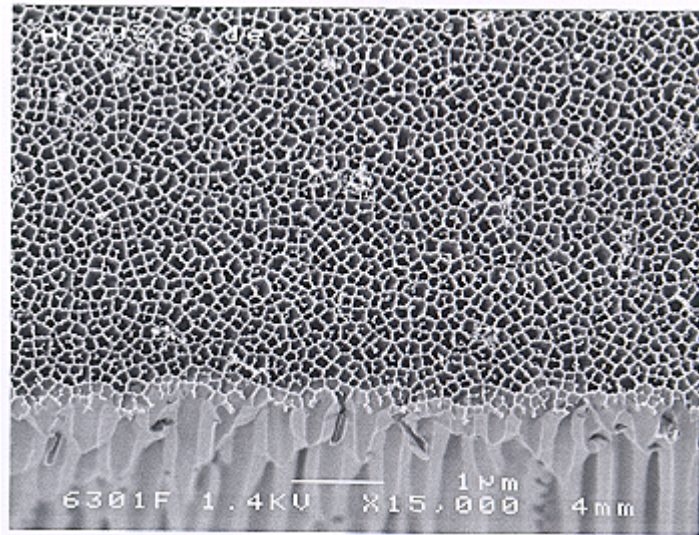
Con estas dos técnicas de caracterización es posible la obtención no sólo de imágenes de la superficie sino también de cortes transversales de las membranas. Las técnicas que se han empleado aquí son SEM para las tres membranas y FESEM únicamente para la que hemos denominado A01. Después, directamente de estas imágenes, se han obtenido distintos parámetros estructurales de las membranas, mediante un análisis de imagen apropiado y sin necesidad de hacer ninguna suposición sobre la geometría de los poros.

Primeramente, en las figuras 4.4.A y B se muestran las imágenes FESEM de las dos caras de la membrana A01 (capa fina y capa porosa, respectivamente) donde se puede ver claramente la diferencia de tamaños de los poros. Estas imágenes, además, nos muestran cortes transversales de ambas caras de espesores aproximados recogidos en las imágenes de 1,3  $\mu\text{m}$  en la capa activa y 2,6  $\mu\text{m}$  para el soporte. Ello nos permite ver la estructura interna de la membrana, comprobando la conexión que existe entre los poros al penetrar en la membrana. No obstante vemos como para la parte activa los poros son rectos, mientras que en la parte que conecta con el soporte se ven más tortuosos.

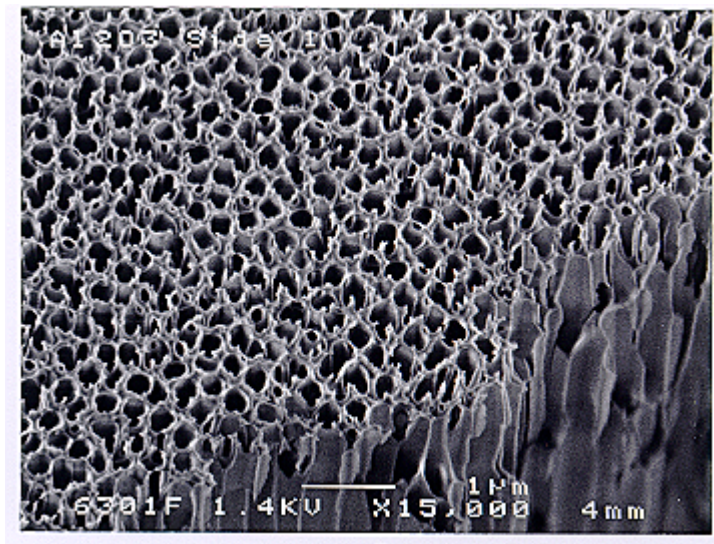
Por otro lado, en las imágenes de SEM de la capa porosa de las 3 membranas (ver figuras 4.5 A-C) se aprecia la diferencia de tamaños entre la A002<sup>1</sup> (figura 4.5A) por un lado y las A01 y A02 (figuras 4.5 B-C, respectivamente) por otro. Sin embargo hay una mayor diferencia en la capa activa de estas dos últimas, como se distingue tanto en la imagen de SEM como en la de AFM que se muestran en las figuras 4.6 y 4.7.

---

<sup>1</sup> Hay que reseñar que, aunque sí se han intentado hacer microfotografías SEM de la capa activa de la A002, sin embargo esta técnica no tiene la resolución suficiente.



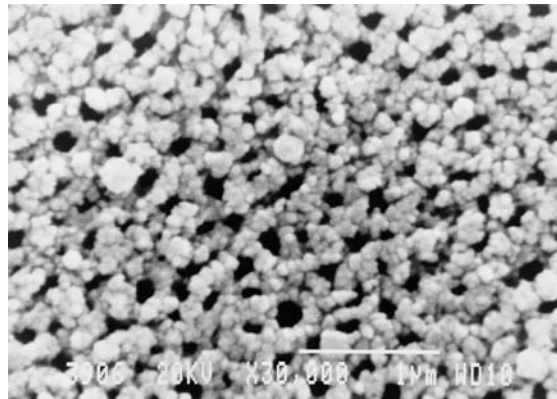
(A)



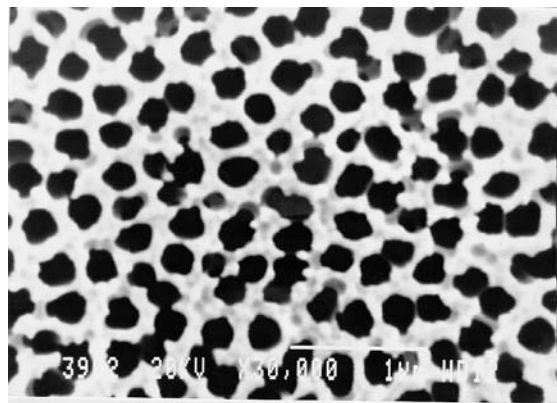
(B)

**Figura 4. 4** Imágenes de FSEM de ambas caras de la membranas A01, activa (A) y soporte (B).

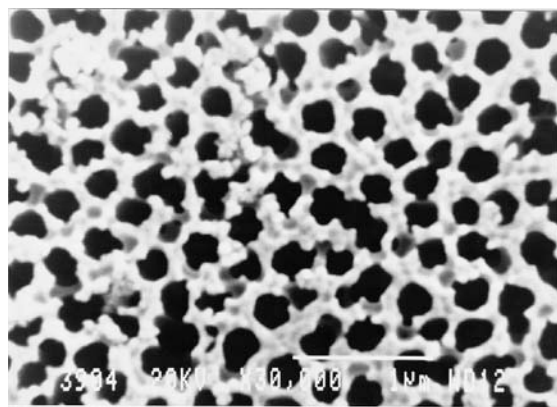




(A)

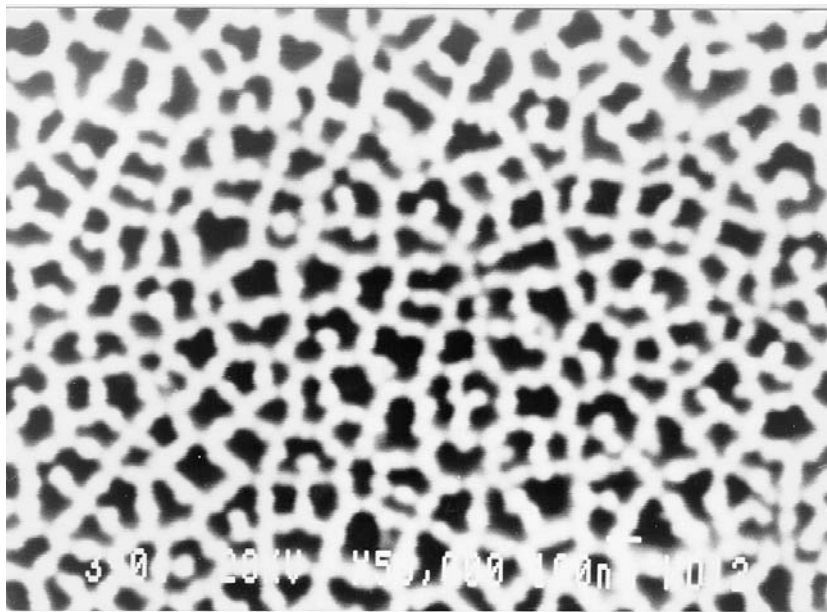


(B)

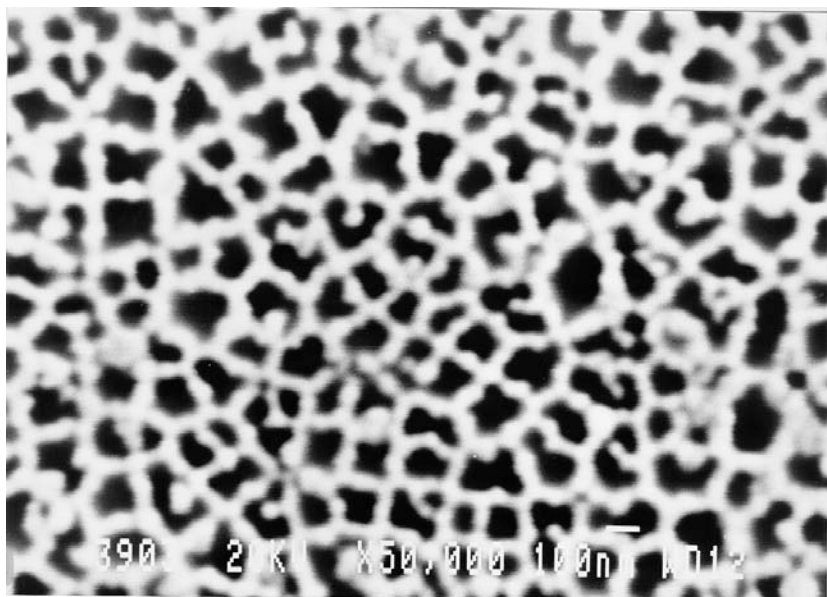


(C)

**Figura 4. 5** Imágenes de SEM del soporte de las membranas Anopore™: A002 (A), A01 (B) y A02 (C).

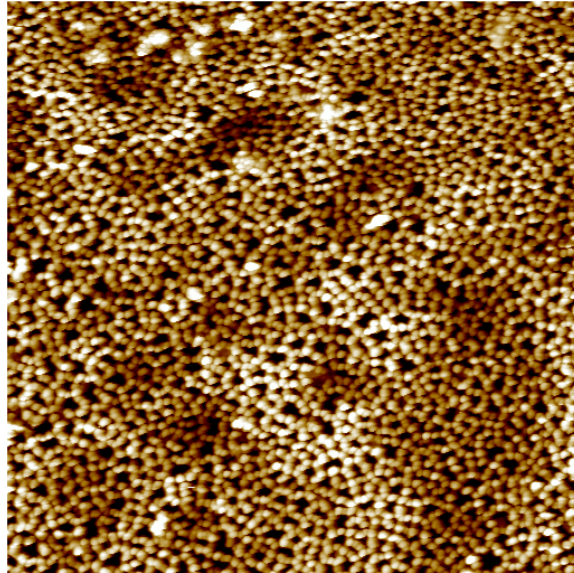


(A)

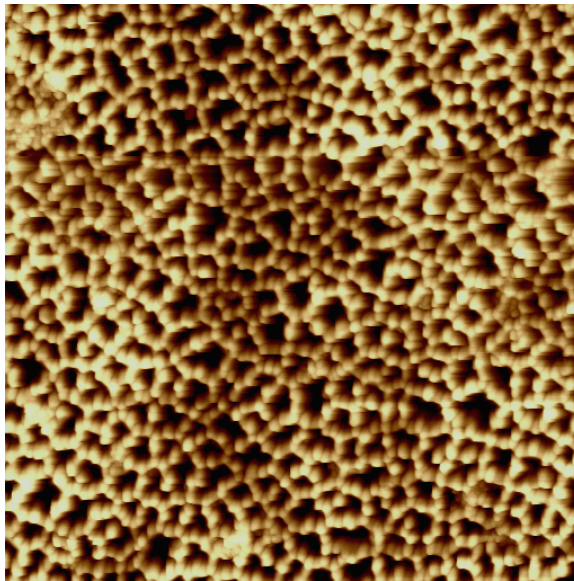


(B)

**Figura 4. 6** Imágenes de SEM de la cara activa de las membranas A01 (A) y A02 (B).



(A)



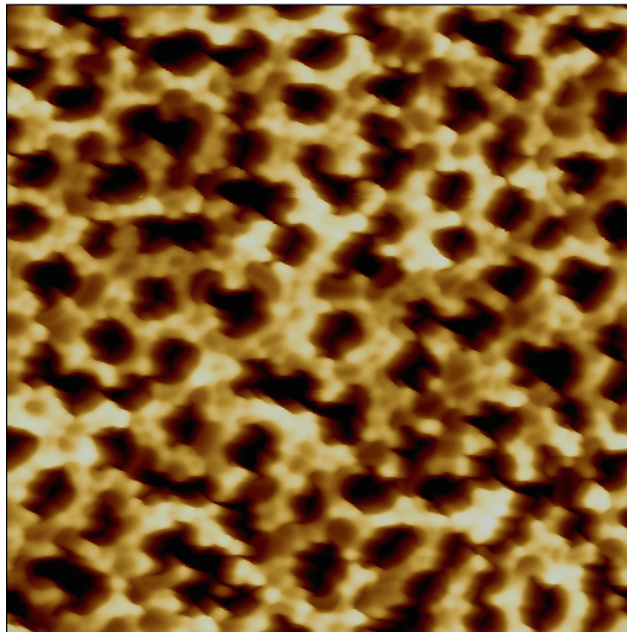
(B)

**Figura 4. 7** Imágenes de AFM de la cara activa de las membranas A01 (A) y A02 (B) (área barrida:  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ).

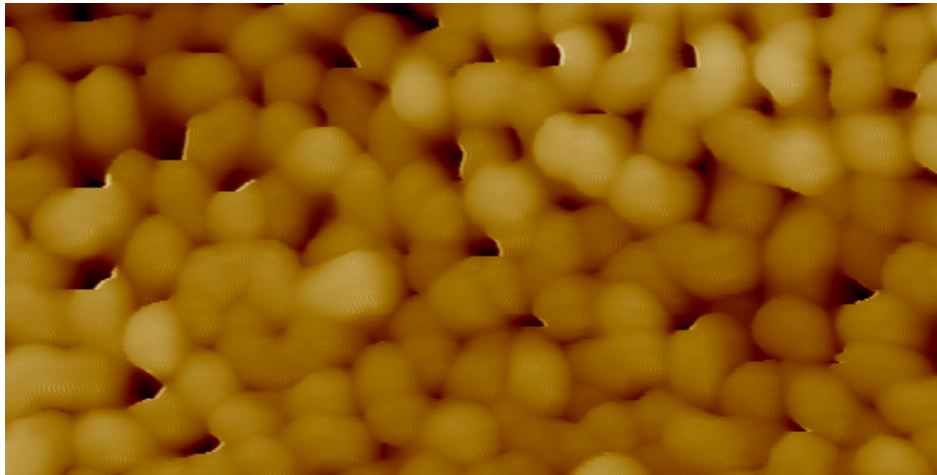
**b) Microscopía de fuerza atómica (AFM)**

La misma estructura que observábamos en las microfotografías electrónicas se puede apreciar también en las obtenidas utilizando la microscopía de fuerza atómica (figura 4.7 - ya comentada-, así como en las 4.8 y 4.9 de ambas caras de la A02 y A002). En cualquiera de las imágenes se puede ver la variación de tamaño de los poros simples para las distintas membranas, así como la presencia también de poros múltiples.

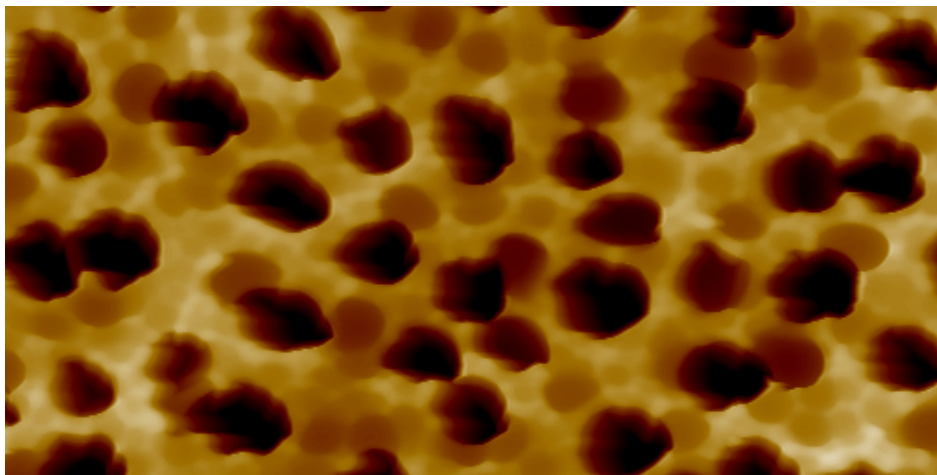
Es de destacar en las figuras 4.7B y 4.8 la diferencia que existe entre las dos caras de la membrana A02, cuando el fabricante define tanto a la A01 como la A02 como simétricas, mientras que la A002 es asimétrica (12).



**Figura 4. 8** Imagen de AFM del soporte de la membrana A02 (área barrida: 3  $\mu\text{m}$   $\times$  3  $\mu\text{m}$ ).



(A)

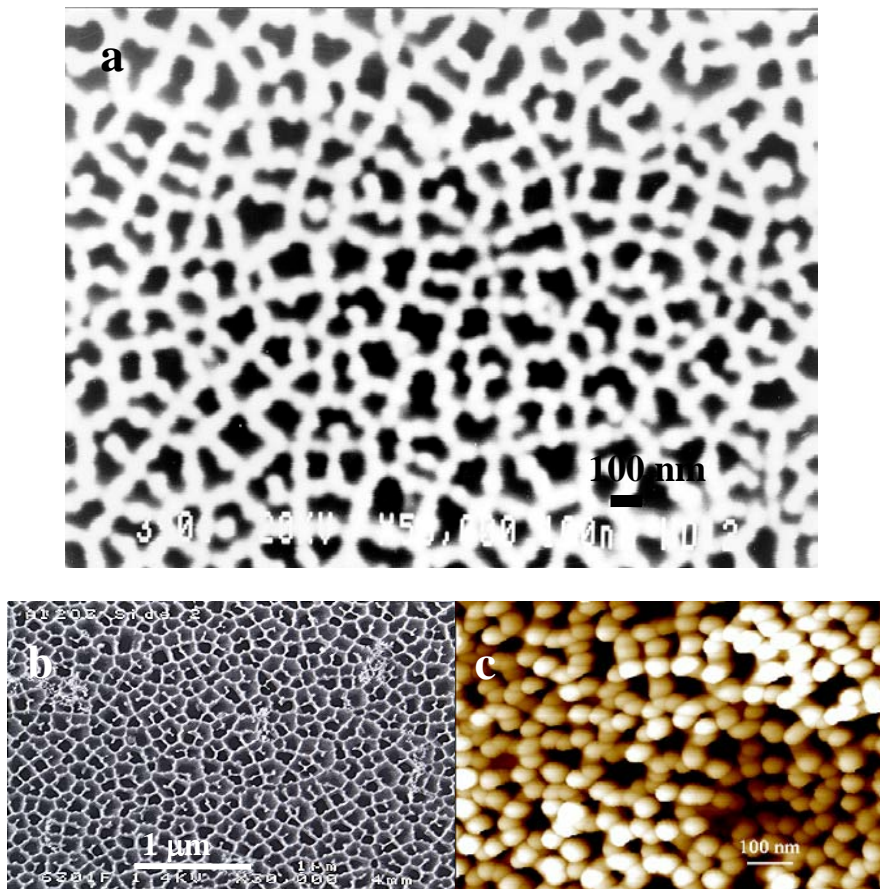


(B)

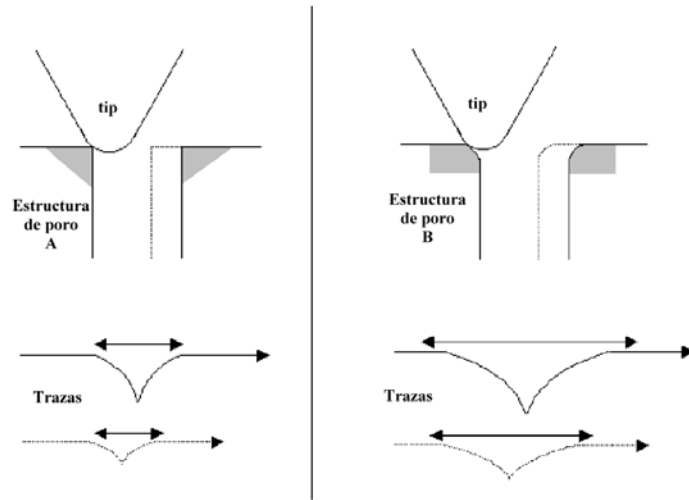
**Figura 4. 9** Imágenes de AFM de la membrana A002, tanto de la cara activa (a) como del soporte (b)

En la figura 4.10 mostramos, como ejemplo de las tres técnicas, el caso de la cara activa de la membrana A01. La resolución entre unas imágenes y otras es patente así como otras diferencias que se aprecian; todas ellas vienen dadas por las características del proceso de medida. Así, en las imágenes de AFM se tiende a sobreestimar el tamaño de poro debido a la convolución de la forma del poro con la forma del tip (**13**). Esa relación se puede ver en la figura 4. 11 para dos casos de poros más simples. Lo que representa la traza descrita es una convolución entre ambos. Por otra parte, las imágenes de SEM sobreestiman también el

diámetro de poro debido al recubrimiento que se le coloca en la superficie de la membrana. Según Kim et al. (14) el tamaño de poro real se haya sobreestimado en, al menos, 1 nm debido a ese recubrimiento. En este caso, muchas veces lo que ocurre es que, algún poro que se distingue como único y de gran tamaño, en realidad está compuesto por 3 o 4 poros pequeños. No ocurre así en las imágenes de AFM, donde el tip, a pesar de esa dificultad que acabamos de comentar, sí llega a discernir las paredes que separan esos pequeños poros.



**Figura 4. 10** Imágenes de SEM (a), FESEM (b) y AFM (c) de la cara activa de la membrana A01.



**Figura 4. 11** Interacción entre el tip y la estructura del poro; las imágenes de AFM de los poros de membranas se tiene que interpretar como una convolución entre las formas del tip y del poro.

Estas imágenes que hemos comentado en este apartado han sido analizadas para obtener diferentes parámetros estructurales de las superficies, como la densidad superficial de poros ( $N_p$ ), la porosidad ( $\Theta$ ) y distribuciones estadísticas del área de poro ( $A_p$ ) o el diámetro de poro equivalente o diámetro de Feret ( $d_p$ ), parámetros que iremos analizando en los siguientes apartados.

Además, mediante la técnica de AFM, también es posible hacer el estudio de la rugosidad de la membrana. La tabla 4.3 recoge la rugosidad media ( $R_a$ ) medida en imágenes de ( $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ) de área barrida.

	$R_a$ (nm)
<b>A002</b>	-----
<b>A01</b>	(A) $21 \pm 3$ (S) $97 \pm 4$
<b>A02</b>	(A) $50.244 \pm 0.012$ (S) $88.5670 \pm 0.0014$

**Tabla 4. 3** Rugosidad media, a partir de las imágenes de AFM ( $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ) de las membranas Anopore<sup>TM</sup>.

### A3. POROSIDADES

En este capítulo, se presentan los resultados de porosidades de estas membranas, las cuales han sido estudiadas por varios métodos (15): densidades aparentes, picnometría de agua, penetración de gases, porosimetría de mercurio, todos ellos métodos directos, y análisis de imagen como método indirecto. En este caso ha sido posible estudiar la porosidad a partir de este último método ya que la estructura de la membrana es bastante regular, pudiéndose ajustar al modelo de poros cilíndricos. En la tabla 4.4 aparecen recogidos los resultados medios obtenidos para una cantidad de muestras suficientes.

	A002	A01	A02
<b>Nominal</b>	25-30	40	50
<b>Densidades aparentes</b>	46.69	62.73	61.22
<b>Mét. picnométrico</b>	33 ± 5	52 ± 4	51 ± 5
<b>Porometría de Hg</b>	20 ± 6	31 ± 3	31 ± 3
<b>Penetración de gases</b>	29.3 ± 0.5	53.1 ± 0.6	55.8 ± 0.4
<b>SEM-CIA</b>	-( <sup>2</sup> )- (S) 15.7 ± 1.8	(A) 29.0 ± 1.9 (S) 30.5 ± 1.6	(A) 35.9 ± 1.7 (S) 43.0 ± 1.7

**Tabla 4. 4** Porosidades medias (en tanto por ciento) obtenidas a partir de distintos métodos, incluyendo también los valores nominales, para las membranas A002, A01 y A02.

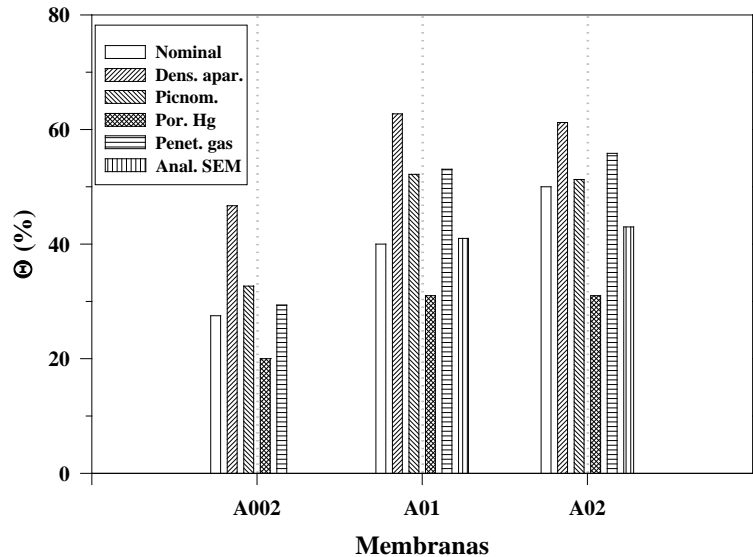
(Los errores -errores accidentales- corresponden a la desviación entre las distintas medidas realizadas para un mismo tipo de membrana).

De forma comparativa se muestran estos resultados en la figura 4.12, donde podemos ver pequeñas diferencias marcadas principalmente por las limitaciones de cada método. Así, por ejemplo, la porosimetría de mercurio presenta el problema de que el mercurio en ocasiones no puede vencer la tensión superficial para penetrar en el interior de poros muy estrechos, así, para estos poros pequeños la dificultad viene dada más por el propio material que no siempre es capaz de soportar tan altas presiones. Estos problemas, sin embargo, no aparecen en el método de penetración de gases, ya que el gas puede penetrar en todos aquellos intersticios o pequeños huecos intermoleculares que sean mayores que el tamaño de la molécula de helio, sin dañar, por otro lado, la estructura de la membrana.

Se puede ver como el método de las densidades aparentes da siempre porosidades más altas que el resto de los procedimientos. Esto puede ser debido al error inducido por varias causas como pueden ser la presencia de contaminantes, la hidratación, etc., y principalmente la presencia de materiales no puros cuyas densidades ( $\rho_m$ ) no son conocidas. No obstante, el error debido a la presencia de contaminantes o a la hidratación de las muestras, lo podemos despreciar ya que para la determinación de la densidad, las muestras se sometieron a alto vacío ( $\sim 10^{-6}$  torr) durante varias horas.

<sup>2</sup> Como ya se comentó en su momento, de la A002 activa no es posible obtener dicho análisis.





**Figura 4. 12** Gráfica comparativa de los resultados de porosidad por los distintos métodos para las membranas Anopore™.

También se observa que la picnometría da valores más altos que la porosimetría de mercurio, probablemente debido a la alta hidratación de la  $\gamma$ -alúmina. Sin embargo los valores obtenidos por penetración de gases y por picnometría son similares, y por tanto mayores que los de mercurio; de hecho, las moléculas de helio deberían penetrar en los intersticios estrechos de la matriz de la  $\gamma$ -alúmina de igual forma que lo hace el agua debido a la hidratación.

Por otro lado, para las dos membranas en las que se ha podido hacer análisis de imágenes SEM, los resultados son similares a los obtenidos por penetración de gases, lo que puede ser debido a su estructura bastante regular, y es eso lo que se ha supuesto al hacer ese análisis. No obstante, la penetración de gases siempre da valores más altos que los métodos indirectos. Esto puede ser debido a dos factores, entre otros varios:

- Principalmente a la presencia de una cierta fracción de intersticios, los cuales son bastante significativos (como se puede ver en las fotografías presentadas en el apartado anterior).
- También, aunque menos extendido, a una inclinación de los poros diferente de la vertical, que es la que se ha considerado como cierta para obtener estos resultados.

#### A4. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PORO

Para este estudio hemos utilizado tres métodos diferentes cuyos resultados se han contrastado con otros obtenidos por otras técnicas y presentados en diversas publicaciones (16-18). Los tres procedimientos empleados han sido: porosimetría de mercurio, adsorción-desorción de nitrógeno y análisis de las imágenes obtenidas por las tres técnicas microscópicas que se han expuesto en el apartado A.2. Si bien hay que decir que la adsorción-desorción de gases sólo ha podido ser utilizada para la A002 ya que las otras dos membranas Anopore<sup>TM</sup> tienen un tamaño de poro fuera del rango de medida.

Para seguir un orden vamos a ir analizando cada una de las técnicas por separado.

##### a) Adsorción-desorción de gases y porosimetría de mercurio

Como ya se ha dicho, la primera de estas técnicas sólo fue posible aplicarla para la membranas A002, puesto que es la que menor tamaño de poro tiene y la única dentro del rango de los mesoporos.

No obstante, a partir de los datos de adsorción, y de acuerdo con la teoría BET, ya expuesta en la parte teórica, es posible obtener el área específica de todas ellas, parámetro muy importante desde el punto de vista de la adsorción interna de solutos en el estudio de ensuciamiento y fenómenos electrocinéticos. Para estas membranas, los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.5:

	$S_B$ (m <sup>2</sup> /g)
<b>A002</b>	3.76 ± 0.13
<b>A01</b>	6.98 ± 0.09
<b>A02</b>	5.79 ± 0.15

**Tabla 4. 5** Valores del área BET para las membranas A002, A01 y A02.

En la figura 4.13 se muestra los datos de  $p/[V(p_0-p)]$  frente a la presión relativa, datos que se ajustan perfectamente a una recta con coeficiente de correlación de 0.9999 y cuyos parámetros (pendiente y ordenada) nos permiten determinar el área BET (ver apartado D.1a del capítulo 2).

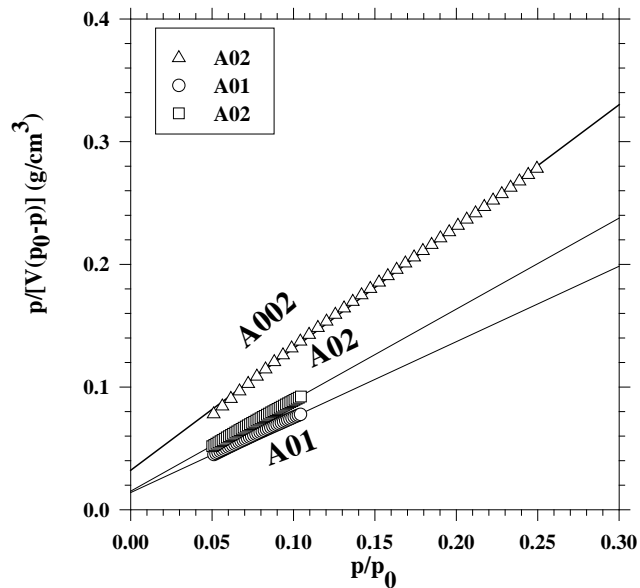


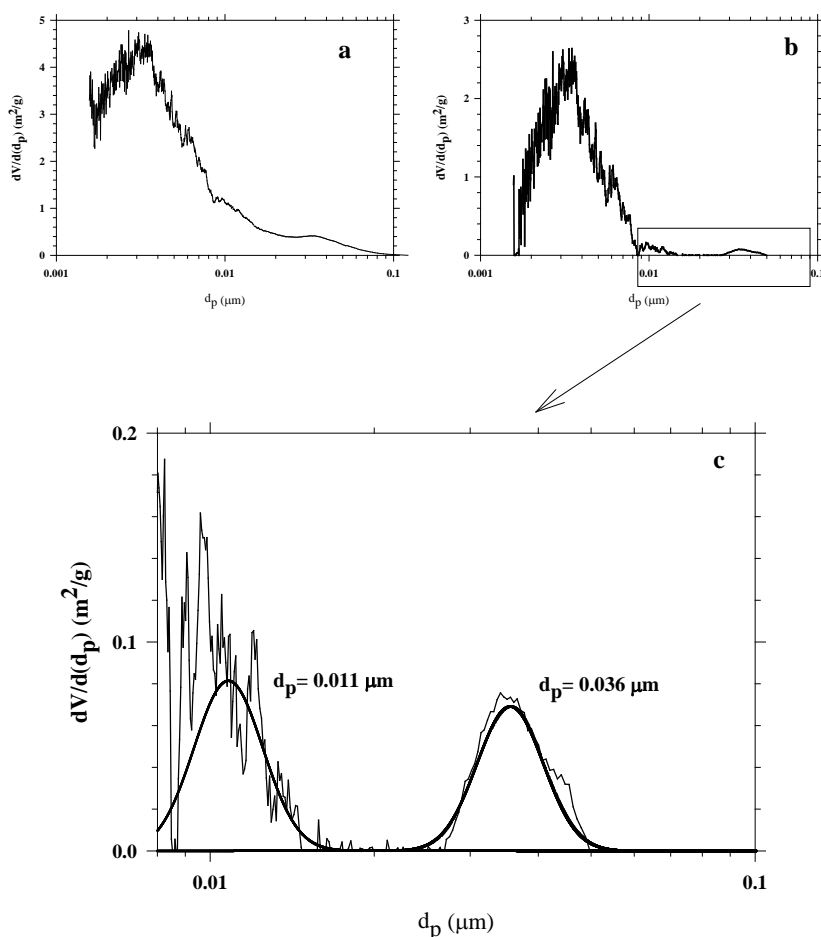
Figura 4. 13 Curvas BET para las tres membranas Anopore™.

Por otra parte, a partir de los datos de volumen desorbido y la presión podemos obtener la distribución de tamaños de poro, distribución que se presenta en la figura 4.14; en la parte a) están los datos brutos y en la parte b) los datos una vez tratados con el programa informático Peak-Fit®, donde se ha hecho primero una corrección con línea base y después se han ajustado por el método de los residuos (ver sección H.2 del capítulo 3). Esta distribución, presenta tres picos de los cuales el primero de ellos corresponde a tamaños de poro demasiado pequeños con respecto al nominal, y deben corresponder a intersticios de la  $\gamma$ -alúmina y no a poros activos. Los otros dos picos que aparecen, como se muestra en una ampliación en la gráfica anterior, se encuentran centrados en:

$$d_{p1} = 0.011 \mu\text{m}$$

$$d_{p2} = 0.036 \mu\text{m}$$

picos que también aparecen, claro está, en las curvas de distribución en números o en áreas (figuras 4.15 y 4.16). En la distribución de números, el segundo pico se ha analizado como una distribución bimodal, aunque el resultado de ambos picos es muy próximo a los 0.011  $\mu\text{m}$  obtenido en la distribución de volúmenes.



**Figura 4. 14** Distribución de tamaño de poro en volumen de la membrana A002 a partir de datos de desorción de gas. La gráfica a) corresponde a los datos originales y b) y c) después de tratarlos con el programa Peak-Fit®.

Comparando esta distribución con la obtenida en la porosimetría de mercurio (figura 4.17), el primer pico en esta última está en  $d_p = 0.019 \mu\text{m}$  seguido de otro situado en  $0.023 \mu\text{m}$ , valores ambos más altos que el pico obtenido por adsorción. Sin embargo, el tercer pico, localizado en  $0.032 \mu\text{m}$  corresponde con el pico de adsorción-desorción señalado en  $0.036 \mu\text{m}$ . Esas pequeñas diferencias pueden venir dadas por la elección del ángulo de contacto en la porosimetría de mercurio. Aquí, se ha tomado como ángulo de contacto  $130^\circ$ , porque hecho el estudio para una gran cantidad de materiales, se ha visto que éste es uno de los que más se ajusta. Para hacer un estudio exacto habría que determinar el ángulo de contacto del mercurio con el material de la membrana, y normalmente éste no es un material puro que se pueda identificar exactamente. Por otra parte, para estos tamaños de poro tan pequeños, las presiones

que hay que aplicar son bastante altas, lo cual puede producir roturas en la capa fina de la alúmina.

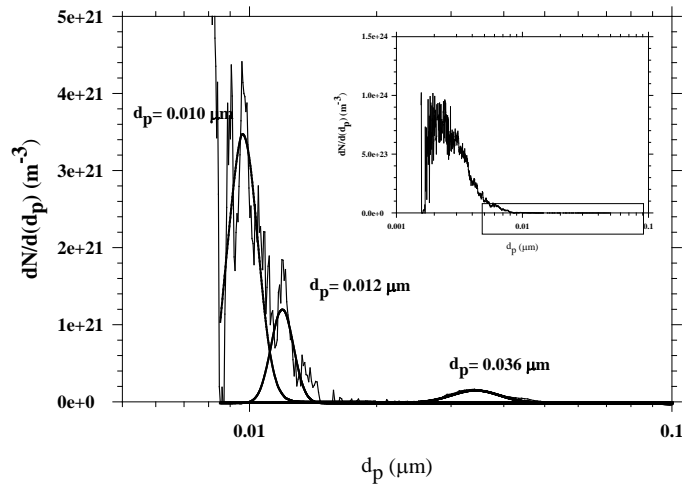


Figura 4. 15 Distribución de tamaño de poro en número de la membranas A002 a partir de datos de desorción de gas.

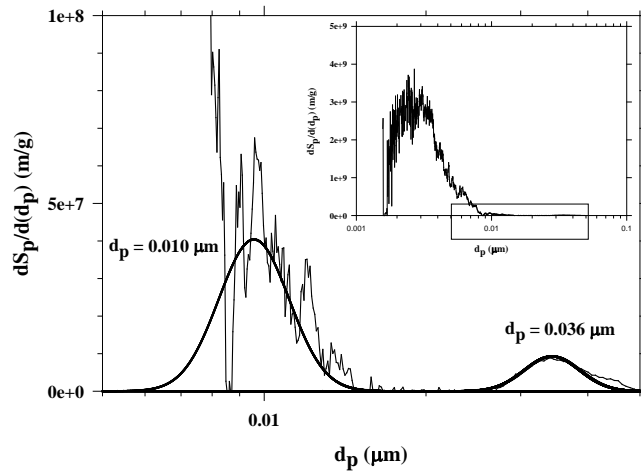
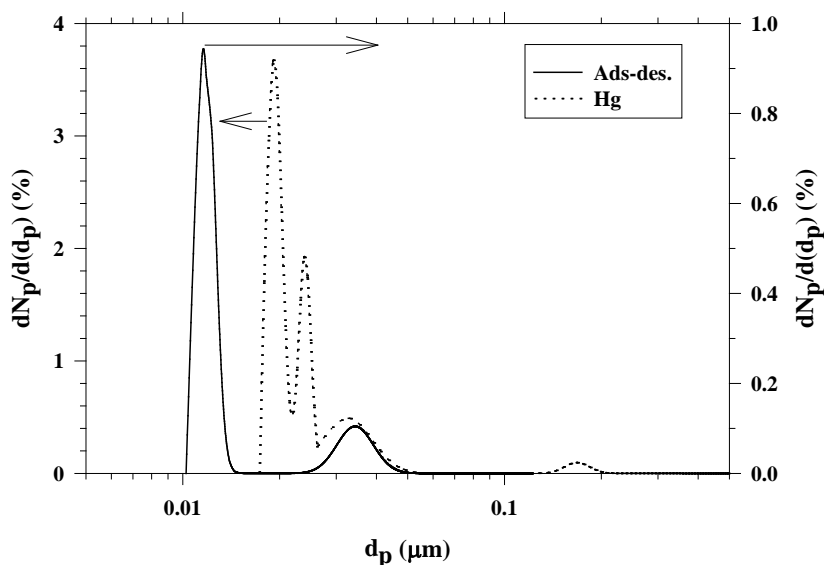


Figura 4. 16 Distribución de tamaño de poro en superficie de la membrana A002 a partir de datos de desorción de gas.

Además, en la distribución obtenida por porosimetría de mercurio, se detecta otro tercer pico en torno a  $0.17 \mu\text{m}$ , que no es detectable por adsorción de  $\text{N}_2$  y que correspondería, como veremos a continuación, a la parte porosa de la membrana.



**Figura 4. 17** Gráfica comparativa de las distribuciones de tamaño de poro de la membrana A002 obtenidas por porosimetría de mercurio y adsorción-desorción de gas.

Los datos que originalmente se miden en la porosimetría de mercurio son tanto los de volumen intruído como extruído frente a la presión aplicada. Si se representan éstos, se obtienen las típicas curvas con histéresis, siendo muy similares en nuestro caso para las tres membranas Anopore<sup>TM</sup> (figura 4.18).

Aunque aparentemente las tres distribuciones de cada una de las membranas (figura 4.19) son similares, podemos ver los picos característicos de cada una de las membranas, correspondientes tanto a la parte activa como a la capa porosa. Esto se puede ver en más detalle en las figuras 4.20-4.22); en estas figuras, se resaltan las zonas de interés y los picos resultantes del análisis con el Peak-Fit<sup>®</sup>. Los valores medios de los distintos picos aparecen recogidos en la tabla 4.6.

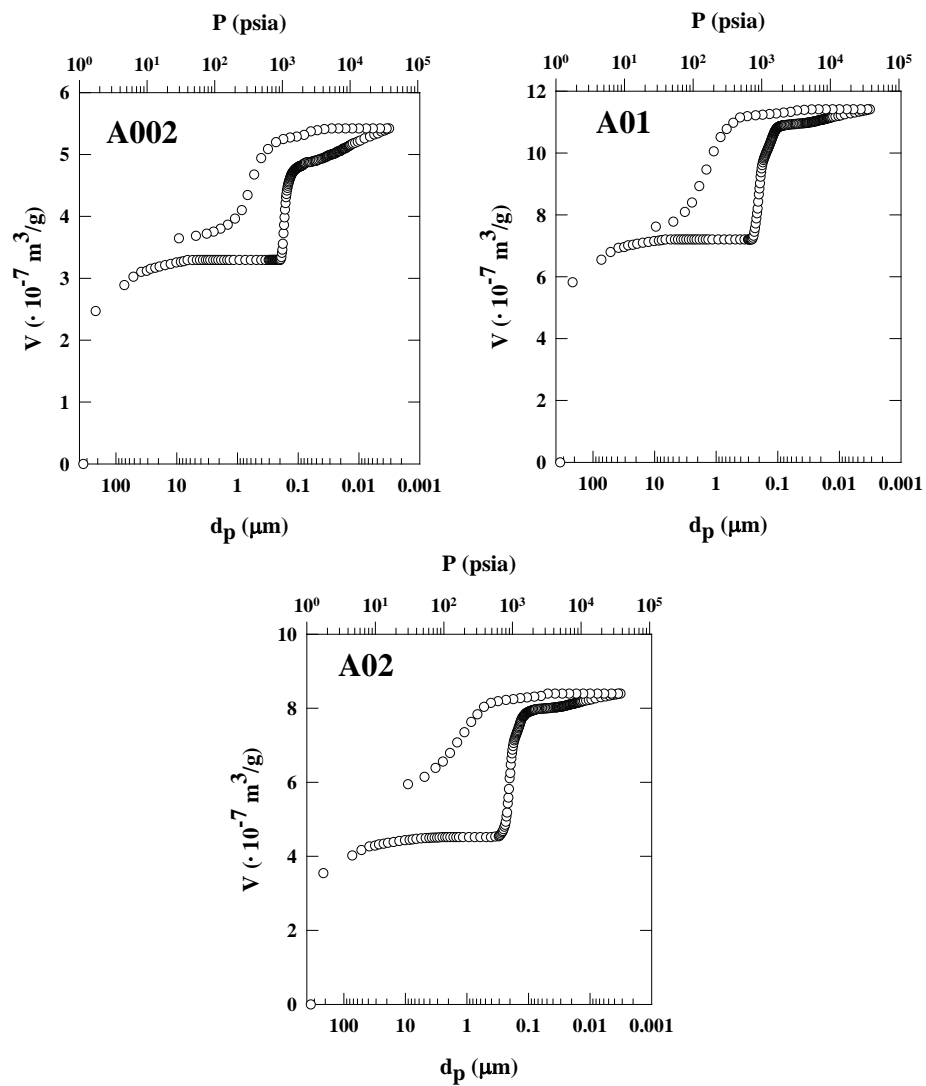


Figura 4. 18 Curvas de intrusión y extrusión de mercurio con histéresis para las membranas Anopore™.

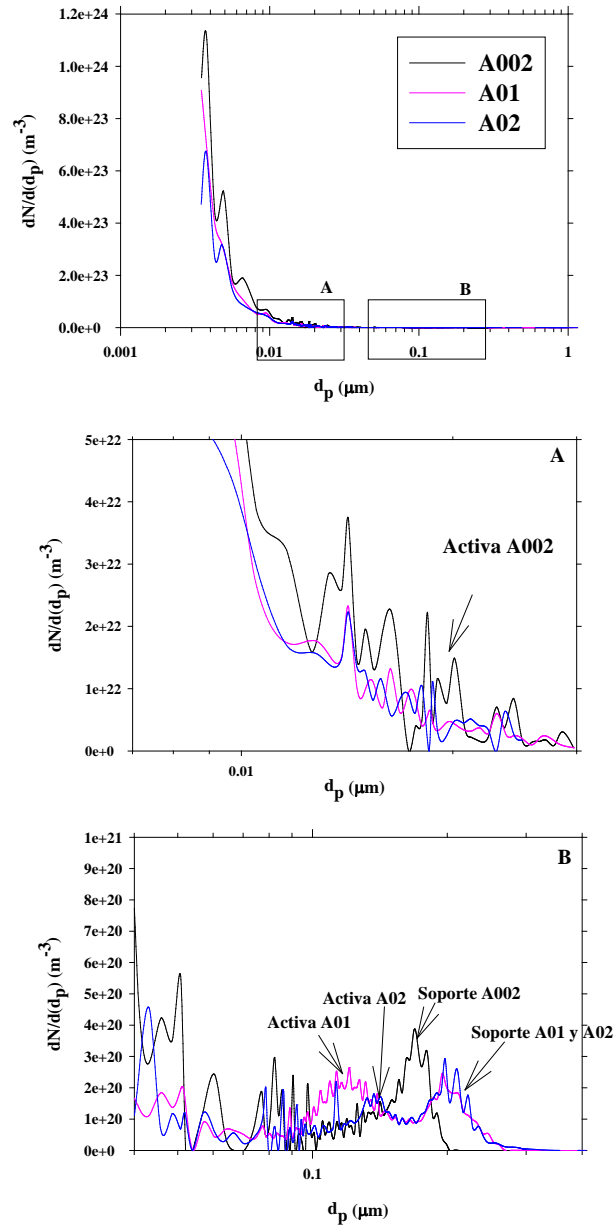


Figura 4. 19 Distribución de tamaño de poros para las membranas Anopore™ por porosimetría de mercurio.



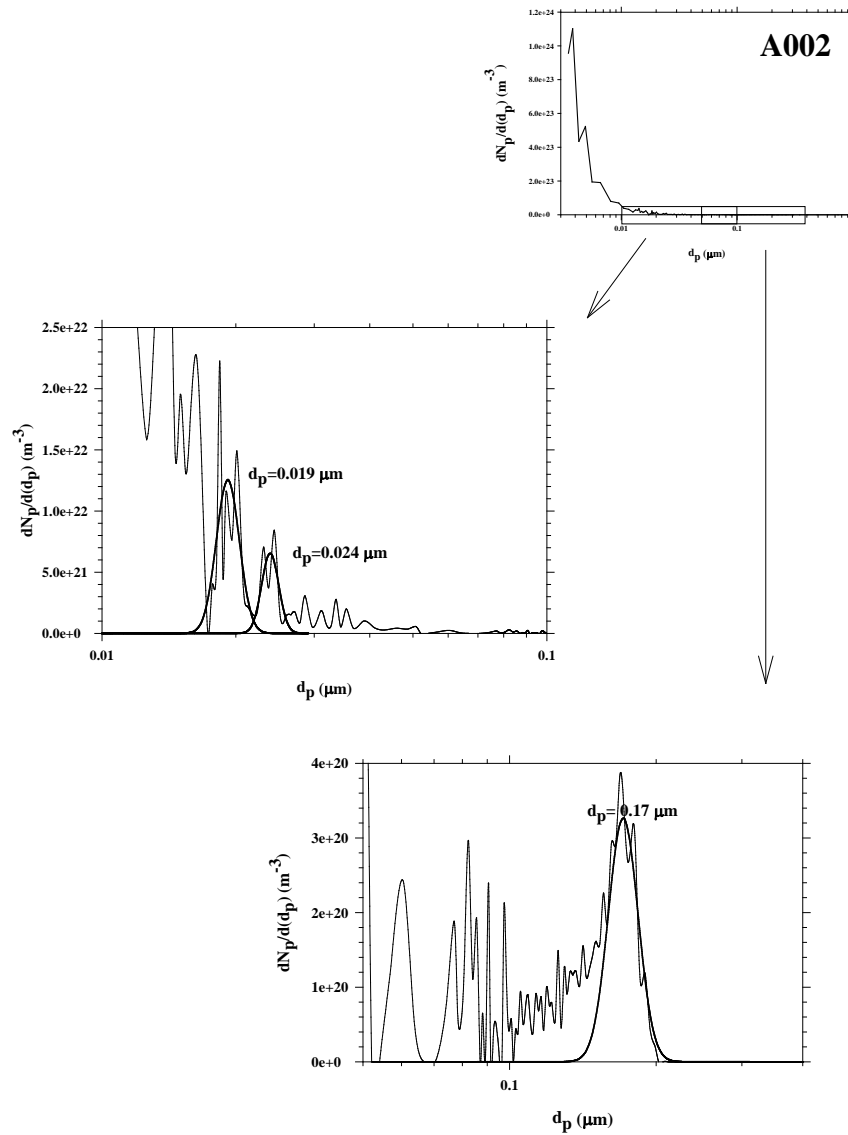


Figura 4. 20 Distribución de tamaño de poros por porosimetría de mercurio para la membrana A002.

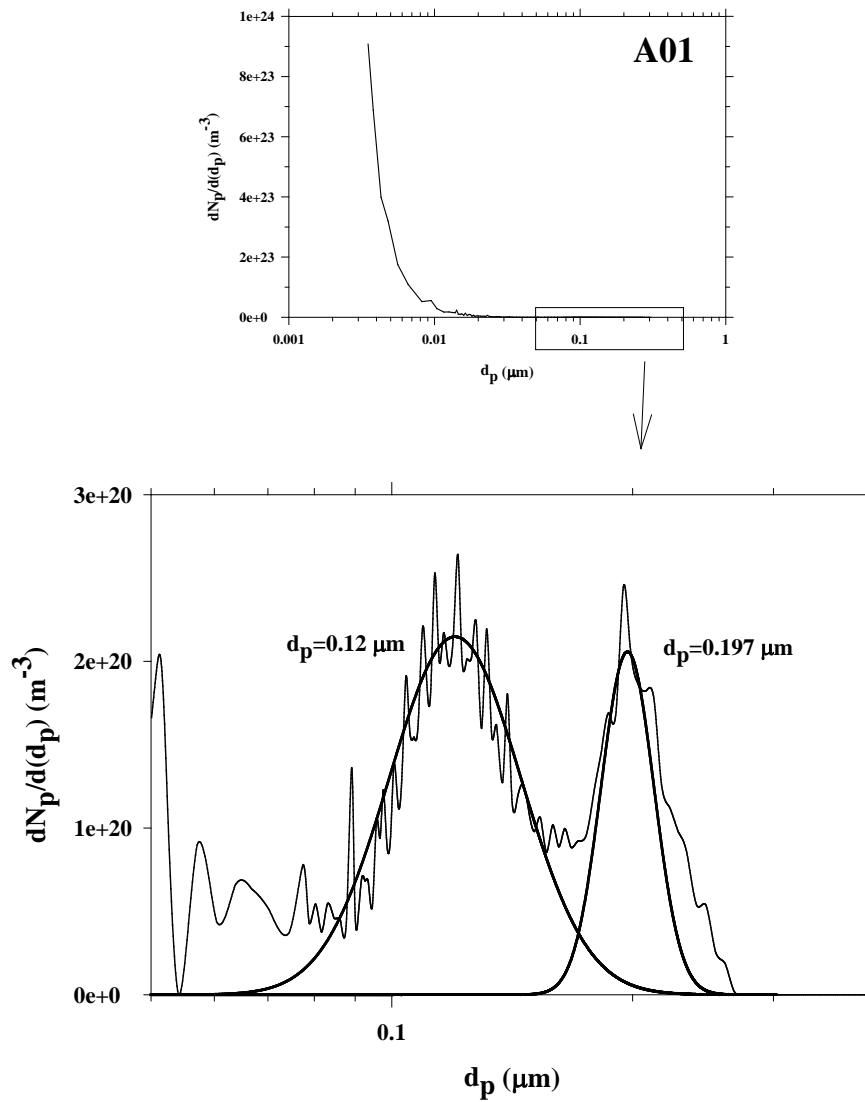


Figura 4. 21 Distribución de tamaño de poros por porosimetría de mercurio para la membrana A01.

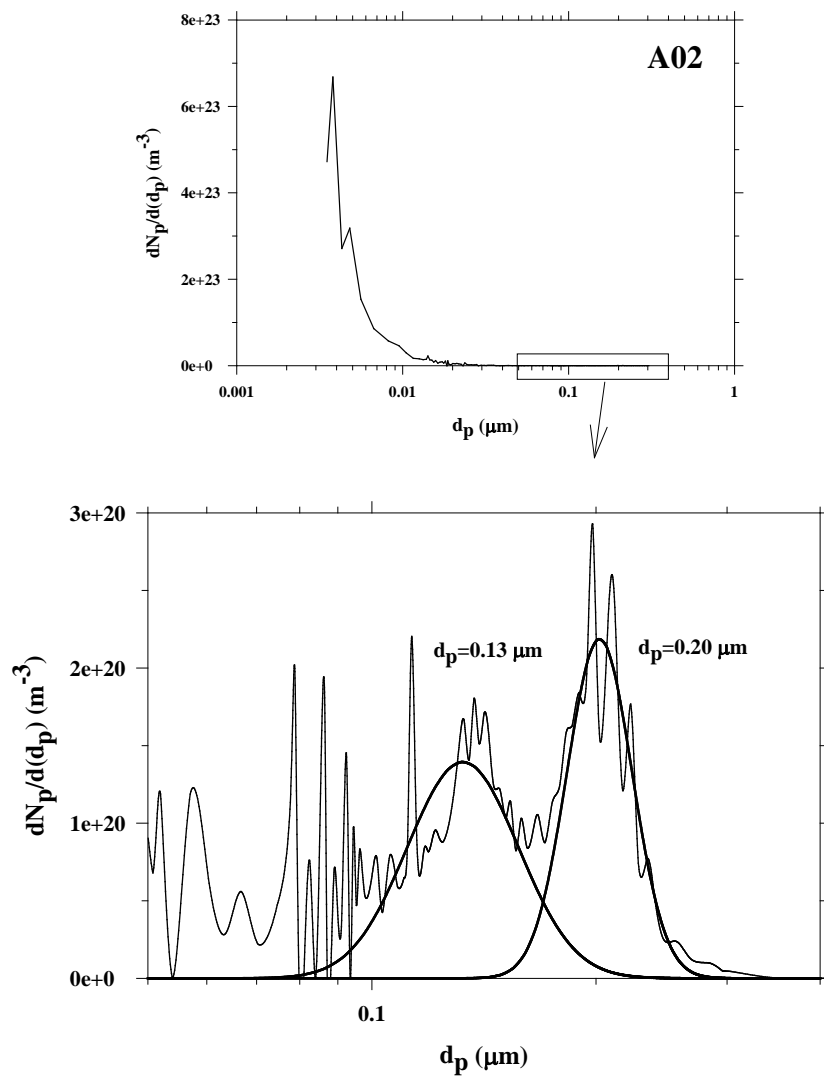


Figura 4. 22 Distribución de tamaño de poros por porosimetría de mercurio para la membrana A02.

	A002	A01	A02
Capa activa	0.019 $\mu\text{m}$ 0.024 $\mu\text{m}$ 0.032 $\mu\text{m}$	0.12 $\mu\text{m}$	0.13 $\mu\text{m}$
Capa porosa	0.17 $\mu\text{m}$	0.197 $\mu\text{m}$	0.20 $\mu\text{m}$

**Tabla 4. 6** Diámetro de poro correspondiente a las medidas de porosimetría de mercurio para las tres membranas Anopore<sup>TM</sup>.

### b) Análisis de imagen

El análisis de imagen se ha hecho tanto para microfotografías obtenidas por microscopía electrónica como de fuerza atómica. Además, para el caso de la membrana A01, también se hizo dicho análisis sobre imágenes de FESEM.

En general, los valores medios obtenidos por este método suelen ser inferiores a los obtenidos por otras técnicas, como podremos ver un poco más adelante cuando se muestren las gráficas comparativas de los distintos métodos. Además, las imágenes han sido tomadas de ambas caras de la membrana, con lo que es posible obtener dos distribuciones diferentes, que corresponderían a las superficies de la capa activa y a la capa porosa. En la tabla 4.7 están recogidos los valores obtenidos en cada caso:

$d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	AFM		SEM		FESEM	
	Activa	Soporte	Activa	Soporte	Activa	Soporte
A002	0.0109 $\pm 0.0006$	0.015 $\pm 0.003$	-----	0.020 $\pm$ 0.003 0.110 $\pm$ 0.005	-----	-----
A01	0.054 $\pm 0.003$	0.163 $\pm 0.004$	0.06 $\pm$ 0.01 0.085 $\pm$ 0.011 0.113 $\pm$ 0.007	0.228 $\pm$ 0.004	0.120 $\pm$ 0.002	0.103 $\pm$ 0.003 0.223 $\pm$ 0.006
A02	0.063 $\pm 0.002$	0.108 $\pm 0.003$	0.068 $\pm$ 0.016 0.12 $\pm$ 0.02	0.209 $\pm$ 0.006 0.433 $\pm$ 0.008	-----	-----

**Tabla 4. 7** Diámetros de poro medio obtenidos por análisis de imagen de microfotografías electrónicas y de fuerza atómica para las membranas Anopore<sup>TM</sup>.

Comparando los resultados del análisis de las microfotografías de AFM (figuras 4.23) y de SEM (figura 4.24) vemos que se aprecian más diferencias en el caso de las imágenes SEM, sobre todo entre las membranas A01 y A02 que ya hemos visto que tienen tamaños de poro bastante similares. Quizás el error en el cálculo para las fotografías de AFM está solapando el rango de tamaño de poro. Además, fijándonos en las gráficas que se muestran al final de este apartado, donde se comparan las distintas técnicas para cada una de las membranas (ver figuras 4.26-4.28), podemos señalar que siempre, el valor estimado a partir del análisis de las imágenes de AFM está por debajo del obtenido por cualquiera de las otras. Una de las causas de esta diferencia es la convolución que hay entre la forma del tip y el poro, como ya se ha comentado cuando se mostraron las microfotografías de las membranas. El tip, al tener una forma

piramidal, no puede recorrer totalmente el contorno del poro, lo que impide poder determinar exactamente el diámetro del mismo (ver figura 4.11). Por otra parte, tampoco hay que perder de vista el ya comentado efecto del recubrimiento sobre las membranas para realizar las imágenes por microscopía electrónica, que lleva a una sobreestimación en el diámetro de poro.

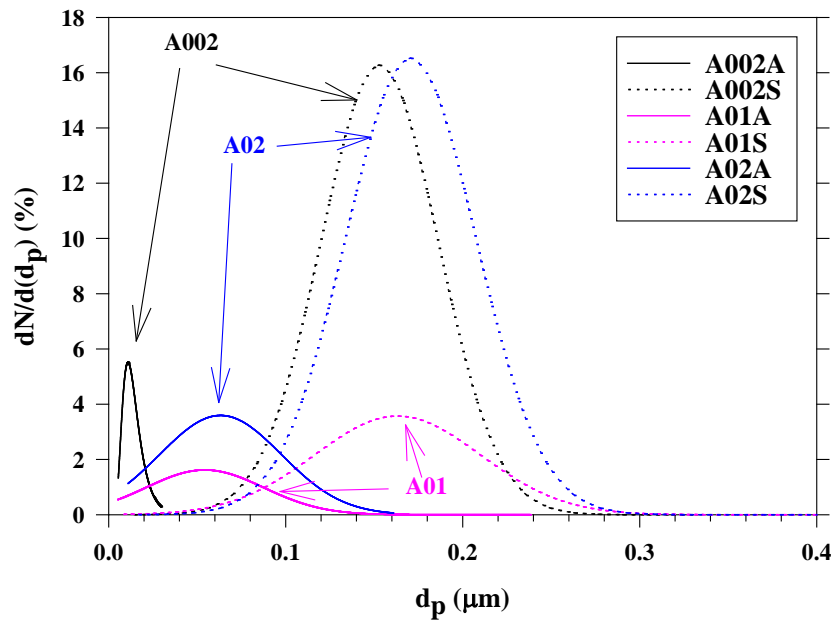
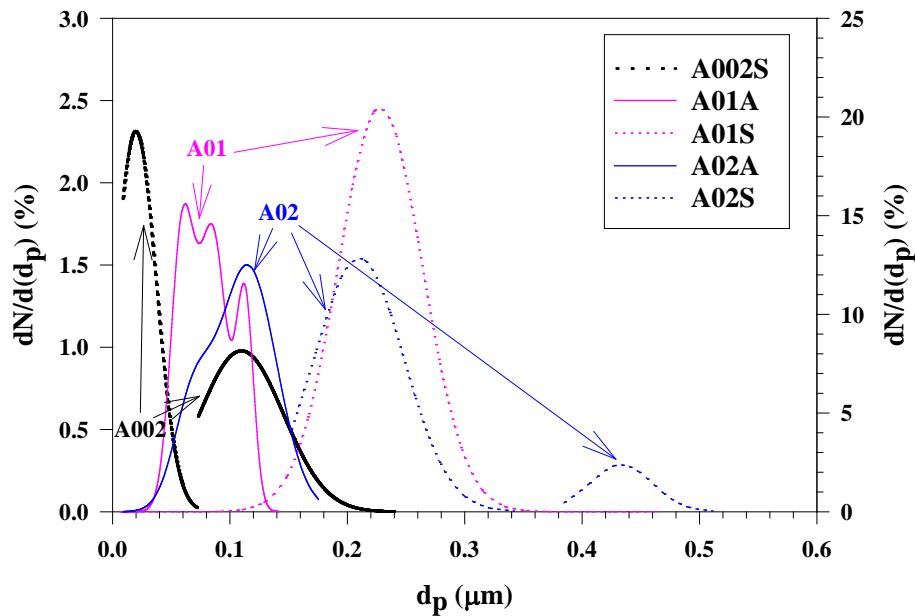


Figura 4. 23 Distribución de tamaño de poro de las membranas Anopore™ a partir del análisis de las imágenes de AFM.

Haciendo uso del software que acompaña al microscopio de fuerza atómica, podemos realizar una sección transversal de la imagen, y así hacer el análisis de la línea por la que se hace el corte (ver figura 4.25). Esto nos permite determinar el tamaño de un poro con más exactitud (poro en el que la línea coincide con su diámetro), ya que la forma de la curva posibilita el analizar la convolución del tip con la membrana; no obstante, un análisis estadístico de toda la superficie sería muy laborioso.



**Figura 4. 24** Distribución de tamaño de poro de las membranas Anopore™ a partir del análisis de las imágenes de SEM. Para más claridad en la gráfica se han usado escalas diferentes en ordenadas, de forma que el eje izquierdo corresponde a la membranas A002 y el derecho a la A01 y la A02.

Para finalizar el análisis de estas membranas, vamos a centrarnos ahora en cada una de ellas, con el fin de hacer un análisis comparativo de los distintos métodos. Comenzando con la membrana A002 (figura 4.26) vemos un hecho que ya se ha comentado antes y es que, la técnica que nos da un menor tamaño de poro es el análisis de las imágenes de AFM. Decimos que es éste el menor y no el obtenido por adsorción, porque el valor medio a partir de la imagen de AFM es de **0.0109  $\mu\text{m}$** , mientras que el más próximo a éste (obtenido por adsorción-desorción) sería bimodal ( $d_{p1}=0.011 \mu\text{m}$  y  $d_{p2}=0.036 \mu\text{m}$ ); por otra parte, la porosimetría de mercurio da un valor ligeramente mayor por la incertidumbre en el ángulo de contacto.

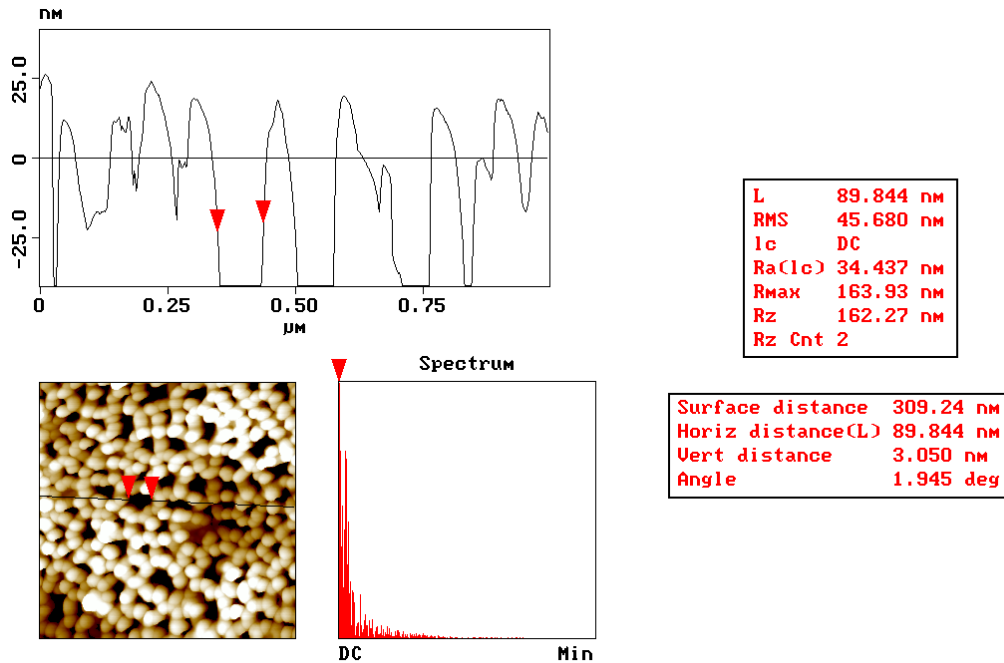
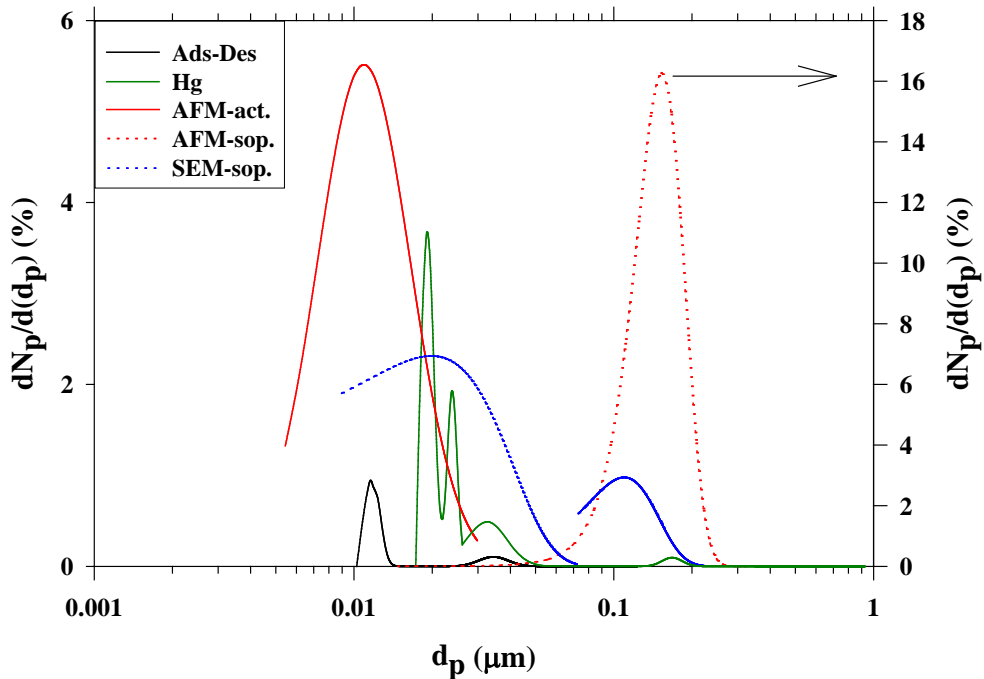


Figura 4. 25 Análisis de línea de la imagen topográfica de AFM de la membrana A01, por su cara activa.

Si nos fijamos en los picos correspondientes a la parte porosa, vemos la gran coincidencia entre las tres técnicas que cubren este rango: tanto el segundo pico de la distribución de porosimetría de mercurio como los correspondientes de SEM y AFM. En los resultados de mercurio, al estar analizando toda la membrana, es lógico encontrar también picos correspondientes a la parte porosa. En esta zona del soporte, vemos que la distribución centrada en tamaños más grandes es la debida al mercurio, mientras que por AFM se obtienen valores muy próximos pero ligeramente menores. Esto es debido al hecho de que, como el tamaño de poro es grande, el efecto de la geometría del tip es despreciable. En cuanto al análisis por SEM, da valores pequeños por el efecto del recubrimiento de la membrana que se ha comentado anteriormente; posiblemente en este caso, el recubrimiento ha sido excesivo. También, para estos resultados de SEM, se obtiene una doble distribución para esa capa porosa. El hecho de que aparezca una distribución multimodal es sólo un efecto de un análisis superficial; es decir, vemos poros dobles cuando en realidad, lo que ocurre es que la pared que separa estos poros está a una cierta profundidad de la superficie. Esto se ve claramente cuando se comparan las imágenes de SEM (figura 4.5A) y AFM (figura 4.9B), pues esta última técnica sí que permite un análisis a mayor profundidad. Esto explica, por tanto, el hecho de que el análisis de imágenes obtenidas por AFM dé distribuciones monomodales.



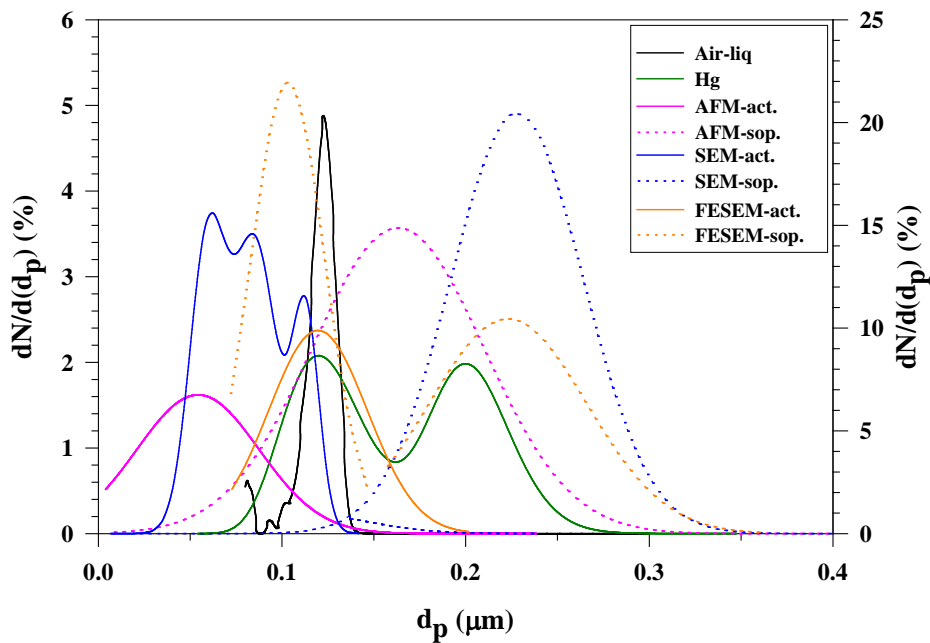
**Figura 4. 26** Gráfica comparativa de las distribuciones de tamaño de poro para la membrana A002 por los distintos métodos empleados.

Para la membrana A01 (figura 4.27), además de las técnicas utilizadas y comentadas en este capítulo, vamos a compararlas con datos tomados de bibliografía que nos dan la distribución obtenida por porometría de aire (16).

En estas distribuciones, de nuevo encontramos el menor tamaño en el análisis de las imágenes de AFM. Hay que destacar la gran concordancia entre las distintas técnicas tanto para la parte activa como para la parte del soporte. En el análisis correspondiente a esta última capa aparecen presentes dos distribuciones cuando se trabaja sobre imágenes FESEM, donde ese primer pico corresponde o bien a la distribución intermedia de tamaño de poro, como ya se comentó previamente, o bien a las cavidades en la estructura de la membrana, que conectan unos poros con otros, como se puede ver en dichas imágenes (ver figura 4.4). Es importante destacar que tanto AFM como SEM dan valores inferiores al resto de las técnicas, para la capa activa. Esto se debe, igual que se ha comentado para la membrana A002, al efecto del tip en el primer caso y al efecto de reducción del tamaño de poro por recubrimiento con oro para aumentar la resolución en las imágenes de SEM. Si analizamos los resultados del soporte, vemos que AFM da los valores más pequeños por las mismas causas que en la capa activa,



mientras que las imágenes de SEM dan valores mayores que cualquiera de las técnicas empleadas. Como se comentó también para la A002, la razón está en la detección de falsos poros múltiples que hace que la distribución global obtenida se desplace hacia la derecha. Es importante destacar la gran coincidencia entre las técnicas de aire-líquido, mercurio y FESEM para la capa activa y mercurio y FESEM (el primer pico correspondiente a los poros activos) en el soporte. En este caso, la técnica de aire líquido determina el diámetro de poro selectivo al flujo que, por comparación con otras técnicas, debe corresponder a la superficie de la propia membrana. La distribución de la capa selectiva obtenida por FESEM es más ancha posiblemente por el efectos de la rugosidad superficial y presencia de cavidades que no son poros. Finalmente, la porometría de mercurio tiene una distribución más ancha por el hecho de que no sólo se analiza la superficie, sino también las cavidades interiores.



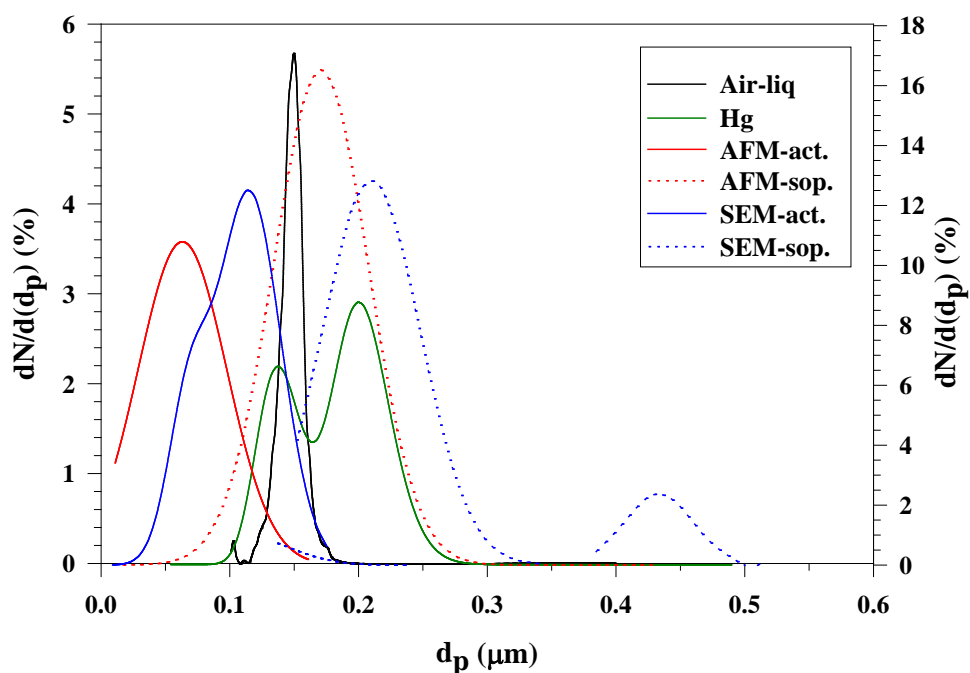
**Figura 4. 27** Gráfica comparativa de las distribuciones de tamaño de poro para la membrana A01 por los distintos métodos empleados. Para más claridad en la gráfica se han usado escalas diferentes en ordenadas, de forma que los resultados de FESEM-soporte y SEM corresponden a laescala derecha.

En el caso de la membrana A02 (figura 4.28) encontramos dispersión en los resultados, al mismo tiempo que se solapan en algún caso las curvas de distribución de ambas caras de la membrana. Este solapamiento se debe a que en este caso, la diferencia entre el tamaño de poro de la capa activa y del soporte es muy pequeña. Ello deriva del propio proceso

de fabricación (ver apartado A.1 de este capítulo) en el que la membrana A02 se obtiene de forma similar a la A01, pero con una mayor disolución de la  $\gamma$ -alúmina para formar la capa activa.

El comportamiento de los resultados obtenidos por las diversas técnicas es muy similar a la membrana A01 y los efectos que producen estas desviaciones deben ser los mismos.

**Figura 4. 28** Gráfica comparativa de las distribuciones de tamaño de poro para la membrana A02 por los



distintos métodos empleados. Para más claridad en la gráfica se han usado escalas diferentes en ordenadas, de forma que los resultados de AFM-soporte y SEM corresponden a la escala derecha.

Por último, vamos a comentar un dato que contribuye, entre otras cosas, a corroborar la justificación dada para la ligera diferencia en el tamaño de los poros según se hiciera el análisis a partir de las imágenes de AFM o a partir de las de microscopía electrónica. Se había dicho que en muchos casos, las imágenes de SEM no eran capaces de resolver tabiques que separaban unos poros de otros cuando se encontraban a una cierta profundidad, mientras que el AFM sí. Analizando los datos de densidades de poros, p.e., para el caso de las membranas A01, en la cual tenemos más tipos diferentes de imágenes, encontramos (ver tabla 4.8) que la densidad es mayor para las imágenes de AFM que para las de SEM.

$N_p$ (m <sup>-2</sup> )		AFM	SEM	FESEM
A002	Activa	17.40·10 <sup>13</sup>	-----	-----
	Soporte	3.36·10 <sup>13</sup>	2.97·10 <sup>13</sup>	-----
A01	Activa	7.78·10 <sup>13</sup>	5.08·10 <sup>13</sup>	5.15·10 <sup>13</sup>
	Soporte	1.09·10 <sup>13</sup>	0.93·10 <sup>12</sup>	1.38·10 <sup>13</sup>
A02	Activa	4.10·10 <sup>13</sup>	3.52·10 <sup>13</sup>	-----
	Soporte	1.24·10 <sup>13</sup>	1.01·10 <sup>12</sup>	-----

**Tabla 4. 8** Densidad de poros de la membrana A01, a partir del análisis de las imágenes obtenidas por SEM, FESEM y AFM.

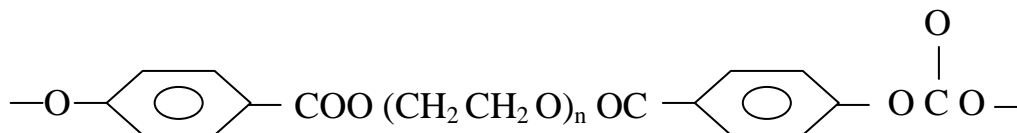
Por otra parte vemos que, la densidad disminuye al aumentar el tamaño del poro, y que dicho valor es siempre mayor en la cara activa que en el soporte, en el cual, salvo para la membrana A002, tiene una densidad similar para todas las membranas.

## B. MEMBRANAS CYCLOPORE™

Vamos a pasar a continuación a estudiar las membranas orgánicas Cyclopore™, membranas que ya han sido ampliamente tratadas en este departamento (19-26). En este trabajo, se ha completado el estudio que ya existía, realizando microfotografías de fuerza atómica y su correspondiente análisis de imagen, y evaluando la porosidad por penetración de gases.

### B1. DESCRIPCIÓN DE LAS MEMBRANAS

Las membranas Cyclopore™ utilizadas en este trabajo son discos de policarbonato (en la figura 4.29 se presenta la molécula básica del policarbonato), de 47 y 25 mm de diámetro y láminas de tamaño DIN A4, suministradas por la casa Whatman (Whatman Ltd.).



**Figura 4. 29** Molécula de policarbonato.

#### 4.- MEMBRANAS DE MICROFILTRACIÓN

Según las especificaciones del fabricante, se trata de membranas altamente selectivas, debido a que la distribución de poros es estrecha y muy reproducible. Su carácter es hidrofílico, debido a que tienen un recubrimiento de polivinil pirrolidona.

Su método de fabricación es el *revelado de trazas nucleares* (denominado a veces por su término inglés *track-etching*). En este método, el agente inductor de los poros son iones pesados creados por una fuente de especial radiofrecuencia y, posteriormente acelerados mediante un ciclotrón de alta energía.

Estas membranas se fabrican en rangos de tamaños desde 0.1  $\mu\text{m}$  hasta 12.0  $\mu\text{m}$ . No obstante, los tamaños que se han elegido están en el rango menor (entre 0.1 y 1  $\mu\text{m}$ ) ya que son los tamaños más habituales en las aplicaciones de la Microfiltración. Los parámetros nominales de las membranas elegidas aparecen especificados en la tabla 4.9.

	<b>C01</b>	<b>C04</b>	<b>C10</b>
<b>Diámetro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0.1	0.4	1.0
<b>Espesor (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	10	10	9
<b>Densidad de poros (<math>10^{12}</math> poros/<math>\text{m}^2</math>)</b>	6.0	1.0	0.2
<b>Porosidad media (%)</b>	4	13	16
<b>Pto. de burbuja en agua (<math>10^5</math> Pa)</b>	>6.9	2.5	0.95
<b>Flujo típico de agua<sup>a</sup> (<math>\text{L}/\text{s}\cdot\text{m}^{-2}</math>)</b>	0.50	12.17	36.67
<b>Flujo típico de aire<sup>b</sup> (<math>\text{L}/\text{s}\cdot\text{m}^{-2}</math>)</b>	2.17	20.83	33.33
<b>Fuerza típica de rotura (<math>10^5</math> Pa)</b>	>1.38	>1.03	>2.07

**Tabla 4.9** Datos nominales del fabricante para los filtros Cyclopore™.

<sup>a</sup>Velocidad inicial de filtración por unidad de área, con agua prefiltrada a 25° C y  $0.7 \cdot 10^5$  Pa.

<sup>b</sup>Velocidad inicial de filtración por unidad de área, con aire prefiltrado a 25° C y  $0.7 \cdot 10^5$  Pa.

Otras características suministradas por el fabricante, además de la guía de compatibilidad química que se muestra en la tabla 4.10, son:

- **Material:** El policarbonato utilizado es un material comercial, de nombre Makrolon®, de peso molecular  $M_{\text{PC}} = 200.000$  g/mol, densidad  $\rho_{\text{PC}} = 1.21$  g/cm<sup>3</sup>, e índice de refracción medio  $n_{\text{PC}} = 1.5777$ .

- **Membrana:** Es autoclavable y biológicamente inerte, compatible con buena parte de los productos químicos usualmente encontrados en el laboratorio, presentando únicamente problemas con las aminas, los hidrocarburos halogenados (ambos buenos disolventes de estos materiales), así como las bases fuertes muy concentradas (ver tabla 4.10). Su máxima temperatura de servicio es de 140° C y son hidrofílicas en su presentación habitual, aunque también se pueden encargar hidrofóbicas, i.e., sin el recubrimiento de polivinil pirrolidona.

<b>ÁCIDOS</b>			
Ác. acético, 10%	+	Ác. clorhídrico, 6N	+
Ác. acético glacial	0	Ác. fórmico	+
Ác. bórico, 5%	+	Ác. fosfórico, 85%	-
Ác. clorhídrico conc.	+	Ác. nítrico conc.	+
<b>ALCOHOLES</b>			
Alcohol bencílico	0	Etilen glicol	+
Butanol	+	Glicerol	+
Carbitol	-	Isobutanol	+
Etanol	+	Isopropanol	+
<b>ALDEHIDOS</b>			
Glutaraldehido	0	Formaldehido, 37%	+
<b>AMINAS</b>			
Anilina	-	Dimetilformanida	-
Dietil acetamida	0		Trietilamina 0
<b>BASES</b>			
Hidróx. amónico, 6N	-	Hidróx. potásico, 6N	-
		Hidróx. sódico, 6N	-
<b>ÉSTERES</b>			
Acetato de amilo	+	Acetato de etilo	0
Acetato de butilo	+	Acetato de metilo	0
<b>ÉTERES</b>			
Dioxano	-	Éter isopropílico	+
Éter etílico	+		Éter de petróleo +
<b>HIDROCARBUROS AROMÁTICOS</b>			
Benceno	0	Hexano	+
Ciclohexano	+	Pentano	+
<b>HIDROCARBUROS HALOGENADOS</b>			
Bromoforno	-	Tetracloro etileno	+
Cloroformo	-	Tetracloruro de carbono	0
Monoclorobenceno	-	Triclorobenceno	-
			1.1.1. Tricloroetano 0
			1.1.2. Tricloroetano -
<b>CETONAS</b>			
Acetona	-	Metil etil cetona	0
<b>ACEITES</b>			
Aceite de petróleo	+	Siliconas	+
<b>COMPUESTOS DIVERSOS</b>			
Alcohol de diacetona	+	Freón TF	+
Dimetilsulfóxido (DMSO)	-	Nitrobenzeno	-
			1-Nitropropano 0
			Piridina -
Clave:		+: <i>Recomendado</i> 0: <i>Se recomienda test previo al uso</i> -: <i>No recomendado</i>	

**Tabla 4. 10** Guía de compatibilidades dada por el fabricante para las membranas Cyclopore™ (los estudios se han realizado durante al menos 48 h a temperatura ambiente).

## B2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL (AFM)

De estas membranas se han realizado solamente imágenes por microscopía de fuerza atómica; imágenes de SEM ya se habían hecho y analizado previamente (22), las cuales utilizaremos después para comparar nuestros resultados. En estas imágenes se pueden apreciar claramente los distintos tamaños de los poros de cada una de las muestras estudiadas (ver figuras 4.30- 4.32). Este hecho obligó a utilizar campos de barrido diferentes con el fin de obtener buena resolución en las imágenes; además, para poder hacer una análisis fiable de las imágenes y obtener la distribución de tamaños de poro, es necesario que haya una población de poros significativa.

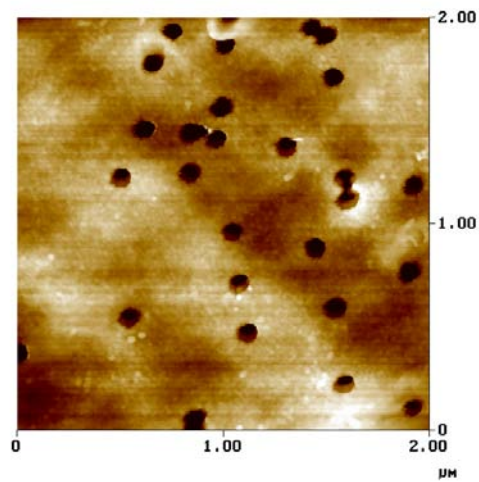


Figura 4. 30 Imagen topográfica de AFM de la cara brillante de la membrana C01.

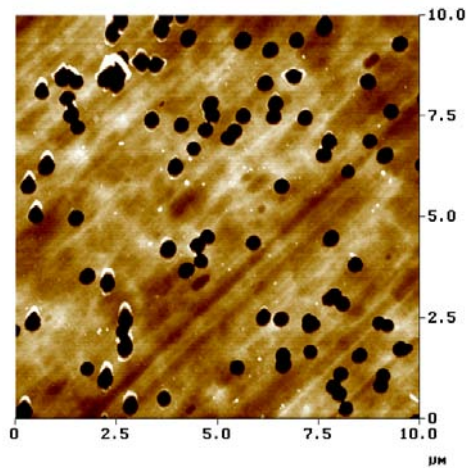
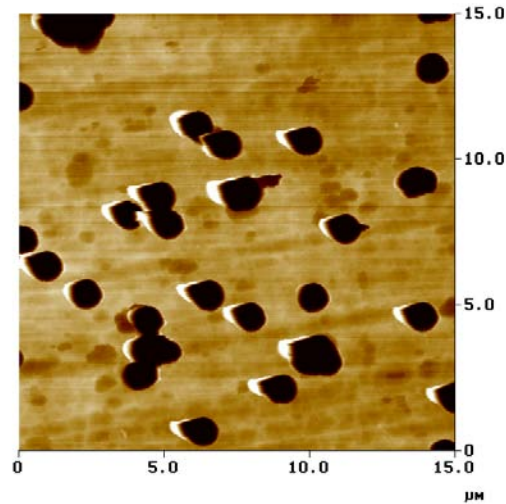


Figura 4. 31 Imagen topográfica de AFM de la cara brillante de la membrana C04.



**Figura 4. 32** Imagen topográfica de AFM de la cara brillante de la membrana C10.

Por otra parte se puede ver una gran diferencia entre una cara y otra dentro de una misma membrana, como se refleja si comparamos las figuras 4.31 y 4.33 de las dos caras de la membrana C04, con poros mucho más perfectos en la cara brillante<sup>3</sup> que en la otra cara ya que es por esta última por donde se bombardea la muestra. El efecto de este bombardeo se aprecia perfectamente en las imágenes tridimensionales de ambas caras de la membrana C10 que se recogen en las figuras 4.34 y 4.35. Ahí vemos huecos que no son poros, producidos por el impacto de iones que no tenían la suficiente energía para atravesar la muestra. Esto también se detecta si contrastamos las imágenes topográficas con las imágenes de fase (ver figuras 4.36 y 4.37) donde se observa, de forma clara, que los poros activos están mucho más resaltados que las simples cavidades superficiales.

### **Rugosidad**

Del análisis de estas imágenes, se obtiene información sobre la rugosidad de la muestra; para poder comparar este parámetro, tomamos una misma área barrida para las tres imágenes (5 µm × 5 µm); los valores obtenidos se presentan en la tabla 4.11:

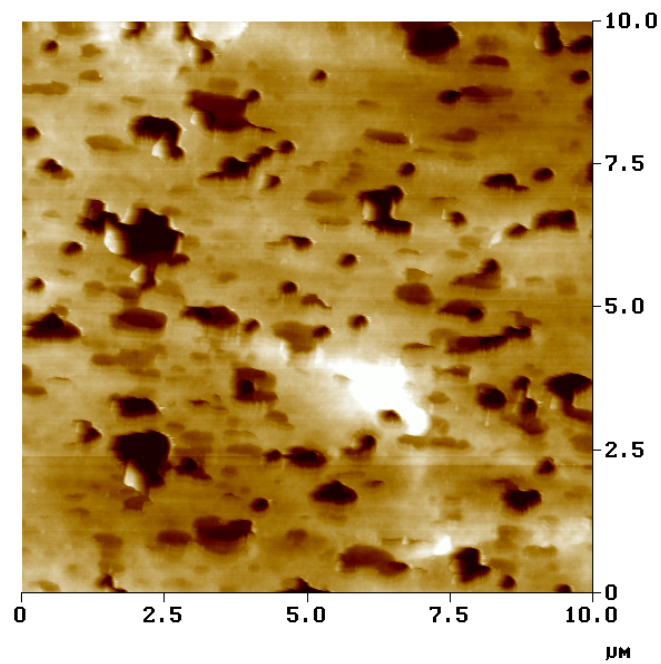
---

<sup>3</sup> Aquí, al referirnos a las caras de la membrana, las designaremos por: *mate*, aquella por la que se hace el bombardeo de iones, y *brillante* para la otra.

	$R_a$ (nm)	
	C. brillante	C. mate
C01	$14.3 \pm 1.3$	$19.2 \pm 1.2$
C04	$36.4 \pm 1.7$	$46.4 \pm 1.1$
C10	$105 \pm 12$	$125 \pm 19$

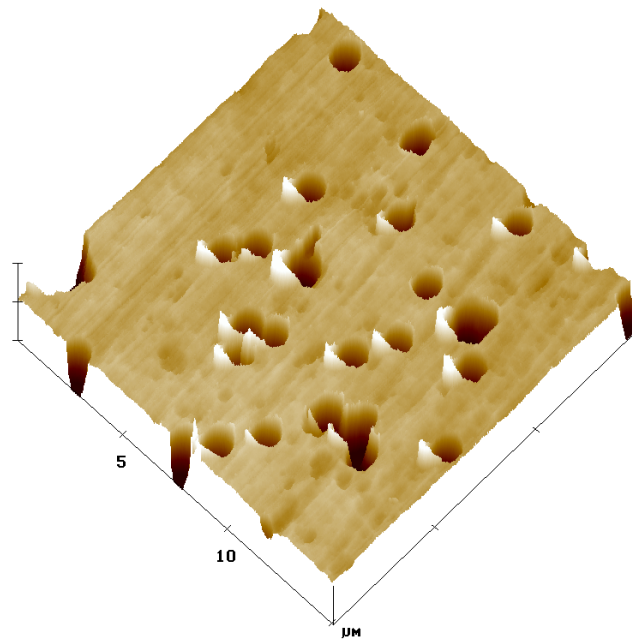
**Tabla 4. 11** Valores de la rugosidad media a partir del análisis de las microfotografías de AFM de las membranas Cyclopore™ (área barrida:  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ).

Como era de esperar, tanto para la cara mate como para la brillante, la rugosidad aumenta con el tamaño de poro. Además, siempre es más rugosa la primera debido a las cavidades ya mencionadas.

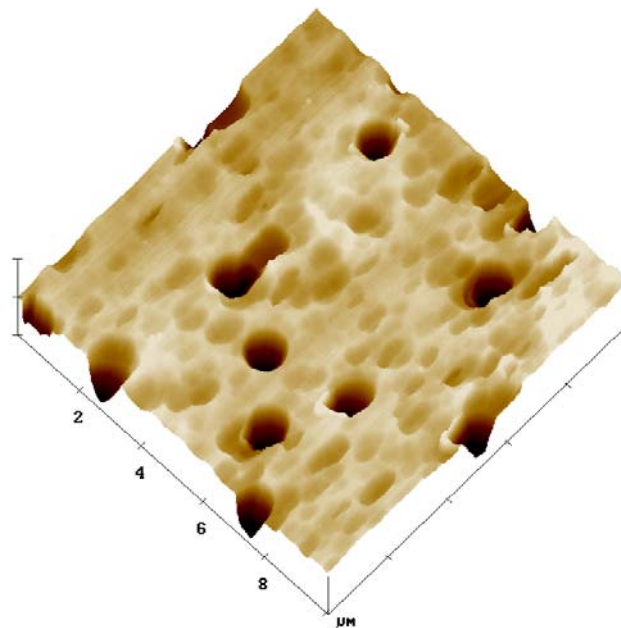


**Figura 4. 33** Imagen topográfica de AFM de la cara mate de la membrana C04.





**Figura 4. 34** Imagen topográfica tridimensional de AFM de la cara brillante de la membrana C10.



**Figura 4. 35** Imagen topográfica tridimensional de AFM de la cara mate de la membrana C10.

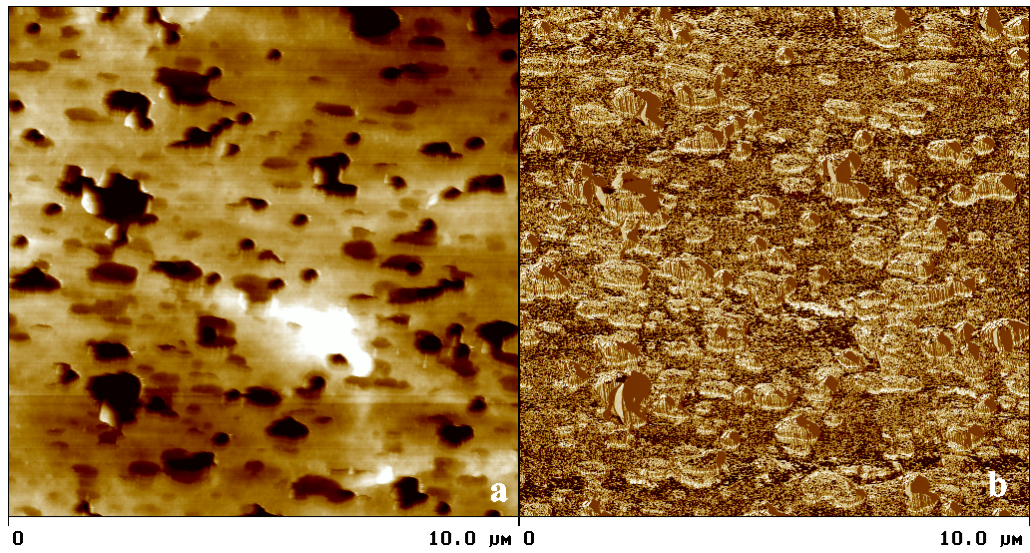


Figura 4. 36 Imágenes topográfica (a) y de fase (b) de la cara mate de la membrana C04.

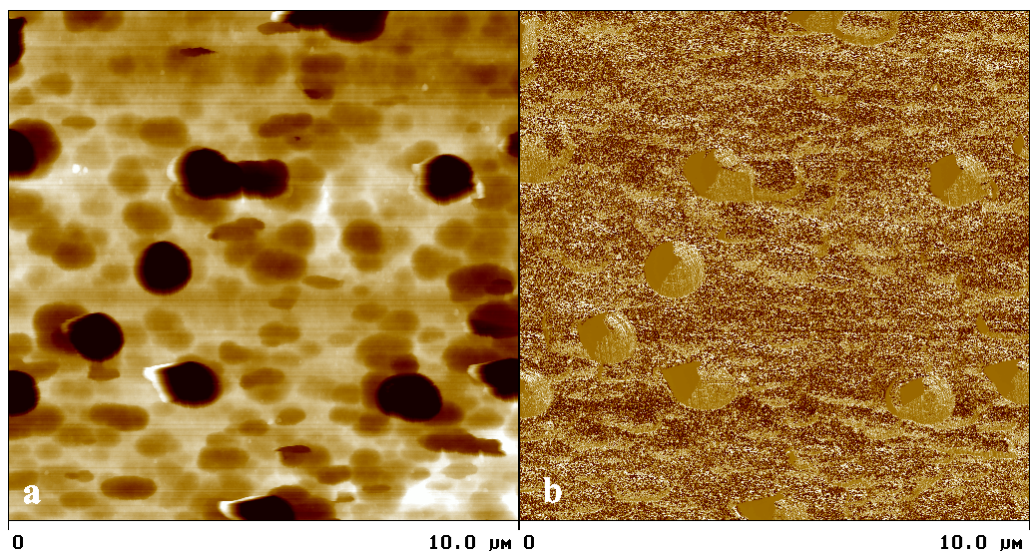


Figura 4. 37 Imágenes topográfica (a) y de fase (b) de la cara mate de la membrana C10.

### B.3. POROSIDADES

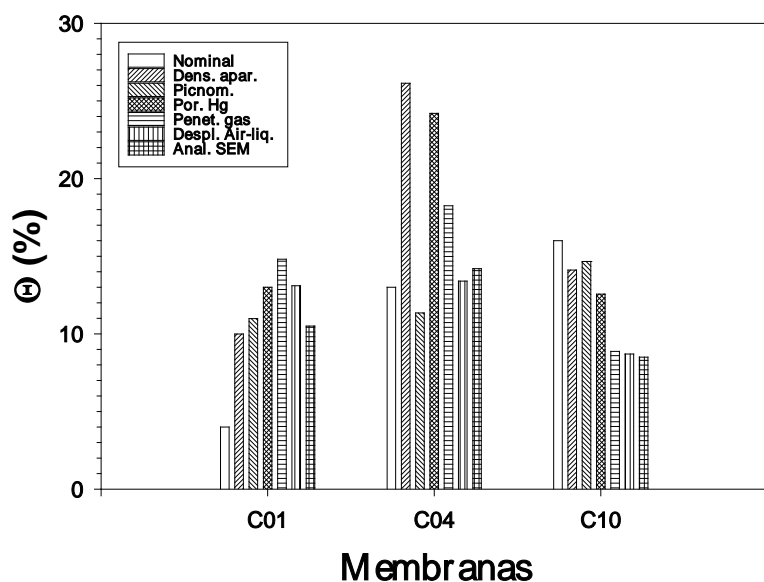
Al igual que en las membranas Anopore™, la porosidad aquí también se ha estudiado utilizando varios métodos (15): densidades aparentes, picnometría de agua, penetración de gases, porosimetría de mercurio, todos ellos métodos directos, y análisis de imagen y porometría de aire como métodos indirectos. Los resultados obtenidos se han resumido en la tabla 4.12.

	<b>C01</b>	<b>C04</b>	<b>C10</b>
<b>Nominal</b>	4	13	16
<b>Densidades aparentes</b>	9.99	26.14	14.11
<b>Mét. picnométrico</b>	11 ± 5	11 ± 6	15 ± 6
<b>Porometría de Hg</b>	13 ± 2	24 ± 6	13 ± 4
<b>Penetración de gases</b>	14.8 ± 0.2	18.3 ± 0.5	8.9 ± 0.3
<b>Porometría de aire</b>	13.1 ± 1.2	13.4 ± 1.4	8.7 ± 1.2
<b>SEM-CIA</b>	10.5 ± 1.7	14.2 ± 1.9	8.5 ± 1.2

**Tabla 4. 12** Porosidades medias (en tanto por ciento) obtenidas a partir de distintos métodos, incluyendo también los valores nominales, para las membranas C01, C04 y C10.

En la figura 4.38 se comparan los resultados obtenidos con los distintos métodos. Es claro, e igualmente ocurría para las membranas Anopore™, que el método de densidades aparentes es una de las técnicas que da valores más altos con respecto a los otros métodos; no es de extrañar, ya que tendríamos que hablar de estimaciones más que de resultados, sobre todo teniendo en cuenta que con valores tan bajos de porosidad, la incertidumbre de este método aproximado es muy grande. Por otra parte, cabría esperar que los tres métodos de penetración (picnometría, porosimetría de mercurio y penetración de gases) dieran resultados similares, pero esto no siempre es así, debido al alto error experimental que hay en las dos primeras técnicas. El que la porosidad sea tan baja implica volúmenes de penetración muy pequeños, los cuales son difíciles de detectar con exactitud. Además, en el caso de la porosimetría de mercurio, pueden existir efectos de compresión de la muestra que aumentan el error experimental. Estos problemas, en el caso de la penetración de gases no son tan grandes. Además los resultados de este método están próximos a los obtenidos por los métodos indirectos (análisis de imagen y porometría de aire), gracias a la gran regularidad en la estructura (mejor aún que para las membranas inorgánicas anteriores).

No obstante, se observa siempre (más acusado cuanto menor es el tamaño de poro) que los valores de la porosidad obtenidos por el método de penetración de gas son de los más altos. Esto puede ser debido a la inclinación de los poros, factor que no se ha tenido en cuenta en el cálculo de dicho parámetro.



**Figura 4. 38** Gráfica comparativa de los resultados de porosidad por los distintos métodos para las membranas Cyclopore™.

Para el caso de la membrana C10, ésta tiene algunas ventajas frente a las otras: la inclinación del poro es menos revelante, sus poros se detectan mejor en las imágenes sin tanto error de borde, al mismo tiempo que ya no hay tantos intersticios en la matriz polimérica. Esto hace que las porosidades por los métodos indirectos y por penetración de gases sean prácticamente iguales.

#### B4. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PORO

Analicemos a continuación las distribuciones de tamaño de poro obtenidas por distintos métodos: porosimetría de mercurio y análisis de imágenes de AFM, y que después compararemos con resultados de porosimetría de aire y análisis de imágenes de SEM (21-23, 25, 26).

En estas membranas Cyclopore™, al tratarse de membranas de microfiltración, no es posible aplicar el método de adsorción-desorción de gases para el estudio de los tamaños de poro presente en las muestras; de modo que en este caso sólo se han realizado medidas de adsorción, a partir de las cuales se ha obtenido el área específica de membrana, aplicando la teoría BET a las isotermas de adsorción. Los valores de estas áreas para cada una de las

membranas son (tabla 4.13):

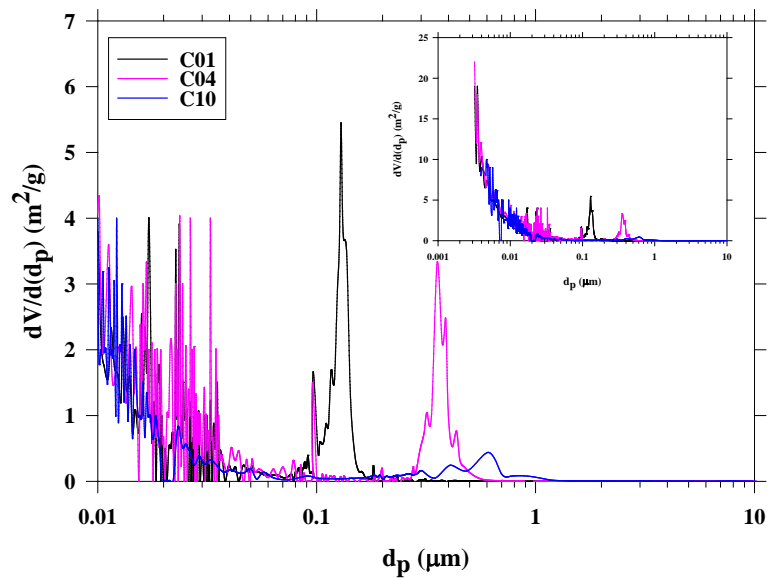
	$S_B$ (m <sup>2</sup> /g)
<b>C01</b>	5.44 ± 0.12
<b>C04</b>	5.06 ± 0.11
<b>C10</b>	3.40 ± 0.13

**Tabla 4. 13** Valores del área BET para las membranas C01, C04 y C10.

En la tabla se aprecia que hay una correlación entre la superficie activa y el tamaño de poro, estando en orden inverso una respecto al otro.

**a) Porosimetría de mercurio**

Como se muestra en la siguiente figura comparativa de los resultados de porosimetría de mercurio para cada una de las tres membranas (figura 4.39), los picos están situados en valores bastante próximos a los nominales; así, para cada una de las membranas se han obtenido los valores de las distribuciones que se muestran en la tabla 4.14.



**Figura 4. 39** Gráfica comparativa de las distribuciones de tamaño de poro en volumen de la membranas Cyclopore<sup>TM</sup> a partir de las medidas de porosimetría de mercurio.

$d_p$  (μm)

<b>C01</b>	$0.13 \pm 0.05$
<b>C04</b>	$0.36 \pm 0.06$
<b>C10</b>	$0.5 \pm 0.3$

**Tabla 4. 14** Diámetro de poro de las membranas Ciclopore™, a partir de medidas de porosimetría de mercurio.

En las figuras 4.40-4.42, se muestra más en detalle cada una de las distribuciones y la curva ajustada (usando el programa informático Peak-Fit®) en cada uno de los picos. Aunque en la tabla no se ha recogido, en la membrana C04 aparece otro primer pico en  $d_p = 0.10 \pm 0.02 \mu\text{m}$ , pico que también se insinúa en la C01 ( $d_p = 0.097 \pm 0.019 \mu\text{m}$ ). Ello puede ser debido, en el caso de la C04, posiblemente al proceso de revelado que no ha sido tan intenso, de forma que hay una pequeña población con ese tamaño, pudiendo, incluso, corresponder a huecos que no van de cara a cara. Por otra parte, y como veremos en la distribución obtenida en el análisis de las imágenes de AFM (ver figura 4.45) también aquí aparece una pequeñísima población próxima a ese valor de diámetro de poro, aunque ligeramente mayor como consecuencia de la falta de precisión para ese tamaño ya que se está trabajando en un campo de barrido grande.

Para la membrana C01, ambos picos están muy próximos entre sí y próximos al valor nominal, lo cual no ha de extrañar ya que, aunque el proceso de fabricación pretende ser uniforme, es lógico que haya pequeñas diferencias que den tamaños ligeramente distintos.

Es importante destacar que, mientras en las membranas C01 y C04 los valores medios están muy próximos al nominal, la C10 da prácticamente la mitad ( $0.5 \mu\text{m}$ ). Causa de esto puede ser que, de los tres picos que aparecen en la distribución (ver figura 4.42), sólo el último corresponde a los poros activos, mientras que los otros se deben a poros no activos, procedentes de residuos del bombardeo. De hecho, si se observa la figura 4.37, obtenida por AFM, se aprecia una gran cantidad de cavidades (de población muy superior a la de los poros activos) que podrían ser las que den lugar a los picos 1 y 2. Para demostrar esto vamos a hacer un cálculo del volumen del pico 3. Para los poros activos de la figura 4.37 el volumen es  $6.586 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{g}$ . Si hacemos el cálculo del volumen del tercer pico, éste vale  $3.269 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{g}$ ; es decir, ni siquiera el total de los poros considerados en ese pico serían poros activos. Por ello, el diámetro de poro obtenido por porosimetría de mercurio correspondería al valor medio de este tercer pico:  $d_p = 0.8552 \mu\text{m}$ .

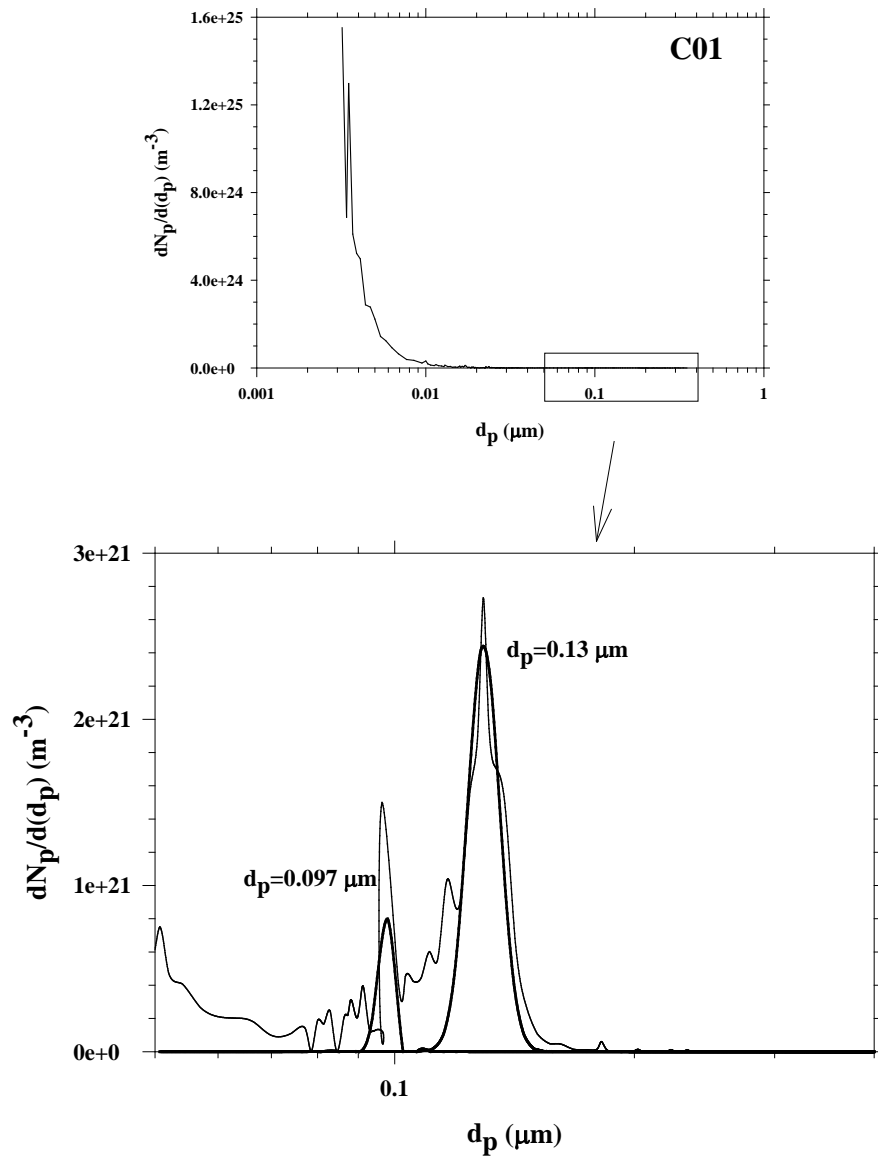


Figura 4. 40 Distribución de tamaño de poro en número de la membrana C01 a partir de las medidas de porosimetría de mercurio.

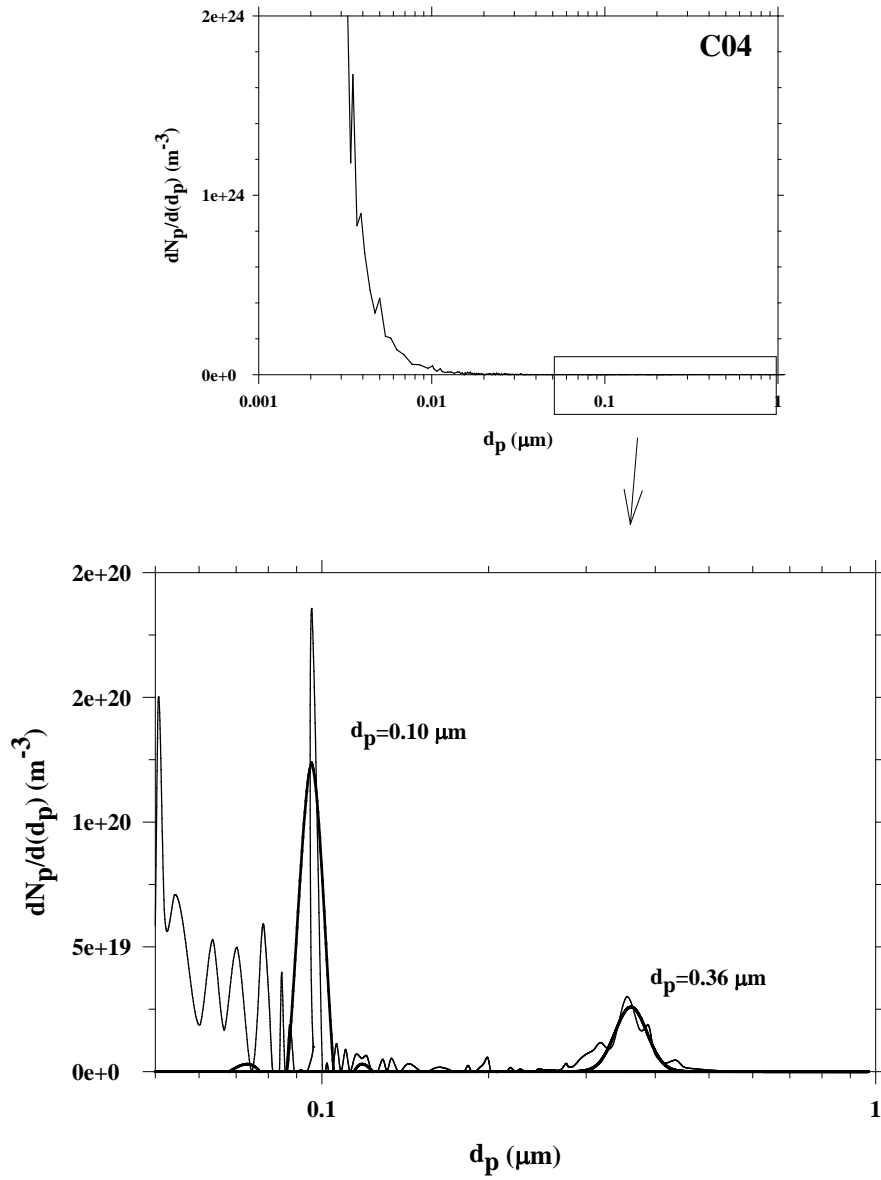


Figura 4. 41 Distribución de tamaño de poro en número de la membrana C04 a partir de las medidas de porosimetría de mercurio.



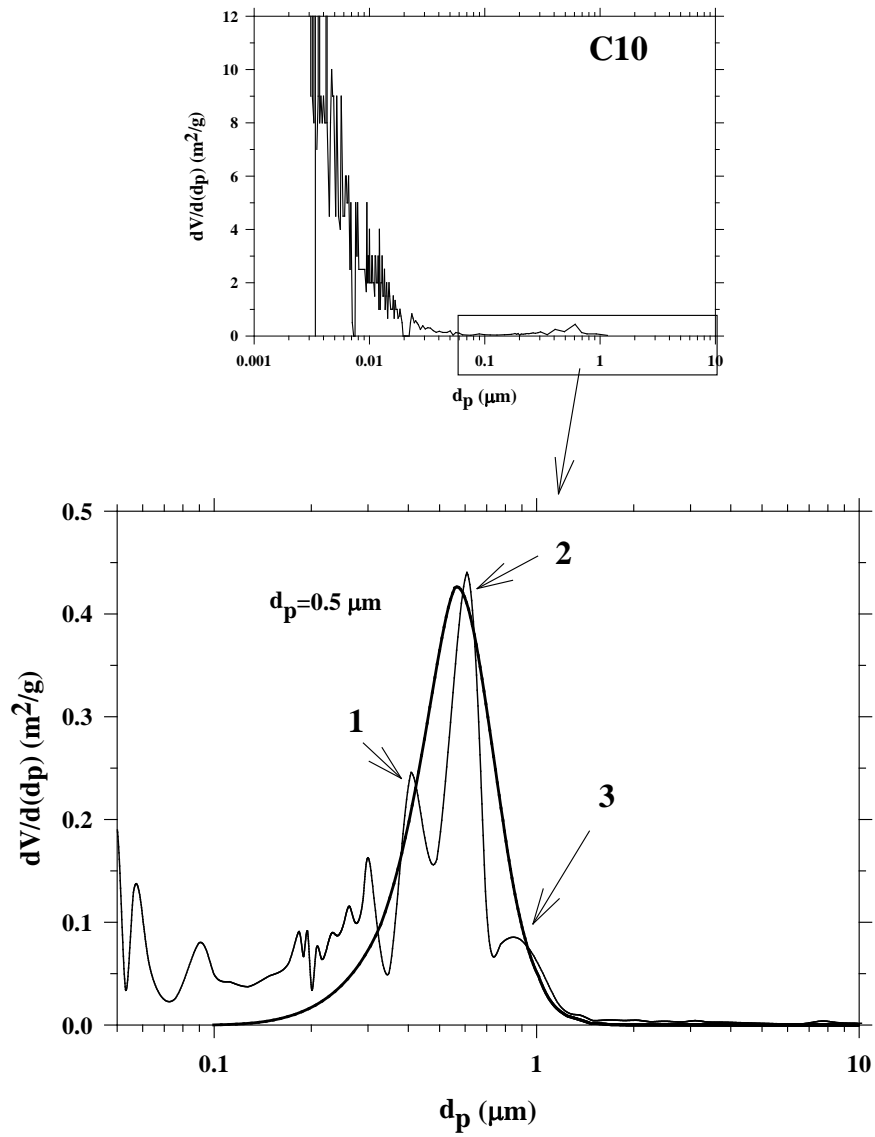


Figura 4. 42 Distribución de tamaño de poro en volumen de la membrana C10 a partir de las medidas de porosimetría de mercurio.

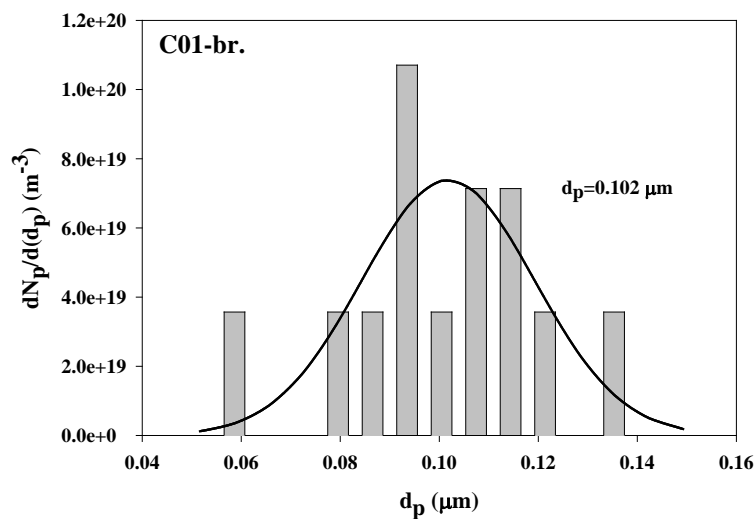
**b) Análisis de imagen**

Ya hemos comentado que la rugosidad es uno de los parámetros que se pueden obtener a partir del análisis de las imágenes de microscopía de fuerza atómica. Comentaremos aquí la distribución de tamaños de poro. Los valores del diámetro de poro medio están recogidos en la tabla 4.15.

$d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	AFM	
	C.brillante	C. mate
<b>C01</b>	$0.102 \pm 0.017$	$0.073 \pm 0.002$
<b>C04</b>	$0.351 \pm 0.002$	$0.19 \pm 0.08$ $0.57 \pm 0.09$
<b>C10</b>	$1.01 \pm 0.16$	$0.70 \pm 0.17$

**Tabla 4. 15** Diámetros de poro medio obtenidos por análisis de imagen de microfotografías de fuerza atómica por ambas caras

En las figuras 4.43-4.48 vienen representadas las distribuciones diferenciales de tamaños de poro para las tres membranas Cyclopure™ (C01, C04 y C10) por ambas caras, respectivamente.



**Figura 4. 43** Distribución de tamaño de poro en número de la cara brillante de la membrana C01 a partir del análisis de las imágenes de AFM.

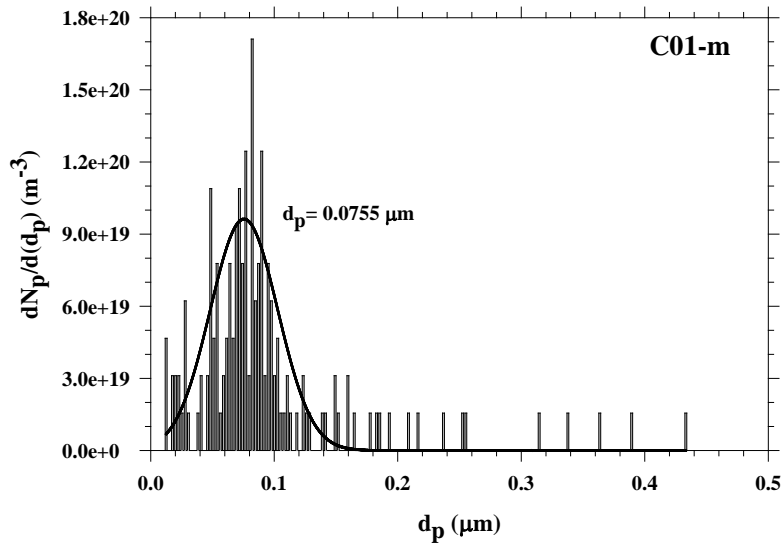


Figura 4. 44 Distribución de tamaño de poro en número de la cara mate de la membrana C01 a partir del análisis de las imágenes de AFM.

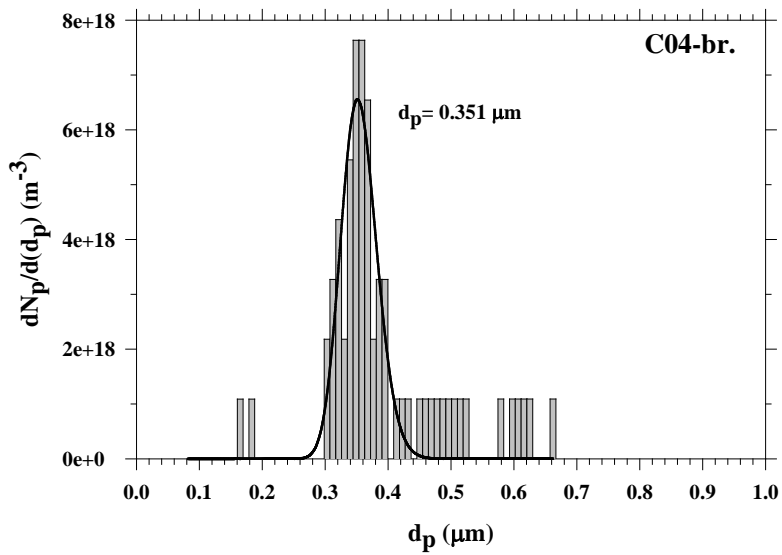
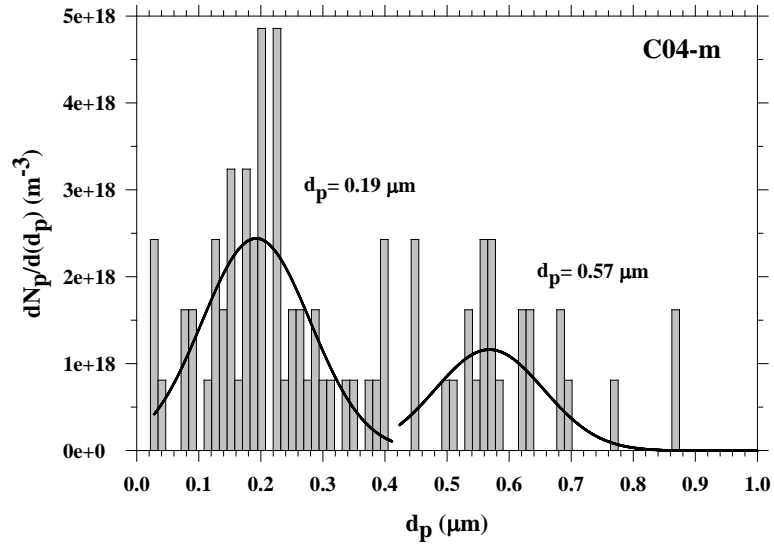
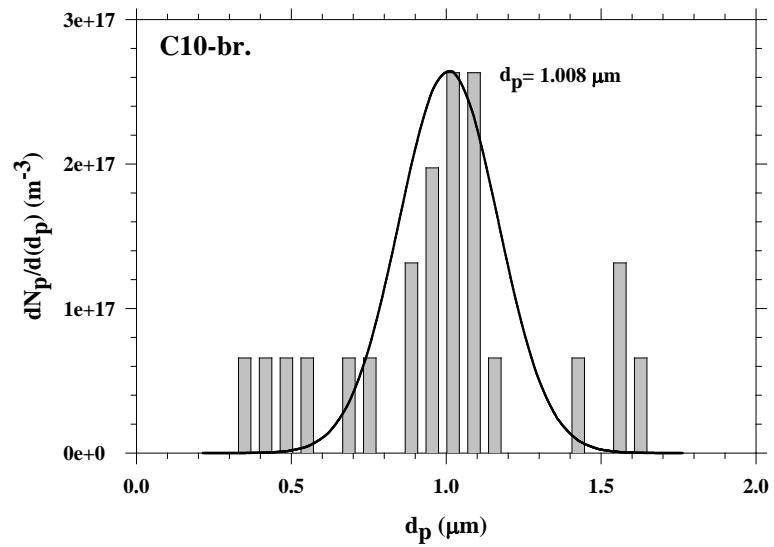


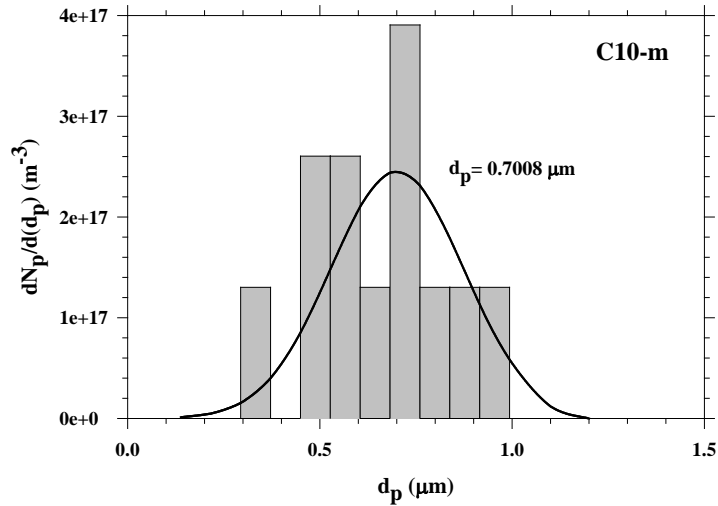
Figura 4. 45 Distribución de tamaño de poro en número de la cara brillante de la membrana C04 a partir del análisis de las imágenes de AFM.



**Figura 4. 46** Distribución de tamaño de poro en número de la cara mate de la membrana C04 a partir del análisis de las imágenes de AFM.



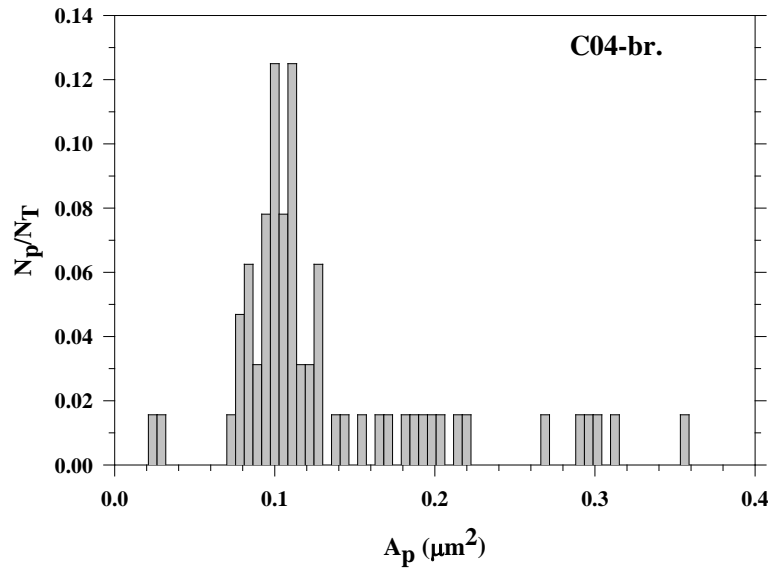
**Figura 4. 47** Distribución de tamaño de poro en número de la cara brillante de la membrana C10 a partir del análisis de las imágenes de AFM.



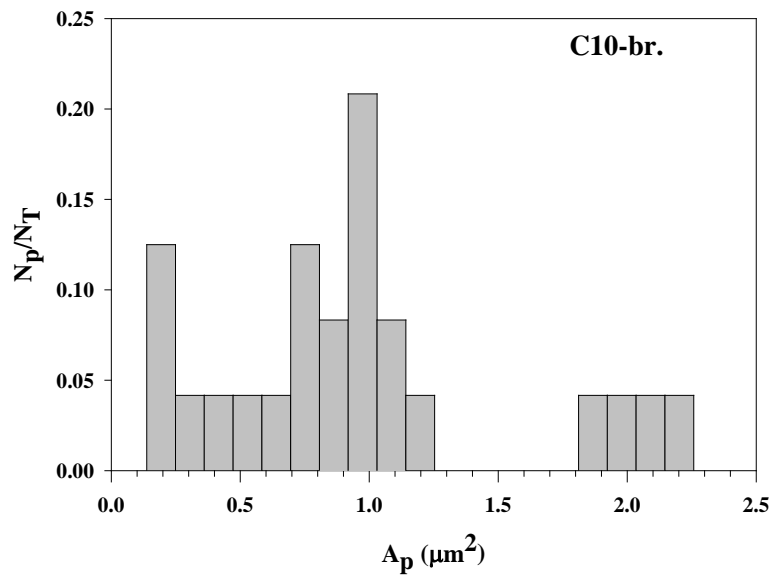
**Figura 4. 48** Distribución de tamaño de poro en número de la cara mate de la membrana C10 a partir del análisis de las imágenes de AFM.

No obstante, a fin de precisar mejor los resultados, hay que tener en cuenta otro factor característico en estas membranas: la presencia de poros múltiples, además de los poros simples. Esta presencia se pone de manifiesto cuando, al estudiar el área de los poros, vemos que hay un cierta población de ellos que tiene áreas mayores (ver figuras 4.49 y 4.50 donde se representa el número de poros  $-N_p-$  frente a su área). También se puede detectar al estudiar el factor de forma, ya que la presencia de poros múltiples conlleva la existencia de un cierto número de poros con factores de forma no próximos a 1. Esto se puede ver en las figuras 4.51 y 4.52 correspondientes a las membranas C04 y C10 respectivamente.

Al igual que ocurría con las membranas Anopore<sup>TM</sup>, el diámetro obtenido por esta última técnica es ligeramente inferior que por cualquiera de las otras, como se puede ver en las figuras comparativas de las técnicas aquí empleadas junto con algunos datos ya publicados (SEM y porometría de aire) (Figuras 4.53-4.55). Es de resaltar que, tanto para la membrana C01 como la C10, el diámetro estimado es todavía inferior para el caso de las imágenes de la cara que hemos denominado *mate*, cara por la cual se bombardea la muestra; sin embargo, para la C04, aparece una distribución bimodal con un máximo a valores inferiores al de la cara brillante y otro a valores superiores. Posiblemente, esto también se observe a partir de imágenes de SEM, pero en este caso no se puede analizar, pues las distribuciones corresponden a los valores medios de ambas caras.



**Figura 4. 49** Número de poros de la cara brillante de la membrana C04 en función de su área a partir del análisis de las imágenes de AFM.



**Figura 4. 50** Número de poros de la cara brillante de la membrana C10 en función de su área a partir del análisis de las imágenes de AFM.

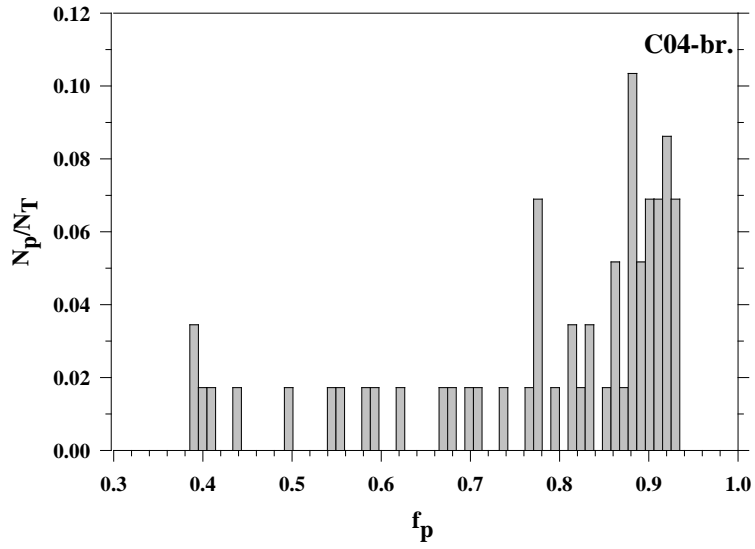


Figura 4. 51 Número de poros de la cara brillante de la membrana C04 en función del factor de forma a partir del análisis de las imágenes de AFM.

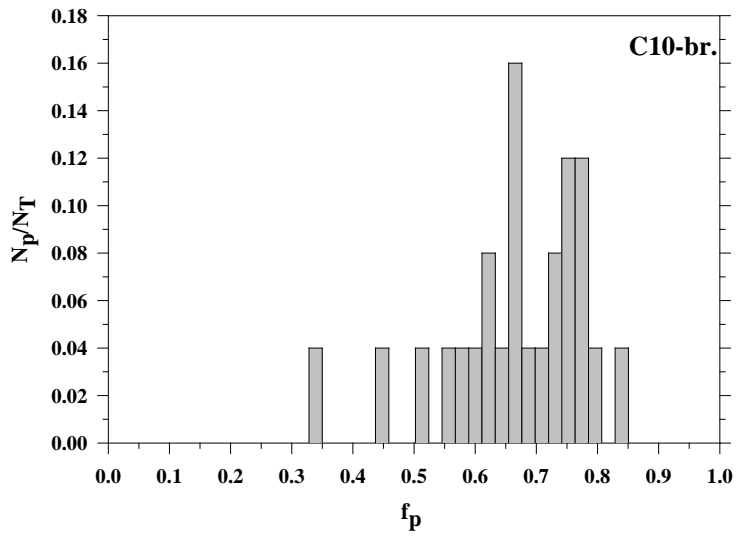


Figura 4. 52 Número de poros de la cara brillante de la membrana C10 en función del factor de forma a partir del análisis de las imágenes de AFM.

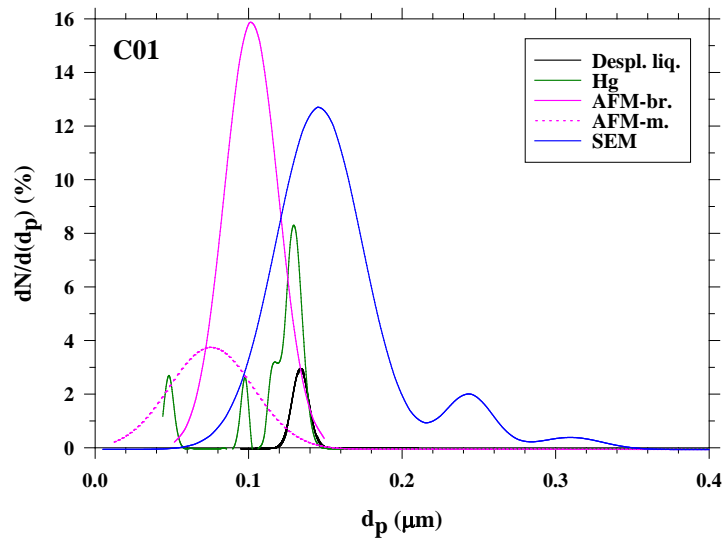


Figura 4. 53 Distribución de tamaños de poro por los distintos métodos para la membrana C01.

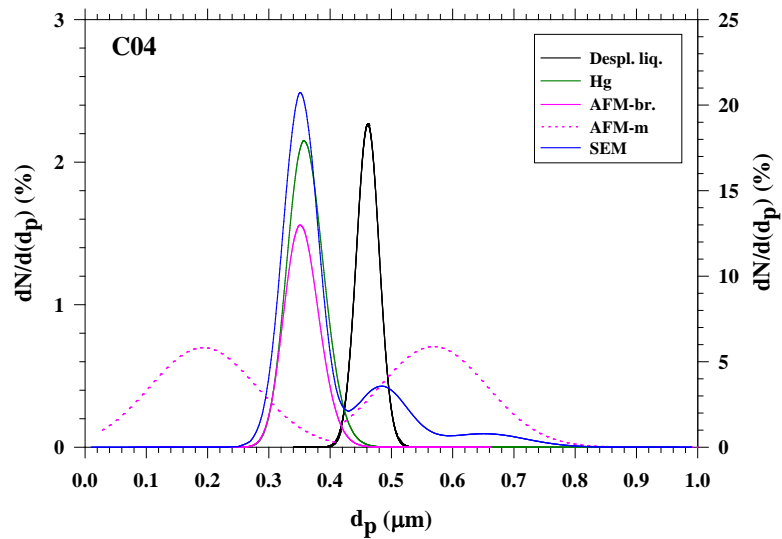
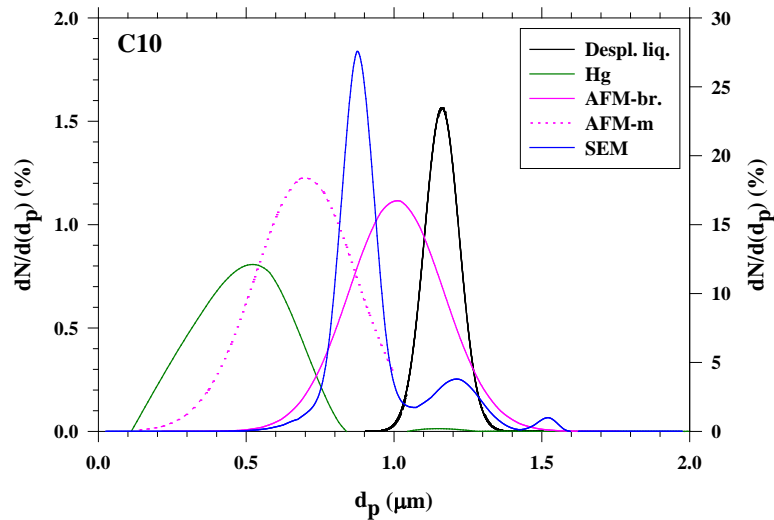


Figura 4. 54 Distribución de tamaños de poro por los distintos métodos para la membrana C04. Para más claridad en la gráfica se han usado escalas diferentes en ordenadas, de forma que los resultados de análisis de imagen corresponden al eje derecho.





**Figura 4.55** Distribución de tamaños de poro por los distintos métodos para la membrana C10. Para más claridad en la gráfica se han usado escalas diferentes en ordenadas, de forma que los resultados de análisis de imagen corresponden al eje derecho.

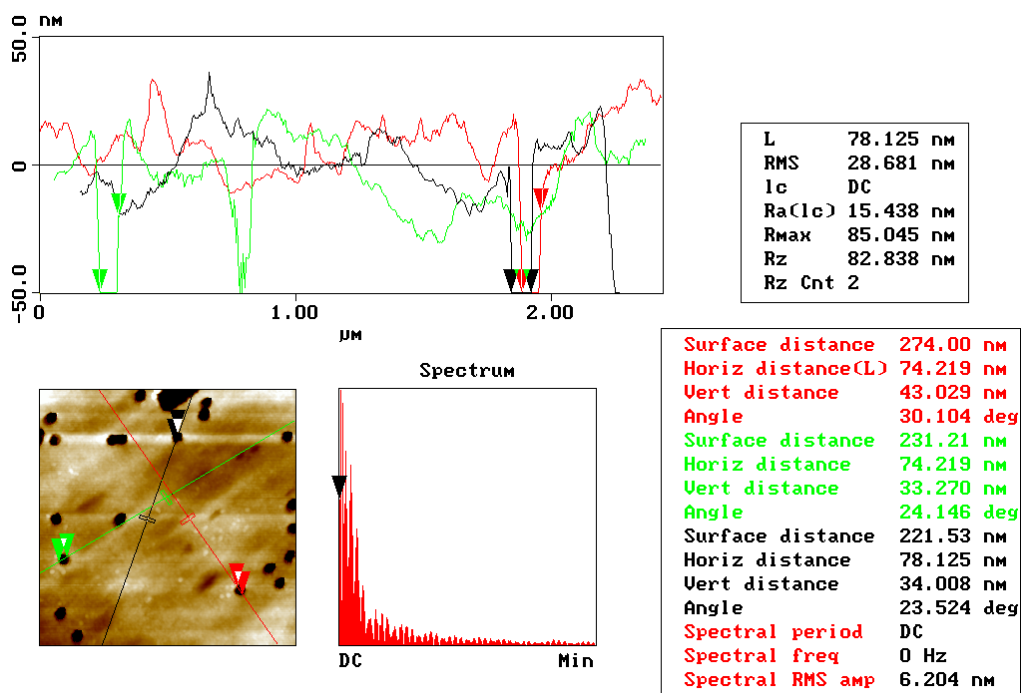
Podemos ver que tanto para la membrana C04 como para la C10, el diámetro obtenido por porometría de aire es mayor. Ello puede ser debido a que en la ecuación de Washburn estamos suponiendo un ángulo de contacto cero, lo que da diámetros mayores que si tomamos ángulos no nulos, como pudiera ser. Por otra parte, en todo momento estamos suponiendo que los poros son cilíndricos, y aunque la estructura de estas membranas es bastante regular, sin embargo, siempre habrá una cierta tortuosidad en los poros. No obstante, hay que tener en cuenta que en el caso de la C04, el valor de aire-líquido está en el medio de la campana de la capa activa y de una de las distribuciones de la cara mate; así que, el valor de aire-líquido puede corresponder al valor medio de poro de las dos caras.

Respecto a la membrana C10, efectivamente, el valor de aire-líquido está a la derecha, pero coincide bien con el pico de mercurio que hemos considerado como poros activos y con uno de los picos de la distribución multimodal de SEM. Hay que tener en cuenta que, en las imágenes de SEM, puede aparecer el mismo problema que teníamos con el soporte de las membranas Anopore<sup>TM</sup>; i.e., que estemos suponiendo que algunos de los huecos que no atraviesan la membrana son poros.

Como apoyo al estudio de la distribución de tamaños de poro a partir de las imágenes de AFM, podemos hacer el análisis de línea de las microfotografías. Así, por ejemplo, podemos ver la figura 4.56 donde se han trazado tres líneas que nos dan diámetros de **0.074  $\mu\text{m}$**  en dos de ellas y **0.078  $\mu\text{m}$**  en la otra. O bien hacer el análisis para una imagen donde se ha conseguido

aislar un solo poro (figura 4.57) de la membrana C04 en su parte brillante. Aunque la imagen en este caso no es muy buena, pues la resolución que se requiere es mayor que la que se podría obtener con el escáner utilizado, sin embargo el tamaño está de acuerdo con la distribución obtenida: **0.34  $\mu\text{m}$**  y **0.25  $\mu\text{m}$**  para cada una de las dos líneas elegidas, respectivamente.

**Figura 4. 56** Análisis de distintas líneas de una imagen topográfica de AFM de la cara mate de la



membrana C01.

Como último dato, a partir del análisis de imagen, tanto para las imágenes por microscopía de fuerza atómica como por microscopía electrónica, se ha obtenido la densidad de poros, que aparece recogida en la tabla 4.16.

$N_p$ ( $\text{m}^{-2}$ )		AFM	SEM
C01	Brillante	$4.726 \cdot 10^{12}$	$4.53 \cdot 10^{12}$
	Mate	$6.144 \cdot 10^{12}$	
C04	Brillante	$0.643 \cdot 10^{12}$	$1.07 \cdot 10^{12}$
	Mate	$0.820 \cdot 10^{12}$	
C10	Brillante	$0.106 \cdot 10^{12}$	$0.11 \cdot 10^{12}$
	Mate	$0.132 \cdot 10^{12}$	

**Tabla 4. 16** Densidad de poros para las membranas Cyclopore™, obtenida a partir del análisis de las imágenes de AFM y SEM.

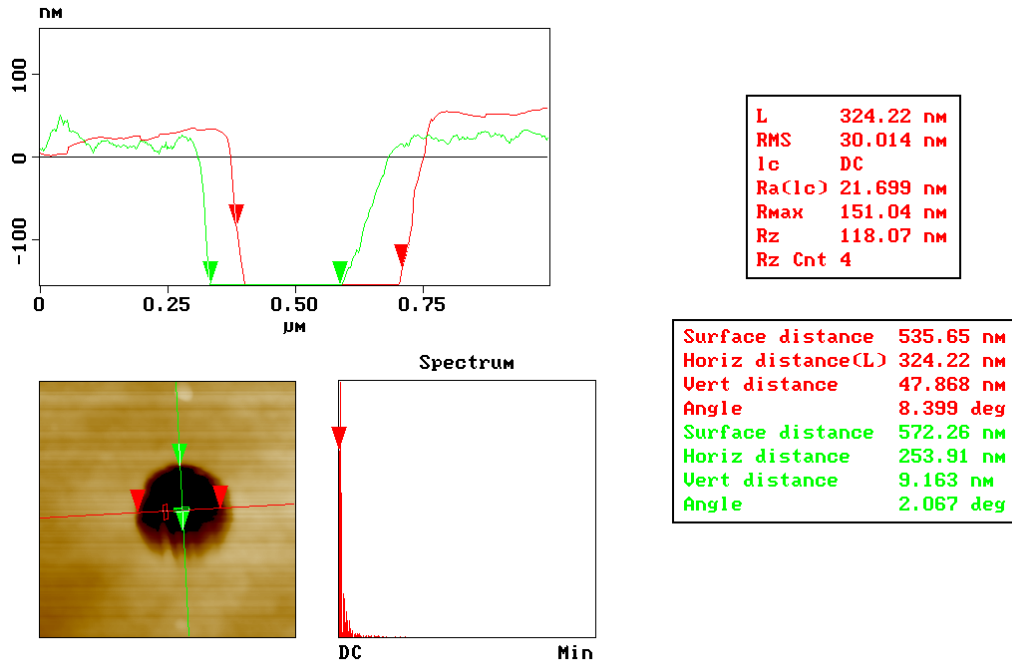


Figura 4. 57 Análisis de línea de un poro de la cara brillante de la membrana C04 a partir del zoom de una imagen de AFM.

Para todas las membranas se cumple que la densidad de poros de la cara brillante es menor que la de la cara mate, debido a que en el análisis de imagen de esta última cara habíamos visto que se detectaban como poros, hundimientos en la superficie procedentes del bombardeo con iones poco energéticos. Por otra parte, y como es lógico, esa densidad de poros disminuye al aumentar el tamaño de poro de manera muy notable.

Por último, recordar el valor de la densidad nominal, dado en la tabla 4.9, donde para la membrana C01 era  $6.0 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$ ,  $1.0 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$  para la C04 y  $0.2 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$  para la C10; valores que se hayan más próximos a los resultados obtenidos para la cara mate que para la cara brillante.

### C. MEMBRANAS GELMAN™

Como ya se comentó en la introducción de este capítulo, vamos a acabar con el estudio de dos tipos de membranas de microfiltración: HT Tuffryn® de polisulfona y GH Polypro® de polipropileno, con tamaños nominales de 0.2 µm y 0.45 µm, en ambos casos.

#### C1. DESCRIPCIÓN DE LAS MEMBRANAS

Estas membranas suministradas por Gelman Sciences, son discos de polisulfona (HT Tuffryn®) y de polipropileno (GH Popypro®) de 47 mm de diámetro y con diámetro de poro nominal de 0.2 µm y 0.45 µm.

En la tabla 4.17 se especifican los parámetros de estas membranas suministrados por el fabricante.

		HT Tuffryn® <sup>4</sup>	
<b>Diámetro (µm)</b>		0.2	0.45
<b>Material</b>		Polisulfona hidrófila	
<b>Flujo típico de agua<sup>a</sup> (mL/min·cm<sup>-2</sup>)</b>		12	50
<b>Pto. de burbuja en agua (10<sup>5</sup> Pa)</b>		2.5	1.5
<b>Flujo típico de aire<sup>b</sup> (L/min·cm<sup>-2</sup>)</b>		3	7
<b>Espesor (µm)</b>		165	
<b>Índice de refracción</b>		1.633	
<b>Esterilización</b>		Autoclavable a 121 °C y 1 bar durante 15 min o por óx. de etileno.	

		GH Polypro® <sup>5</sup>	
<b>Diámetro (µm)</b>		0.2	0.45
<b>Material</b>		Polipropileno hidrófilo	
<b>Flujo típico de agua<sup>a</sup> (mL/min·cm<sup>-2</sup>)</b>		10	25
<b>Pto. de burbuja en agua (10<sup>5</sup> Pa)</b>		2.6	1.4

**Tabla 4. 17** Datos nominales del fabricante para los filtros Gelman Sciences.

<sup>a</sup>Velocidad inicial de filtración por unidad de área, con agua prefiltrada a 25° C y 0.7·10<sup>5</sup> Pa.

<sup>b</sup>Velocidad inicial de filtración por unidad de área, con aire prefiltrado a 25° C y 0.7·10<sup>5</sup> Pa.

<sup>4</sup> En lo siguiente nos referiremos a estas membranas como TUF; TUF2 y TUF45, según el diámetro de poro nominal.

<sup>5</sup> En lo siguiente nos referiremos a estas membranas como GHP; GHP2 y GHP45, según el diámetro de poro nominal.

En este caso el fabricante también suministra una tabla (ver tabla 4.18) con los datos de resistencia química de las membranas, habiendo sido expuestas al producto químico durante 48 horas a 25 °C.

## B2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL (AFM)

Las imágenes de microscopía de fuerza atómica se han realizado por ambas caras de las membranas. Para distinguir una cara de otra le hemos dado una denominación de acuerdo con el aspecto externo a vista del observador aunque en algún caso, como ya se verá, no coincide exactamente con la realidad microscópica. Así, para las membranas GHP distinguimos entre una cara brillante y una mate mientras que para las membranas HT Tuffryn hablaremos de una cara lisa y otra rugosa aunque el posterior análisis de la rugosidad a partir de las imágenes de AFM nos van a dar un valor mayor para la cara “lisa” que para la “rugosa”.

En las figuras 4.58-4.61 se muestran las dos caras de las membranas, donde se puede apreciar la clara diferencia entre ambas. Para el caso de la membrana TUF45 vemos que el tamaño de poro es demasiado grande para el escáner con que se trabajó, hecho que se va a confirmar a la hora de estudiar las distribuciones de tamaños de poro. Esto es así, ya que, a pesar de tener las GHP45 y TUF45 el mismo tamaño de poro nominal, la diferencia es notable en el tamaño real. Lo mismo ocurre al comparar las membranas con tamaño nominal de 0.2  $\mu\text{m}$ .

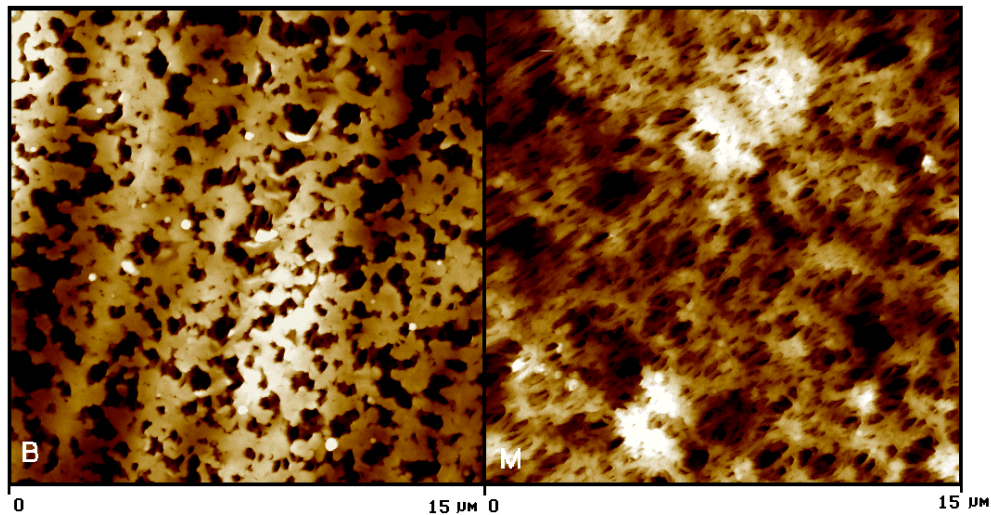
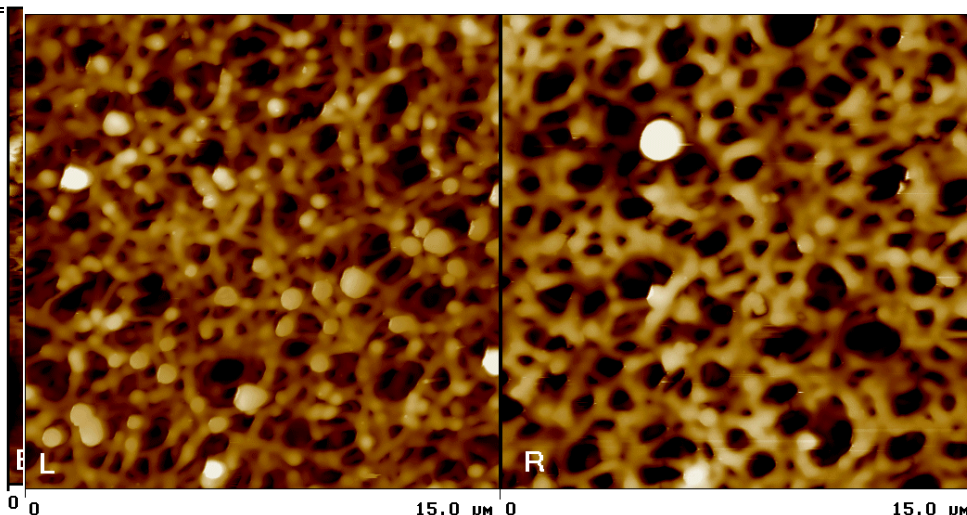


Figura 4. 58 Microfotografías de AFM de la membrana GHP2 por ambas caras: brillante (B) y mate (M).

ÁCIDOS

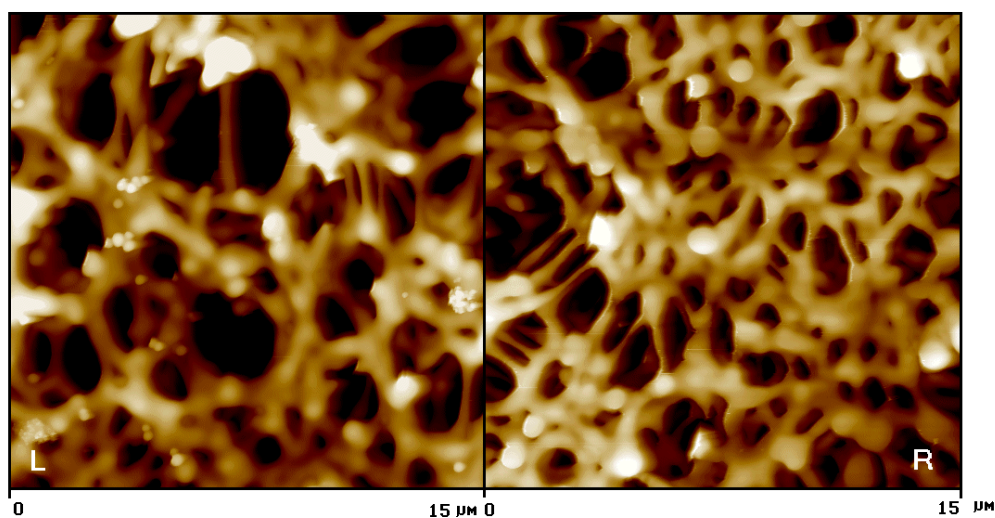
4.- MEMBRANAS DE MICROFILTRACIÓN

Ác. acético glacial R	Ác. acético, 10% R	Ác. clorhíd., 1N R	Ác. sulfúrico conc. NR/R
Ác. acético, 90% R	Ác. clorhíd. conc. R	Ác. nítrico conc. NR/R	Ác. sulfúrico, 6N R
Ác. acético, 30% R	Ác. clorhíd., 6N R	Ác. nítrico, 6N R	
<b>ALCOHOLES</b>			
Alc. amílico R	Alc. etílico R	Alc. isopropílico R	Alc. propílico R
Alc. bencílico NR/R	Alc. butílico R	Alc. metílico R	
<b>BASES</b>			
Hidróx. amónico, 3N R	Hidróx. potásico, 3N R	Hidróx. sódico, 6N R	
Hidróx. amónico, 6N R	Hidróx. sódico, 3N R		
<b>ÉSTERES</b>			
Acetato de amilo NR/R	Acetato cellosolva NR/R	Acetato de iso-propilo NR/R	Acetato metílico NR/R
Acetato de butilo NR/R	Acetato de etilo NR/R		
<b>ÉTERES</b>			
Dioxano RL/R	Éter isopropílico NR/R	Tetrahidrofurano/ -/R	
Éter etílico R/R	Tetrahidrofurano NR/R	agua(50/50,v,v)	
<b>GLICOLES</b>			
Etilenglicol R	Glicerina R	Propilenglicol R	
<b>HIDROCARBUROS AROMÁTICOS</b>			
Benceno NR/R	Tolueno NR/R	Xileno NR/R	
<b>HIDROCARBUROS HALOGENADOS</b>			
Cloroformo NR/R	Dicloroetileno NR/R	Freón TMC® NR/R	Tetracloruro de NR/R
Cloroetano NU® NR/R	Dowclene WR® NR/R	Genosolve D® R	carbono
Cloruro de Metileno NR/R	Freón TF® R	Percloroetileno NR/R	Tricloroetileno NR/R
<b>CETONAS</b>			
Acetona NR/R	Metil etil cetona NR/R	Metil isobutil cetona NR/R	
Ciclohexanona NR/R			
<b>ACEITES</b>			
Aceite de semilla de algodón R	Aceite lubricante MIL-L-7808 R	Aceite de maní R	
		Aceite de sésamo R	
<b>COMPUESTOS FOTOSENSIBLES</b>			
Positiva NR/-	Negativa NR/-		
<b>COMPUESTOS DIVERSOS</b>			
Agua R	Fenol, licuado NR/R	Hexano, seco R	Skydrol 500® NR/R
Anilina NR/R	Formaldehído, 37% R	Piridina NR/R	Sulfóx. dimetílico NR/R
Dimetil formamida NR/R	Formaldehído, 4% R	Queroseno R	Trementina NR/R
	Gasolina R		
Clave:	<p><b>R</b>= <i>Resistente</i>. No cambio significativo en el caudal o punto de burbuja de la membranas.</p> <p><b>RL</b>= <i>Resistencia limitada</i>. Cambios moderados en las propiedades o dimensiones físicas de la membrana. El filtro puede resultar adecuado para usos no críticos y a corto plazo.</p> <p><b>NR</b>: <i>No resistente</i>. La membrana es básicamente inestable. En la mayoría de los casos se ha observado contracción o aumento en el volumen de la membrana. Una exposición prolongada puede debilitar gradualmente el filtro o disolverlo parcialmente.</p>		



brillante (B) y mate (M).

**Figura 4. 60** Microfotografías de AFM de la membrana TUF2 por ambas caras:  
lisa (L) y rugosa (R).



**Figura 4. 61** Microfotografías de AFM de la membrana TUF45 por ambas caras: lisa (L) y rugosa (R).

### Rugosidad

Las rugosidades de las membranas, obtenidas a partir de las imágenes de AFM se presentan en la tabla 4.19; el campo barrido en este caso era de  $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ .

$R_a$ (nm)	GH Polypro	
	C. brillante	C. mate
GHP2	$93.9 \pm 0.5$	$105.1 \pm 0.4$
GHP45	$133 \pm 4$	$239.9 \pm 1.0$

$R_a$ (nm)	HT Tuffryn	
	C. lisa	C. rugosa
TUF2	$141 \pm 6$	$139 \pm 9$
TUF45	$283 \pm 4$	$208 \pm 20$

**Tabla 4. 19** Valores de la rugosidad media a partir del análisis de las microfotografías de AFM para ambas caras de las membranas Gelman<sup>TM</sup> (área barrida:  $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ ).

Se puede ver la elevada rugosidad de estas membranas, lo cual se aprecia por simple inspección visual de las imágenes de AFM. En la figura 4.62 se puede comprobar este hecho, por ejemplo, para la capa brillante de la membrana GHP45. Al igual que para el resto de las membranas analizadas, observamos que la rugosidad aumenta con el tamaño de poro de las muestras.



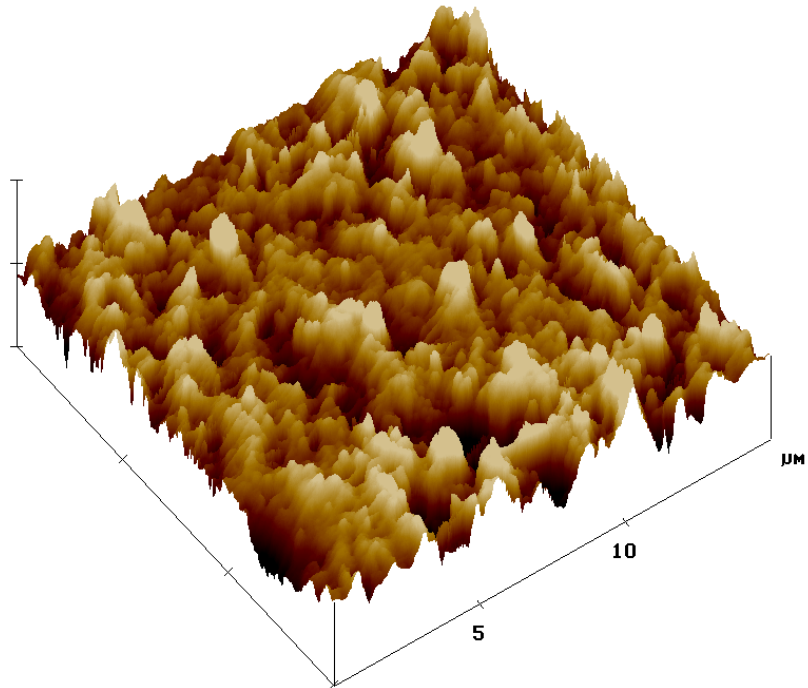


Figura 4. 62 Imagen topográfica de AFM de la membrana GHP45 por su cara brillante.

### C3. POROSIDADES

Para estas membranas de microfiltración, la porosidad se ha estudiado utilizando dos métodos: penetración de gases y porosimetría de mercurio, obteniéndose los valores recogidos en la tabla 4.20.

	Penetración de gases	Porosimetría de Hg
TUF2	62 ± 4	77 ± 5
TUF45	61 ± 3	78.7 ± 1.1
GHP2	57.270 ± 0.0118	63.7 ± 0.8
GHP45	64 ± 2	86.3 ± 0.5

Tabla 4. 20 Porosidades medias (en tanto por ciento) obtenidas a partir de penetración de gases y porosimetría de mercurio, para las HT Tuffryn<sup>®</sup> y GH Polypro<sup>®</sup>.

En todos los casos vemos que el valor obtenido en las medidas de penetración de gases

es menor que en el caso de la porosimetría de mercurio, aunque podemos decir que son más fiables las primeras que estas últimas. Esta afirmación la hacemos en base a las curvas de intrusión de mercurio (ver figura 4.63) donde se puede ver, en todos los casos, que en la parte final de la curva la pendiente es creciente, lo que indica un efecto de compresibilidad del material por el mercurio. Aunque se hizo una corrección para compensar la compresibilidad, los valores de la porosidad siempre estarán más sobreestimados en este caso que en el de penetración de gases. Ya se ha comentado que una de las ventajas de este método es precisamente ésta, el no dañar ni deformar la estructura de la membrana.

#### C4. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PORO

En estas membranas, la distribución de tamaños de poro ha sido estudiada por porosimetría de mercurio. Igual que ocurría con las membranas Cyclopore<sup>TM</sup> y Anopore<sup>TM</sup> de mayor tamaño de poro, al ser membranas de microfiltración, no es posible aplicar el método de adsorción-desorción de gases para el estudio del tamaño de poro presente en las muestras; de modo que en este caso sólo se han realizado medidas de adsorción, a partir de las cuales se ha obtenido el área específica de membrana, aplicando la teoría BET a las isotermas de adsorción. Los valores de estas áreas para cada una de las membranas son (tabla 4.21):

	$S_B$ (m <sup>2</sup> /g)
<b>GHP2</b>	16.7 ± 1.0
<b>GHP45</b>	13.2 ± 0.3
<b>TUF2</b>	7.89 ± 0.10
<b>TUF45</b>	6.03 ± 0.14

**Tabla 4. 21** Valores del área BET para las membranas GHP2, GHP45, TUF2 y TUF45.

Se observa que las membranas GHP tiene mayor área específica que las TUF. Además, para un mismo tipo de membrana, como era de esperar, la de menor tamaño de poro posee una superficie específica más alta. En este caso, no es posible encontrar una correlación clara entre el área BET y la porosidad, ya que las cuatro membranas tienen valores muy similares de éste último parámetro (ver tabla 4.20).

#### Porosimetría de mercurio

Comenzaremos primero analizando las membranas de polisulfona, GHP2 y GHP45, cuyas distribuciones de tamaño de poro se muestra en las figuras 4.64 y 4.65, respectivamente.

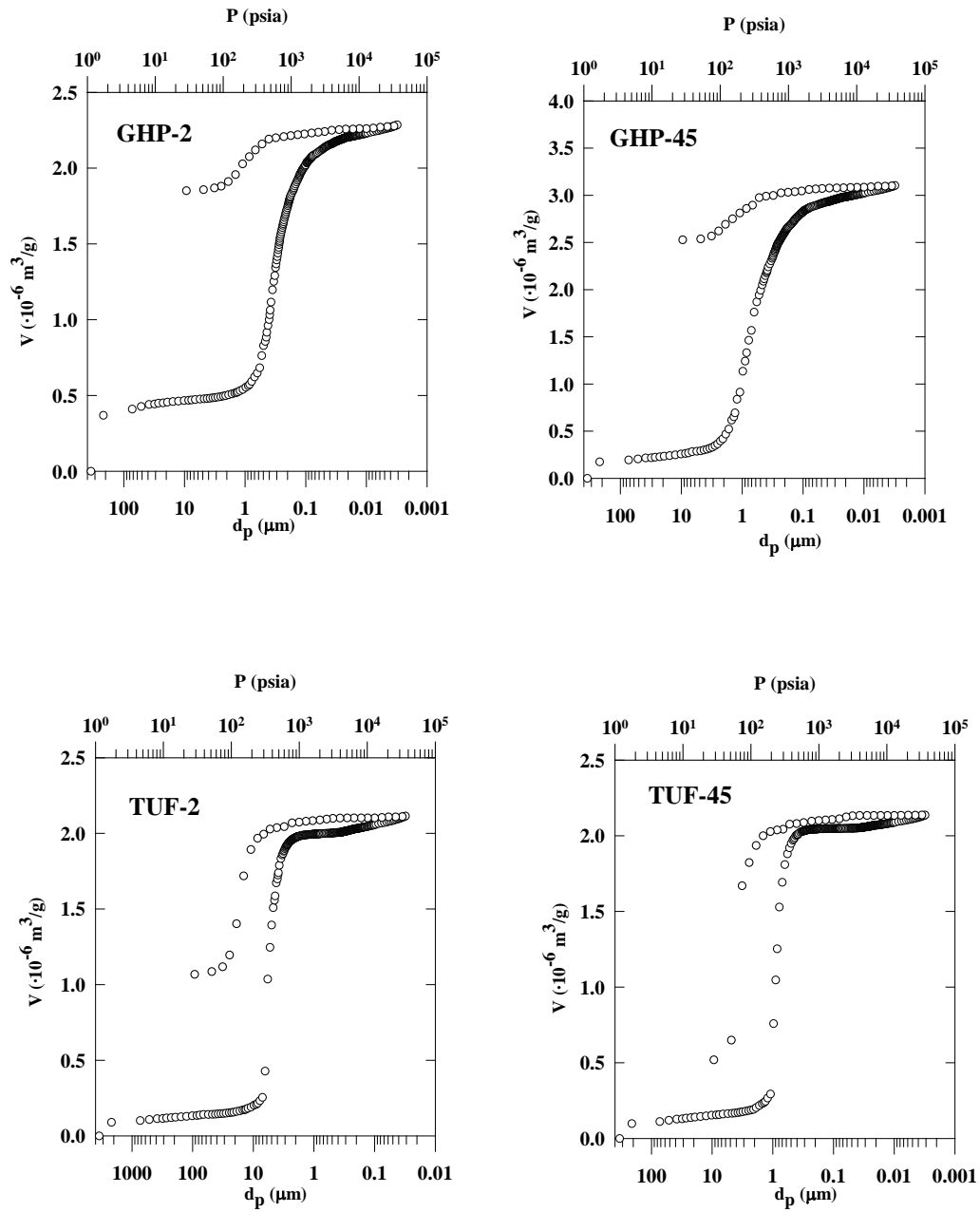


Figura 4. 63 Curvas de intrusión y extrusión de mercurio para las membranas Gelman<sup>TM</sup>.

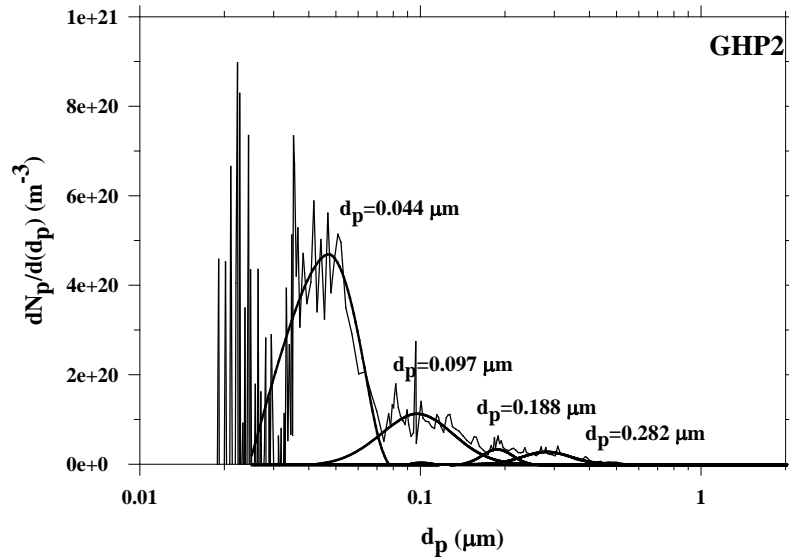


Figura 4. 64 Distribución de tamaño de poro en número de la membrana GHP2 por porosimetría de mercurio.

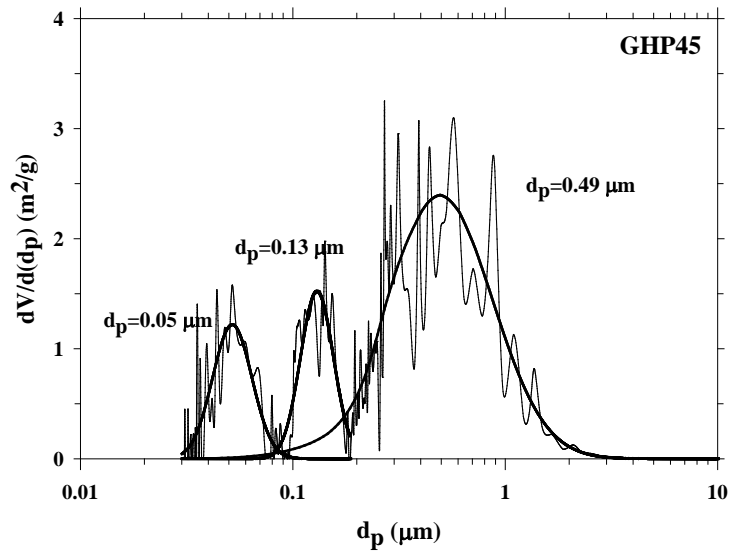


Figura 4. 65 Distribución de tamaño de poro en volumen de la membrana GHP45 por porosimetría de mercurio.

En la figura 4.64 distinguimos, al menos, cuatro distribuciones, de las cuales las dos primeras corresponden a los intersticios y pequeños espacios que quedan en la estructura de la membrana, mientras que las otras dos (ver tabla 4.22) nos dan el tamaño de poro de la membrana, no lejos del valor nominal ( $0.2 \mu\text{m}$ ).

De igual forma, en la membrana GHP45, tenemos las dos primeras distribuciones correspondientes a los intersticios y una tercera a la distribución real de tamaño de poro. En este caso se ha preferido mostrar la distribución en volumen en lugar de en número por la gran diferencia de escala entre unos picos y otros.

	$d_p (\mu\text{m})$
<b>GHP2</b>	$0.19 \pm 0.12$
	$0.28 \pm 0.15$
<b>GHP45</b>	$0.49 \pm 0.16$

**Tabla 4. 22** Diámetro de poro medio de las membranas GHP2 y GHP45, por porosimetría de mercurio.

Si comparamos estos resultados con los datos de porometría de aire (27), encontramos que en ambos casos el valor obtenido por este último método es inferior al dado en porosimetría de mercurio (ver figuras 4.66 y 4.67). Este comportamiento es lógico pues en porometría de aire-líquido, estamos determinando el diámetro de poro en la parte más estrecha de éste, i.e., el que condiciona el flujo.

Haciendo el mismo análisis para las membranas de polisulfona (TUF2 y TUF45) (figuras 4.68 y 4.69) encontramos unas distribuciones bastante amplias, que se han ajustado (haciendo uso del software Peak-fit<sup>TM</sup>) a tres distribuciones lognormales (ver tabla 4.23). Los dos valores iniciales de las distribuciones son similares para las dos membranas, lo que hace pensar que de nuevo corresponda al valor del espacio entre las moléculas e intersticios de la estructura; mientras que los valores finales, que parecen corresponder con el valor del diámetro de poro medio, difieren notablemente del valor nominal dado por el fabricante.

	$d_p (\mu\text{m})$
<b>TUF2</b>	$0.64 \pm 0.05$
<b>TUF45</b>	$0.95 \pm 0.15$

**Tabla 4. 23** Diámetros de poro medio de las membranas TUF2 y TUF45, por porosimetría de mercurio.

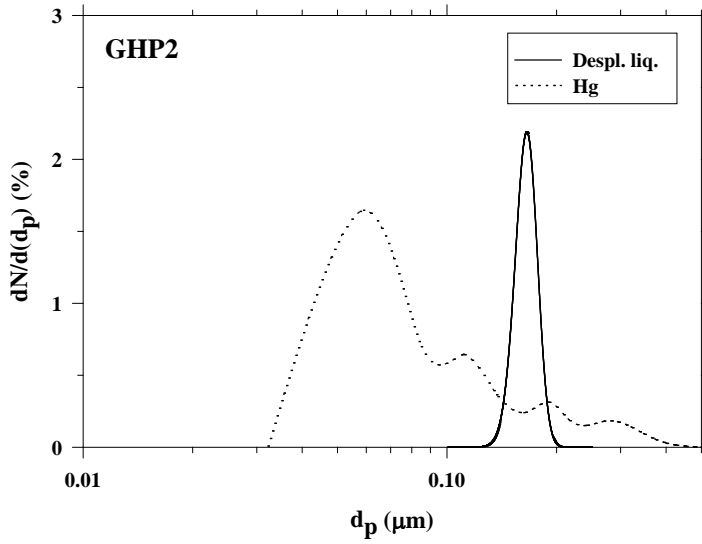
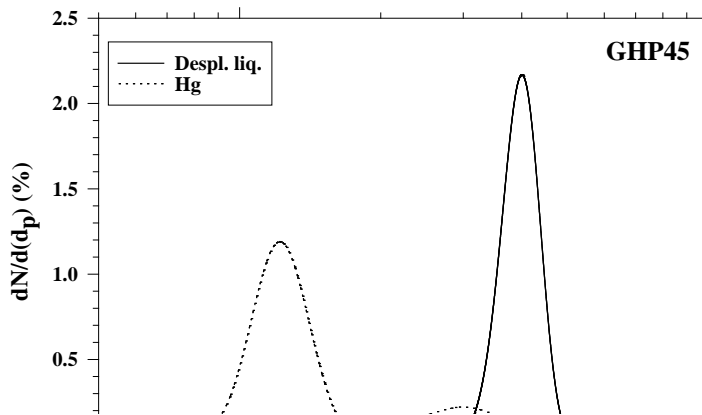
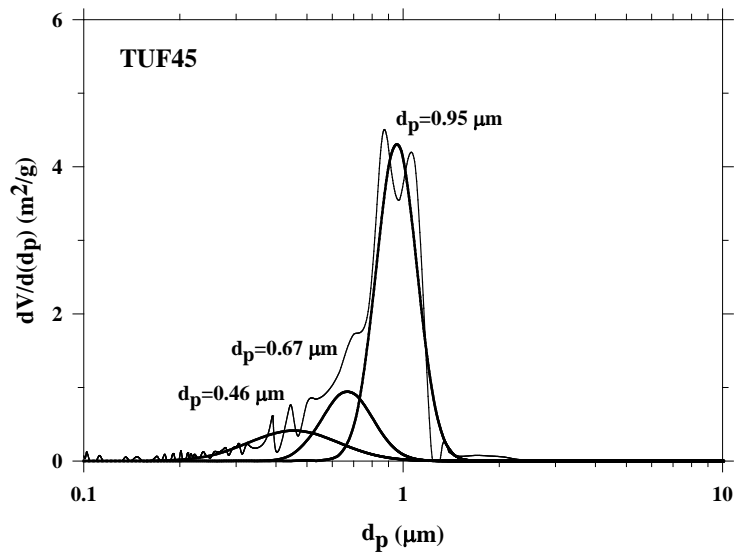


Figura 4. 66 Gráfica comparativa de las distribuciones de tamaño de poro en número obtenidas por porosimetría de mercurio y desplazamiento de aire-líquido para la membrana GHP2.



Figur

Figur:



as por

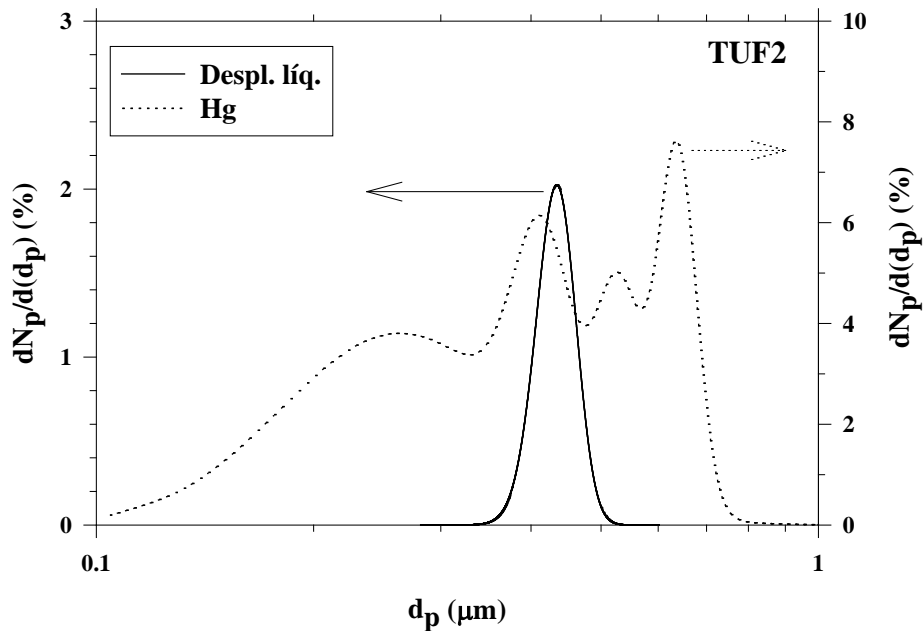
tría de

mercurio.

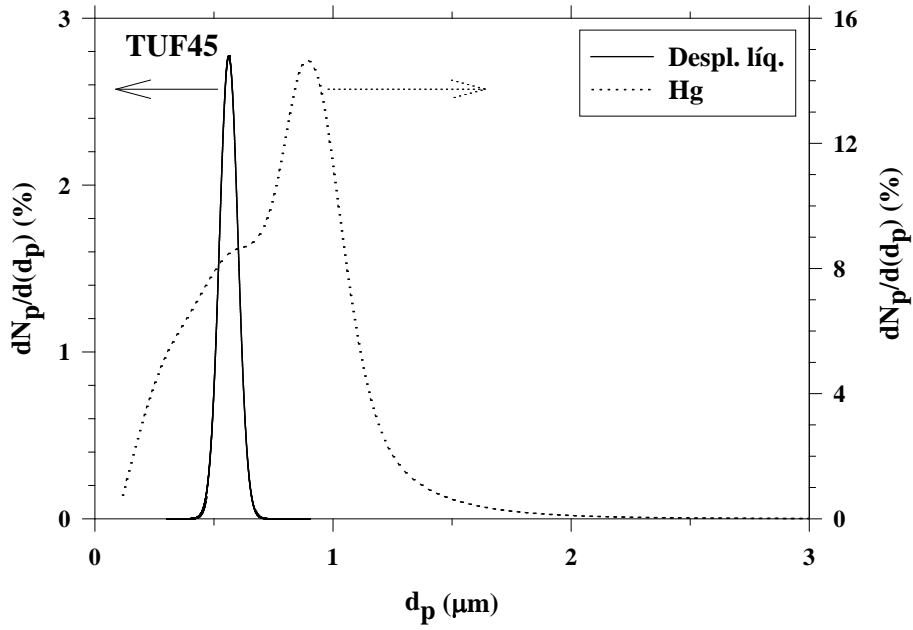
**Figura 4. 69** Distribución de tamaño de poro en volumen de la membrana TUF45 por porosimetría de mercurio.

Si estos datos los comparamos con los resultados por desplazamiento de gas-líquido (ver figuras 4.70 y 4.71), de nuevo nos encontramos que el valor coincide con uno solo de los picos de la curva de porosimetría de mercurio. Igual que en el caso anterior, esto se debe a que aire-líquido detecta el tamaño de poro de la zona más estrecha del mismo (ver figura 4.72).

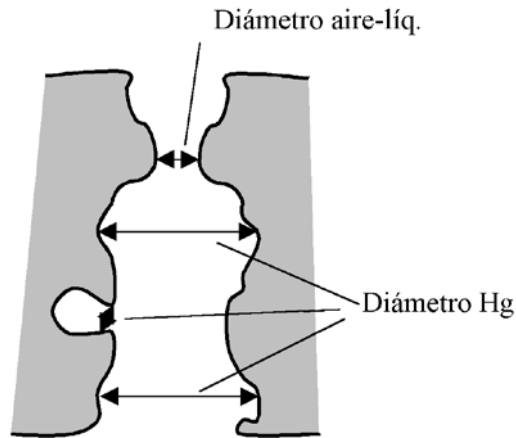
Con el análisis de estas últimas membranas suministradas por Gelman™, finalizamos este capítulo dedicado a la aplicación de diversas técnicas de caracterización a membranas de microfiltración, de forma que su estudio sea lo más amplio posible.



**Figura 4. 70** Gráfica comparativa de las distribuciones de tamaño de poro obtenidas por porosimetría de mercurio y desplazamiento de aire-líquido para la membrana TUF2.



**Figura 4. 71** Gráfica comparativa de las distribuciones de tamaño de poro obtenidas por porosimetría de mercurio y desplazamiento de aire-líquido para la membrana TUF45.



**Figura 4. 72** Esquema de los diámetros de poro detectados por porosimetría de mercurio y por porosimetría de aire.



## REFERENCIAS

1. Rigby, W.R., Cowieson, D.R., Davies, N.C., Furneaux, R.C., "An anodizing process for the production of inorganic microfiltration membranes", *Trans. Inst. Metal Finish*, 68 (1990) 95.
2. Furneaux, R.C., Rigby, W.R., Davidson, A.P., "The formation of controlled porosity membranes from anodically oxidized aluminum", *Nature*, 337 (1989) 147.
3. Thomas, M.P., Landham, P.R., Butler, E.P., Cowieson, D.R., Barlow, E., Kilmartin, P., "Inorganic ultrafiltration membranes prepared by a combination of anodic film and sol-gel technologies", *J. Memb. Sci.*, 61 (1991) 215.
4. Arribas, J.I., Martínez, F., Hernández, A., Prádanos, P., Caruana, G., "Morphological study of surface inorganic membranes by scanning electron microscopy and image analysis", *Key Eng. Materials*, 61-62 (1991) 371.
5. Catálogo Anotec Separations Limited, Beaumont Business Center, Beaumont Close Banbury, Oxon, Gran Bretaña.
6. Thomas, M.P., Landham, P.R., Butler, E.P., Cowieson, D.R., Barlow, E., Kilmartin, P., "Inorganic ultrafiltration membranes prepared by a combination of anodic film and sol-gel technologies", *J. Memb. Sci.*, 61 (1991) 215.
7. Kim, K.J., Fane, A.G., Fell, C.J.D., Joy, D.C., "Fouling mechanisms of membranes during protein ultrafiltration", *J. Memb. Sci.*, 68 (1992) 79.
8. Dalvie, S.K., Baltus, R.E., "Transport studies with porous alumina membranes" *J. Memb. Sci.*, 71 (1992) 247.
9. Bowen, W.R., Gan, Q., "Properties of microfiltration membranes: flux loss during constant pressure permeation of Bovine Serum Albumin", *Biotechnology and Bioengineering*, 38 (1991) 688.
10. Bowen, W.R., Gan, Q., "Properties of microfiltration membranes: the effects of adsorption and shear on the recovery of an enzyme", *Biotechnology and Bioengineering*, 40 (1992) 491.
11. Bowen, W.R., Hilal, N., Lovitt, R.W., Williams, P.M., "Atomic force microscope studies of membranes: Surface pore structures of Cyclopore and Anopore membranes", *J. Memb. Sci.*, 110 (1996) 233.
12. Technical Bulletin, Whatman Scientific Limited, Maidstone, Kent, Gran Bretaña.

13. Hansma, P.K., Tersoff, "Scanning tunneling microscopy", J. Appl. Phys., 61 (1987) R1.
14. Kim, K.J., Fane, A.G., Fell, C.J.D., Suzuki, T., Dickson, M. R., "Quantitative microscopic study of surface characteristics of ultrafiltration membranes", J.Memb. Sci., 54 (1990) 89.
15. Palacio, L., Prádanos, P., Calvo, J.I., Hernández, A., "Gas penetration method and other techniques applied to membrane characterization", Thin Solid Films (1998) *enviado*.
16. Hernández, A., Martínez, F., Martín, A., Prádanos, P., "Porous structure and surface charge density on the walls of microporous alumina membranes", J. Colloid Interface Sci., 173 (1995) 284.
17. Hernández, A., Calvo, J.I., Prádanos, P., Palacio, L., Rodríguez, M.L., de Saja, J.A., "Surface structure of microporous membranes by computerized SEM image analysis to Anopore filters", J. Memb. Sci., 137 (1997) 89.
18. Prádanos, P., "Estudio y caracterización de membranas de ultrafiltración. Su aplicación a procesos de interés enológico", Tesis doctoral, Univ. de Valladolid, Valladolid, España (1994).
19. Martínez, L. "Estudio e interpretación de la selectividad iónica de membranas microporosas de policarbonato. Modelo de carga espacial", Tesis doctoral, Univ. Valladolid, Valladolid, España (1985).
20. Martínez, F., Arribas, J.I., Tejerina, F., "Quantitative microscopic study of surface characteristics of track-etched membranes", J. Memb. Sci., 36 (1988) 19.
21. Calvo, J.I., "Caracterización de membranas de microfiltración. Aspectos estructurales y funcionales", Tesis doctoral, Univ. Valladolid, Valladolid, España (1995).
22. Calvo, J.I., Hernández, A., Caruana, G., Martínez, L., "Pore size distributions in microporous membranes. I. Surface study of track-etched filters by image analysis", J. Colloid Interface Sci., 175 (1995) 138.
23. Calvo, J.I., Hernández, A., Prádanos, P., Martínez, L., Bowen, W.R., "Pore size distributions in microporous membranes. II. Bulk characterization of track-etched filters by air porometry and mercury porosimetry", J. Coll. & Interface Sci., 176 (1995) 467.
24. Calvo, J.I., Hernández, A., Prádanos, P., Tejerina, F., "Charge adsorption and zeta potential in cyclopore membranes", J. Colloid Interface, 181 (1996) 399.

25. Hernández, A., Calvo, J.I., Prádanos, P., Tejerina, “Pore size distributions in microporous membranes. A critical analysis of the bubble point extended method”, *J. Memb. Sci.*, 112 (1996) 1.
26. Hernández, A., Calvo, J.I., Prádanos, P., Tejerina, F., “Pore size distributions of track-etched membranes; comparison of surface and bulk porosities”, *Colloids and Interfaces A*, 138 (1998) 391.
27. Palacio, L., Herrera, Y., Calvo, J.I., Prádanos, P., Hernández, A., “Caracterización de materiales inorgánicos y poliméricos microporosos mediante un método de desplazamiento gas-líquido”, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 36 (1997) 242.

## *Capítulo 5: MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN*

- A. Membranas de poliamida aromática
  - A1. Descripción de las membranas
  - A2. Análisis de la composición de la membrana
  - A3. Caracterización de la estructura superficial: imágenes topográficas (AFM)
  - A4. Porosidades
  - A5. Distribución de tamaños de poro
  - A6. Caracterización eléctrica
  - A7. Estudio de la hidrofobicidad e hidrofiliidad
  
- B. Membranas de polisulfona
  - B1. Descripción de las membranas
  - B2. Análisis de la composición de la membrana
  - B3. Caracterización de la estructura superficial: AFM y SEM
  - B4. Porosidades
  - B5. Distribución de tamaños de poro
  - B6. Caracterización eléctrica
  - B7. Estudio de la hidrofobicidad e hidrofiliidad
  
- C. Membranas cerámicas tubulares
  - C1. Descripción de las membranas
  - C2. Caracterización de la estructura superficial: imágenes topográficas (AFM)
  - C3. Porosidades
  - C4. Distribución de tamaños de poro

Referencias

## Capítulo 5: MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN

Pasemos en este capítulo al estudio y análisis de membranas con un menor tamaño de poro, cuya aplicación típica son los procesos de ultrafiltración. Así, vamos a estudiar tres tipos de membranas diferentes. Los dos primeros, que podríamos denominar como de capa fina, en atención a su estructura asimétrica, van a estar constituidas por dos materiales diferentes: poliamida aromática unas (que designaremos por membranas G) y polisulfona otras (membranas GR), cada una de ellas con tamaños de poro diferentes. Por último, se van a analizar diversas muestras de membranas cerámicas tubulares, de las cuales no disponemos del conocimiento a priori que habitualmente proporciona el fabricante; por las medidas que nosotros hemos realizado hemos llegado a la conclusión de que se tratan de membranas de ultrafiltración, aserto que justificaremos a lo largo de este capítulo en el apartado correspondiente. De estas membranas analizaremos muestras distintas, aunque no todas ellas parecen ser diferentes. A simple vista podemos distinguir tres grupos, según el diámetro del tubo y el número de canales.

### A. MEMBRANAS DE POLIAMIDA AROMÁTICA

#### A1. DESCRIPCIÓN DE LAS MEMBRANAS

Estas membranas han sido fabricadas por Desalination Systems Inc. La única información disponible, previa a hacer ningún estudio, es la ofrecida por el fabricante y que aparece recogida en la tabla 5.1.

De los datos nominales del peso molecular de corte, y usando el diagrama de Sarbolouki (1) podemos obtener los correspondientes diámetros de poro medio: 7.75 nm para la G50, 3.46 nm para la G20 y 2.82 nm para la G5.

TIPO	G-50	G-20	G-5
RETENCIÓN (g/mol)	15000	3500	2000
RANGO DE pH	2 - 10		
RESISTENCIA AL CLORO	Alta	Moderada	Baja
RESISTENCIA A LAS BACTERIAS	Alta		
T <sub>máx</sub> (°C)	50		40
CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES	- Resistencia a las bacterias - Resistencia al ensuciamiento - Amplio rango de corte molecular - Estabilidad química		
APLICACIONES TÍPICAS	- Pretratamiento de ósmosis inversa - Eliminación de coloides	- Separación y purificación de colorantes - Separaciones industriales - Purificación de aguas residuales - Eliminación del color	

Tabla 5. 1 Información de las membranas G50, G20 y G5, facilitada por el fabricante.

## A2. ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN DE LA MEMBRANA

Son éstas membranas compuestas, donde la capa porosa está formada por una matriz de polisulfona, mientras que la capa fina está formada por una mezcla de polímeros cuya base principal es una poliamida aromática (2). Esta afirmación se puede corroborar a partir de los espectros obtenidos mediante análisis de las muestras por FTIR-ATR (ver la figura 5.1).

Los espectros de infrarrojo obtenidos para estas membranas son complejos, como ocurre siempre que se trata con polímeros. En general, los espectros para las diferentes membranas son similares, presentando picos comunes dado que están hechas del mismo material; no obstante se observan ciertas diferencias debido a que el proceso de polimerización interfacial varía de unas a otras ligeramente para dar lugar a distintos tamaños de poro.

Presentan picos característicos del grupo amida en la banda de 1510-1630 cm<sup>-1</sup> y también picos al final del espectro, 3100-3500 cm<sup>-1</sup>, si bien éstos están enmascarados por la presencia del grupo carboxilo, lo que hace que en esa zona haya mucho ruido. También encontramos picos de cierta intensidad en la banda de 650-900 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a compuestos aromáticos.

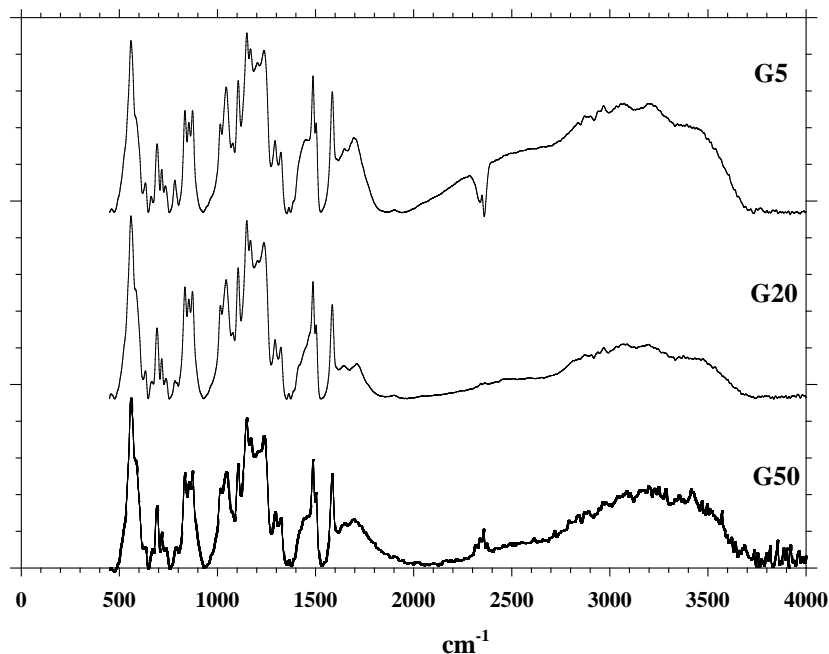
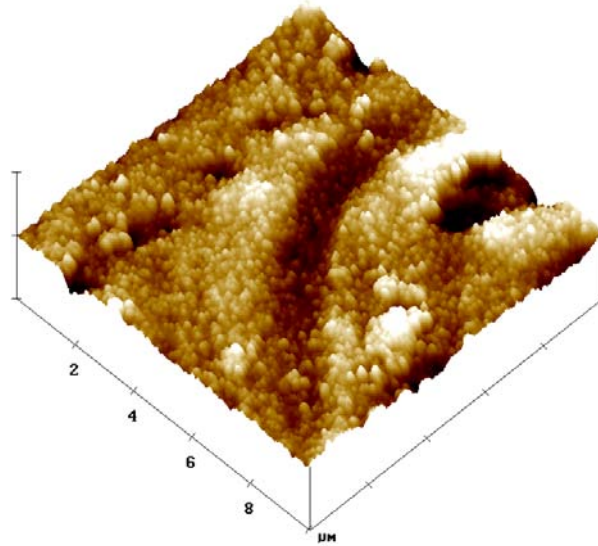


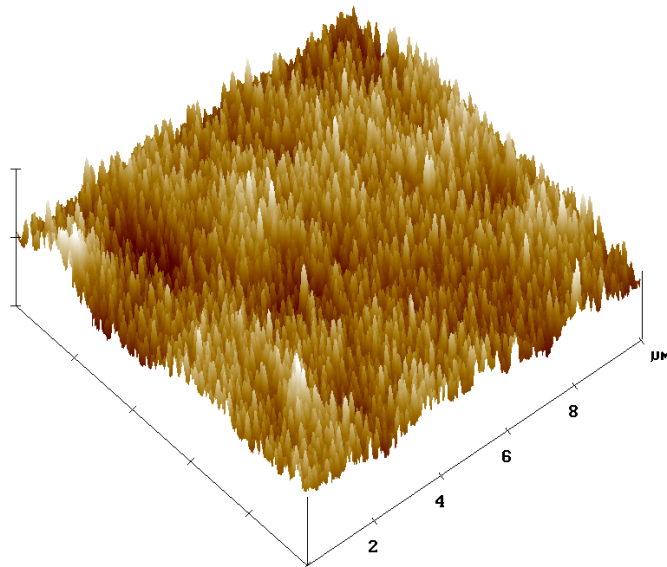
Figura 5. 1 Espectro de FTIR-ATR de las membranas G.

### A3. CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA SUPERFICIAL: IMÁGENES TOPOGRÁFICAS (AFM)

Se han obtenido imágenes de AFM de las tres membranas, con distintos campos barridos. En las figuras 5.2-5.4 se muestran las imágenes topográficas tridimensionales de todas ellas, para campos de  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ . Se puede apreciar que la rugosidad es bastante significativa. Los valores de rugosidad media obtenidos a partir de dichas imágenes, en las cuales se ha tomado un área de análisis de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ , son: 12.93 nm para la membrana G50, 10.79 nm para la G20 y 7.67 nm para la G5. Como se puede apreciar, igual que en los casos analizados anteriormente, la rugosidad crece con el tamaño de poro. No obstante, las diferencias son muy pequeñas, ya que en este caso, la influencia de los poros es mucho menor que para las membranas de microfiltración. De hecho, en las imágenes de AFM es difícil hablar de poros reales siendo más bien patente la existencia de intersticios en la matriz polimérica.

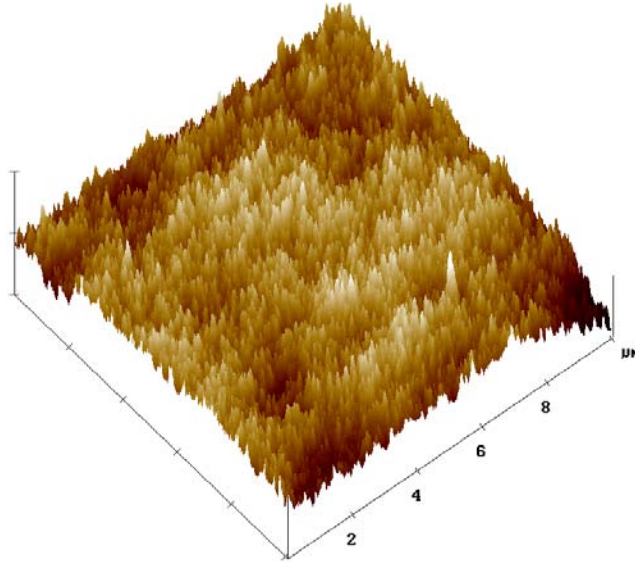


**Figura 5. 2** Imagen topográfica de AFM de la membrana G50.



**Figura 5. 3** Imagen topográfica de AFM de la membrana G20.





**Figura 5. 4** Imagen topográfica de AFM de la membrana G5.

#### A4. POROSIDADES

La porosidad en estas membranas se ha estudiado por dos métodos: penetración de gases y porosimetría de mercurio. En la tabla 5.2 se recogen los resultados medios obtenidos para una cantidad de muestras suficientes.

	$\Theta_{\text{gas}} (\%)$	$\Theta_{\text{Hg}} (\%)$
<b>G50</b>	$55.6 \pm 0.7$	$48.4 \pm 1.0$
<b>G20</b>	$46.2 \pm 0.6$	$44.5 \pm 1.8$
<b>G5</b>	$55.1 \pm 0.9$	$59 \pm 2$

**Tabla 5. 2** Porosidades medias obtenidas a partir de los métodos de penetración de gases y porosimetría de mercurio para las membranas G50, G20 y G5.

Podemos ver que ambos métodos dan resultados similares, siendo ligeramente superiores los datos obtenidos por penetración de gases que podría ser debido a dos causas:

- La presencia de intersticios entre las moléculas que componen el material de forma que sin ser poros, actúan como tales para la entrada del gas.
- La existencia de poros de tamaño tan pequeño que el mercurio no es capaz de penetrar si las presiones no son superiores a 60.000 psia (límite del aparato).

Estas dos contribuciones deben ser más importantes que lo que aparentan pues, como hemos visto en el capítulo anterior, el efecto de compresibilidad en porosimetría de mercurio con materiales poliméricos tiende a sobreestimar la porosidad.

Hay que destacar también otro hecho y es la presencia de dos capas en la membrana: una capa fina con poros pequeños pero en gran número y la capa soporte con bajo número de poros grandes, de modo que la porosidad será menor en esta última capa que en la primera. Sin embargo, con ambos métodos sólo es posible evaluar la porosidad del conjunto, sin poder estudiar por separado cada una de las capas.

## A5. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PORO

La distribución de tamaños de poro se ha determinado por porosimetría de mercurio y adsorción-desorción de gases; previamente había sido estudiada por retención de solutos. En este caso, no se ha podido hacer análisis de imagen de AFM porque la resolución no permitía detectar los poros, salvo alguno de gran tamaño.

### a) Retención de solutos (3)

Estas membranas se caracterizaron con polietilenglicoles, utilizando diversos rangos de pesos moleculares de soluto: la G50 entre 2000 y 12000 (g/mol), la G20 entre 1000 y 6000 (g/mol) y la G5 entre 300 y 4000 (g/mol); la concentración de la alimentación se mantuvo constante, con un valor de  $C_0 = 0.1000$  (% w/w). La velocidad media de recirculación del retenido se varió entre 0.0198 y 4.620 m/s, manteniéndose en todos los casos la temperatura de la disolución constante (298.15 K). Antes de ser utilizadas las membranas con las disoluciones se estabilizaron con agua pura durante 2 horas a 650 kPa.

De estos experimentos de retención con PEGs se han obtenido los siguientes resultados para los valores de corte: 10000, 6000 y 4000 g/mol para las membranas G50, G20 y G5 respectivamente. Dichos valores se pueden relacionar con el radio medio de giro, en términos de la teoría de Flory (4):

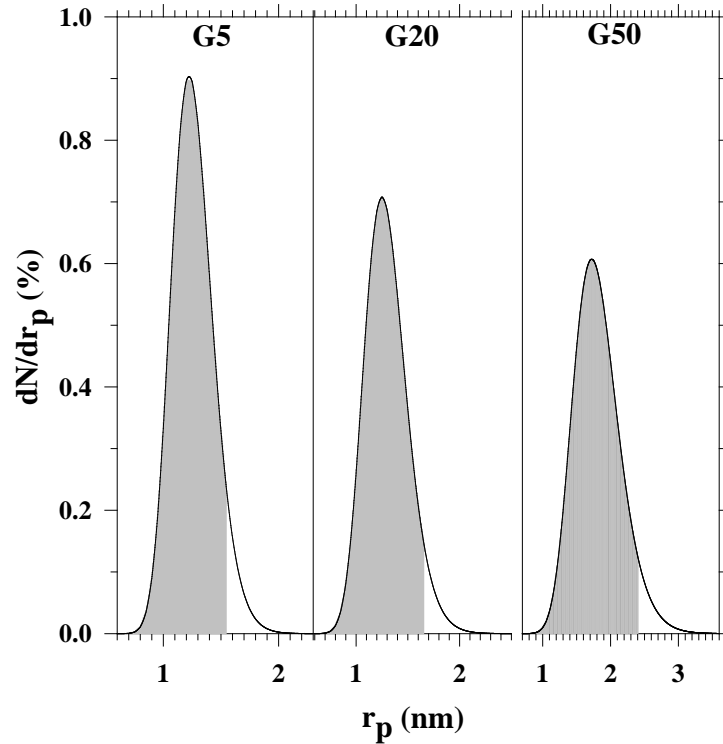
$$r_g = \frac{1}{6} \left[ (775 \pm 30) \cdot 10^{-13} \sqrt{M_w} \right] \quad \text{Ec. 5.1}$$

donde  $M_w$  es el peso molecular (en g/mol), obteniéndose  $r_g$  en metros. De acuerdo con esta ecuación 5.1, los tamaños de poro correspondientes a una retención del 95 % son:

$$\begin{aligned} d_p &= (4.80 \pm 1.3) \text{ nm para la G50} \\ d_p &= (3.30 \pm 1.3) \text{ nm para la G20} \\ d_p &= (3.10 \pm 1.3) \text{ nm para la G5} \end{aligned}$$

En la figura 5.5 se presenta la distribución de tamaños de poro equivalente para las

tres membranas (5, 6), junto con los tamaños correspondientes a una retención del 95 %.

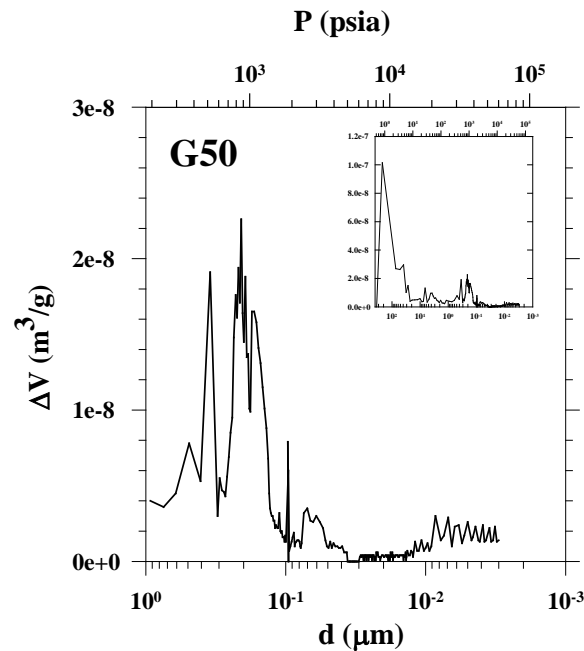


**Figura 5. 5** Distribución de tamaño de poro obtenida a partir de los experimentos de retención. La zona sombreada muestra el radio equivalente a una retención del 95%.

Comparando estos resultados con los datos nominales, se puede ver que tanto las masas moleculares como los tamaños de poro equivalente difieren significativamente. Esto no es sorprendente ya que los valores de retención efectiva pueden variar dependiendo del módulo, del lote de membranas, etc. Por ello se ha preferido hacer el estudio de la distribución de tamaños por otras técnicas.

**b) Porosimetría de mercurio**

En las medidas de porosimetría de mercurio, el rango de tamaño de poro que cubre el aparato utilizado, va desde 0.003 a 360  $\mu\text{m}$  (o bien en presión desde 60000 a 0 psia, respectivamente) con lo que, de acuerdo con los valores obtenidos a partir de las curvas de retención, en algunos casos estamos fuera del límite de detección de los poros de la capa selectiva. Por otro lado, el hecho de tratarse de membranas asimétricas compuestas con una estructura porosa muy compleja, hace que en los programas sea muy difícil detectar qué picos corresponden a la capa selectiva. En las figuras 5.6-5.8 se muestra el incremento de volumen respecto al diámetro de poro y la presión (inversamente proporcionales según la ecuación de Washburn) para cada una de las membranas.



**Figura 5. 6** Distribución de tamaño de poro de la membrana G50 a partir de los datos de incremento de volumen de mercurio intruido.

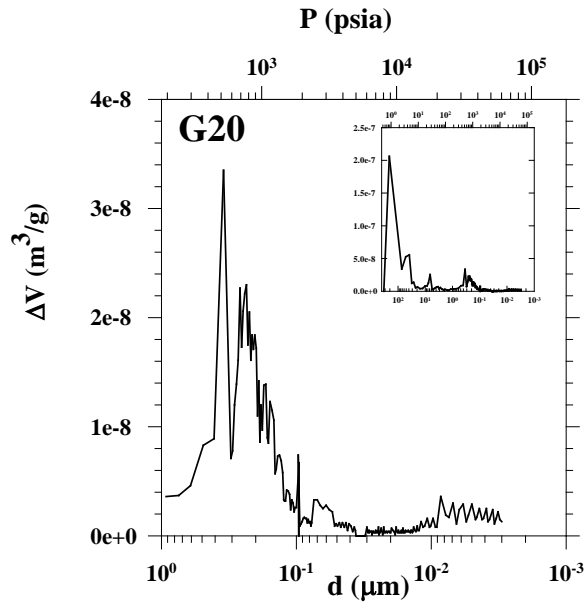


Figura 5. 7 Distribución de tamaño de poro de la membrana G20 a partir de los datos de incremento de volumen de mercurio intruido.

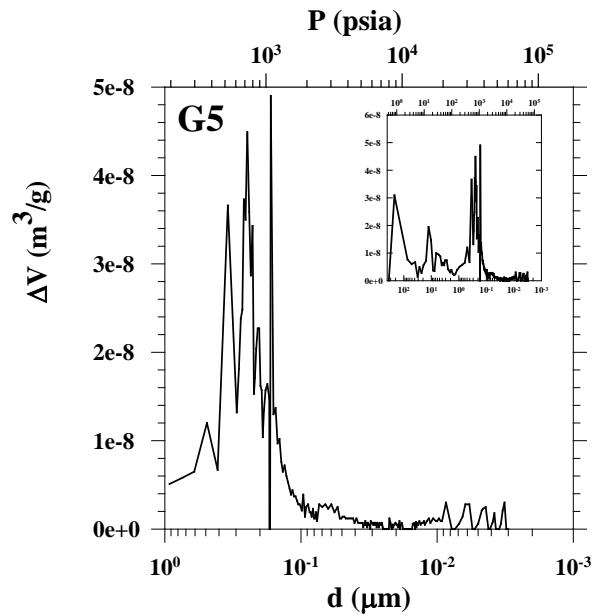


Figura 5. 8 Distribución de tamaño de poro de la membrana G5 a partir de los datos de incremento de volumen de mercurio intruido.

Estas distribuciones se han obtenido a partir de las curvas de volumen de mercurio intruído en la membrana, que se muestran en las figuras 5.9-5.11, en las cuales se puede ver la ya esperada histéresis entre la curva de intrusión y la de extrusión, y además la considerable compresibilidad de material para presiones por encima de 6000 psia (diámetros menores de  $0.03 \mu\text{m}$ ), de forma que para tamaños de poro inferiores a ese valor no se puede extraer ninguna conclusión válida. Por otra parte, los últimos picos significativos en la distribución de tamaños de poro están en torno a  $0.1 \mu\text{m}$ . Se pueden ver los diferentes pasos en la intrusión; uno primero que corresponde al llenado entre huecos que quedan entre los diferentes trozos de membrana o incluso los espacios entre la membrana y el vidrio del penetrómetro (este primer escalón nos da un gran pico en la curva de volumen incremental intruído que no se va a tener en cuenta en el análisis). Los siguientes pasos, correspondientes a los primeros picos de la curva de distribución de tamaños de poro reflejan el tamaño del bulk de la membrana, y sólo después de la última gran subida encontraríamos los datos correspondientes a los tamaños de poro de la capa selectiva de la membrana, si no existiera el ya comentado problema de compresibilidad.

Ese efecto de compresibilidad, a la hora de obtener la curva diferencial de volumen intruído, se traduce en valores ascendentes en los que se hace necesario establecer una línea base. Como muestra de ello se puede ver en la figura 5.12 ambas curvas, la original y la corregida, para la membrana G50.

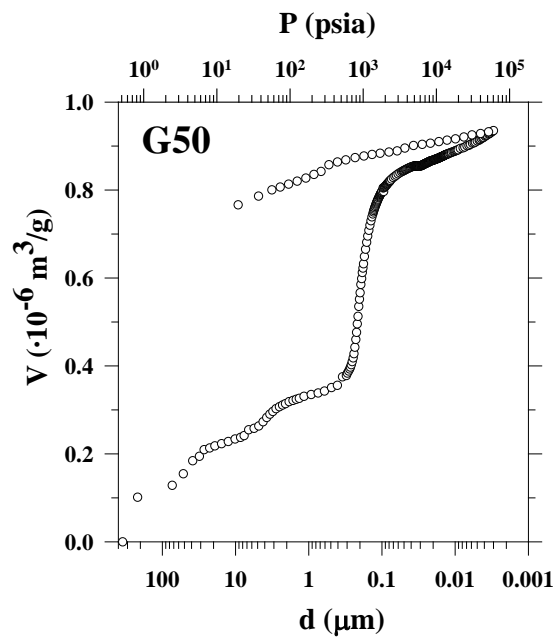


Figura 5. 9 Histéresis entre las curvas de intrusión y extrusión de mercurio para la membrana G50.

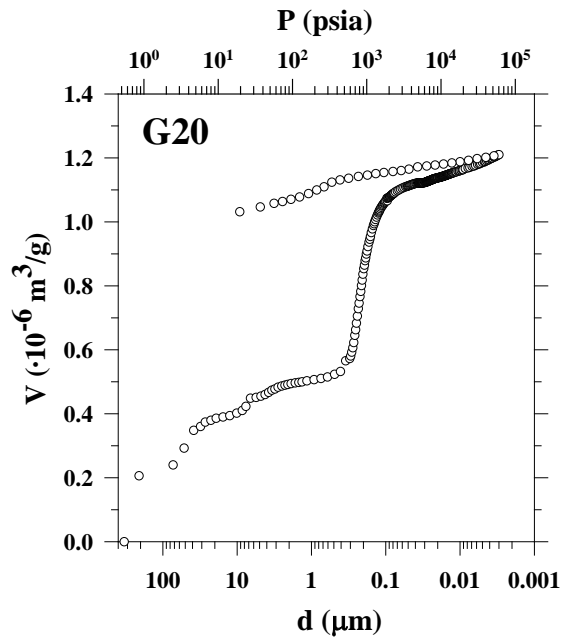


Figura 5. 10 Histéresis entre las curvas de intrusión y extrusión de mercurio para la membrana G20.

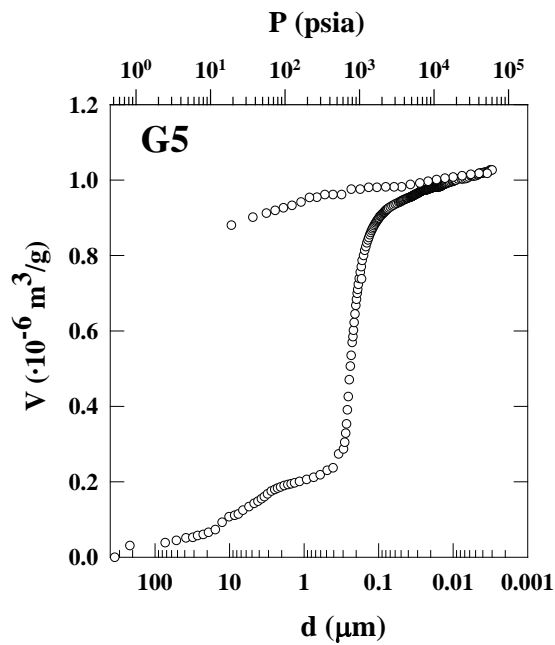
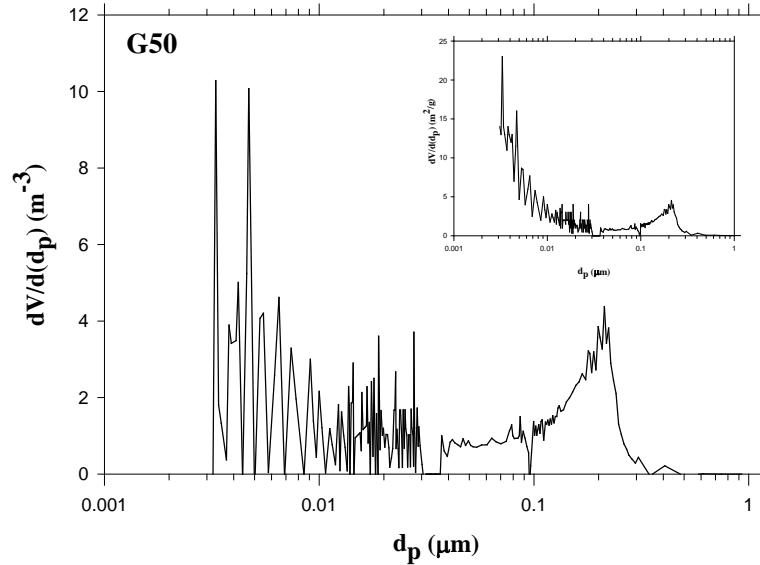


Figura 5. 11 Histéresis entre las curvas de intrusión y extrusión de mercurio para la membrana G5.



**Figura 5. 12** Distribución diferencial de tamaño de poro en volumen para la membrana G50, a partir de los experimentos de porosimetría de mercurio.

Si comparamos las curvas de volumen intruído con las curvas diferenciales de volumen y número de poros (ver figura 5.13) para el caso, por ejemplo, de la membrana G20, vemos como para aquellos tamaños de poro correspondientes a picos en los que dicho incremento de volumen era considerable, sin embargo en las otras dos curvas los valores en ordenadas son muy bajos. En cualquier caso, con esta técnica no podemos llegar a apreciar los tamaños de los poros responsables de la retención en estas membranas.

Para comparar las tres distribuciones para cada una de las membranas vamos a representarlas en una misma gráfica (ver figura 5.14). Podemos ver que las membranas G50 y G20 tienen distribuciones bastante similares mientras que la membrana G5 presenta más diferencias. Así, por ejemplo, para el rango entre 0.1 y 0.3  $\mu\text{m}$  la distribución es más estrecha en la G5 que en las otras dos (además de presentar un pico destacable en torno a 0.2), siendo aun mayor en la G20 que en la G50. Otra zona donde también se perciben diferencias es entre 0.01 y 0.02  $\mu\text{m}$ , donde para la G5 se ve una cierta población de poros, mientras que para las otras dos membranas parece haber ruido. Por último, para tamaños inferiores a 0.01  $\mu\text{m}$  nuevamente la G20 y G50 son muy similares (fijémonos, por ejemplo, en el doble pico centrado en 0.004  $\mu\text{m}$ ) mientras que en la G5, además de ser diferentes la disposición de los picos, su valor en ordenadas es muy superior. No es de extrañar esto ya que la G5 es la membrana de menor tamaño de poro.



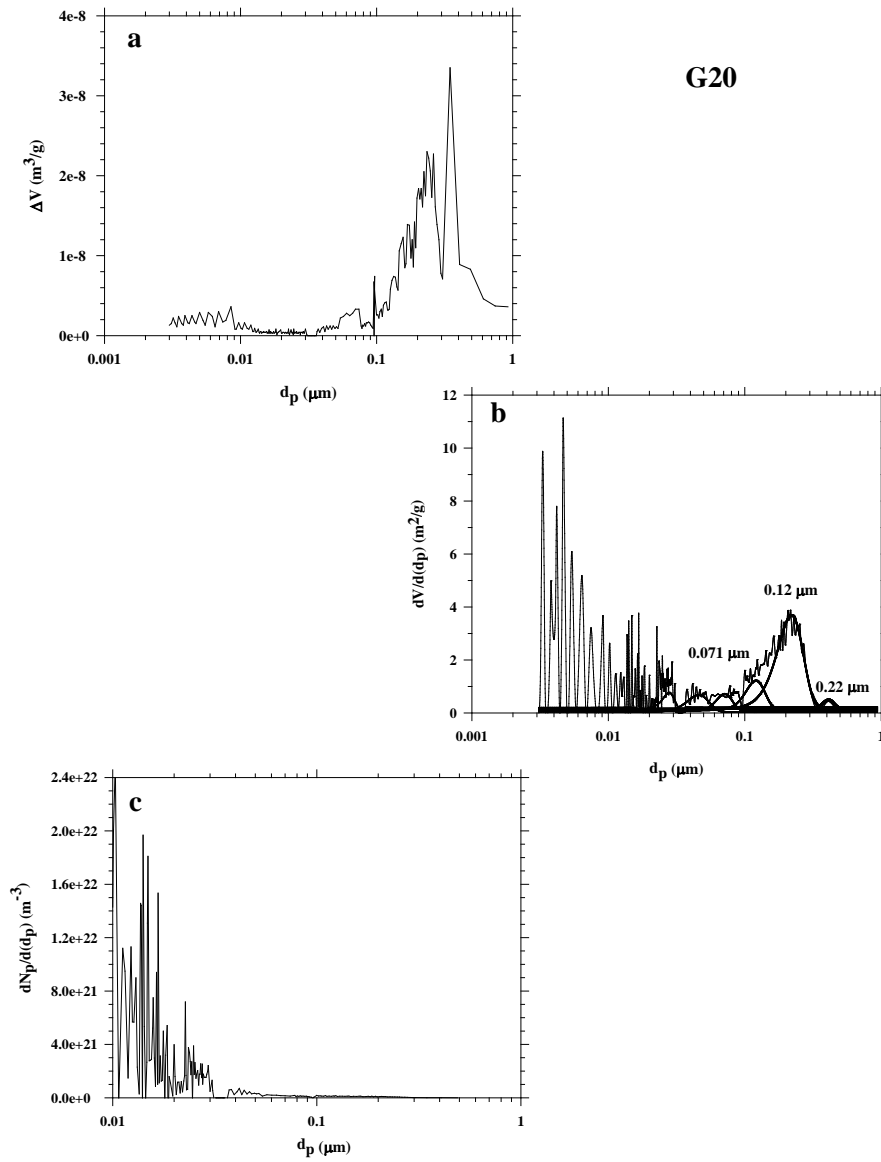
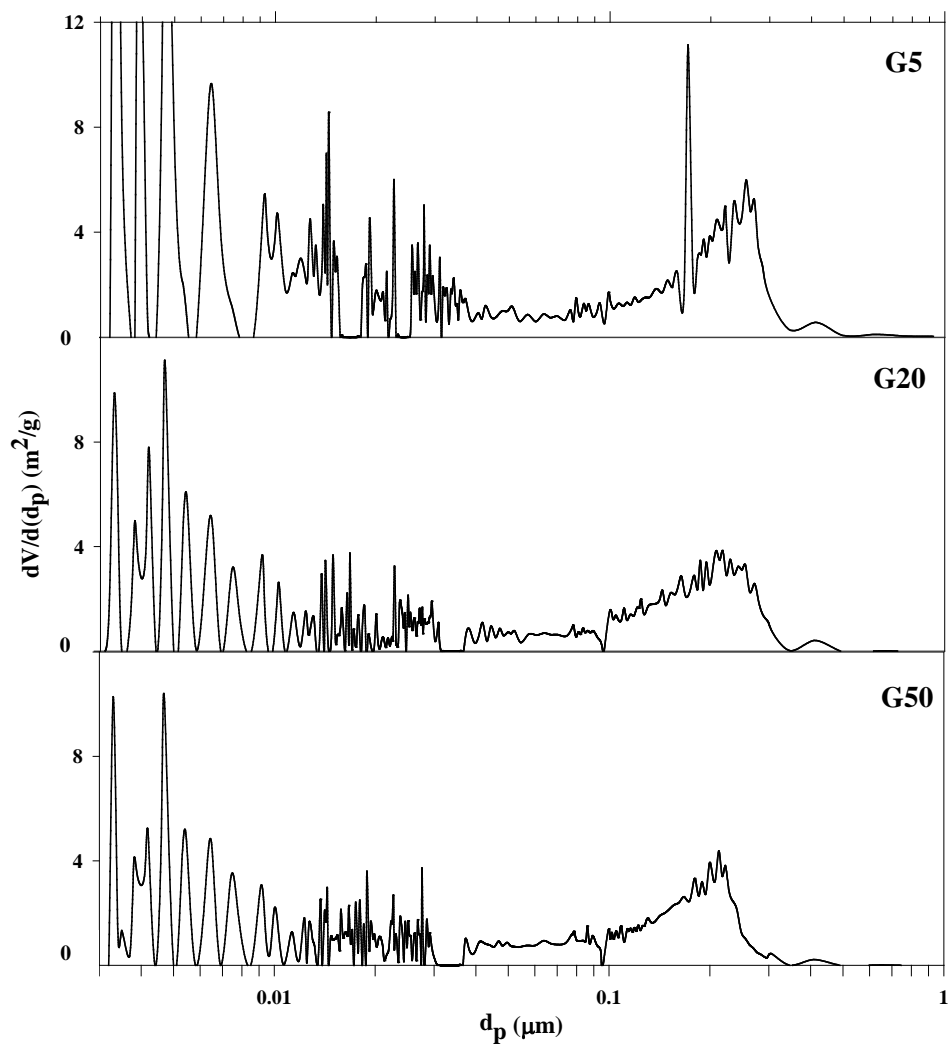


Figura 5. 13 Curva de volumen intruido (a) y curvas diferenciales de volumen (b) y número (c) de poros para la membrana G20.

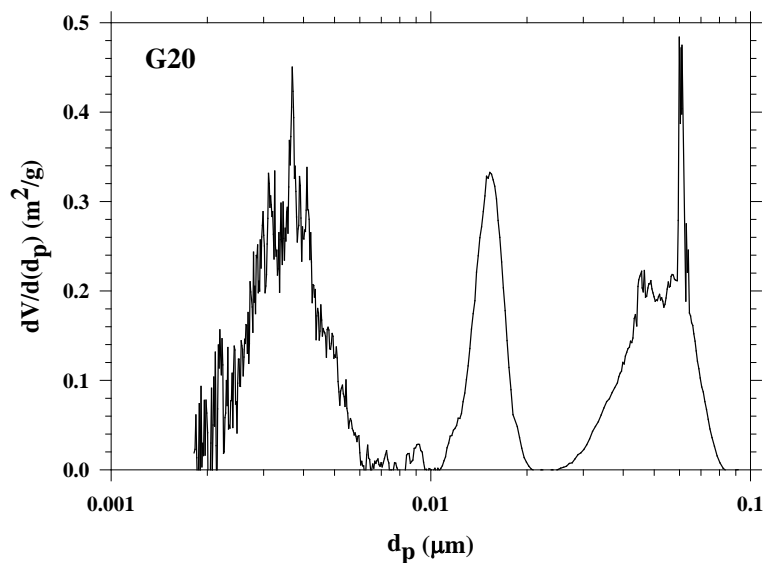


**Figura 5. 14** Figura comparativa de las distribuciones de tamaño de poro para las membranas G, a partir de los experimentos de porosimetría de mercurio.

### c) Adsorción-desorción de gases

Acabamos de comentar que la porosimetría de mercurio nos da resultados fiables hasta tamaños de poro entre  $0.003 \mu\text{m}$  y  $10 \mu\text{m}$ . Esta técnica se vería complementada con la de adsorción-desorción de gases para el rango de mesoporos. Así, el análisis de las curvas de adsorción-desorción presenta, para las membranas G, un pico importante en torno a  $0.003 \mu\text{m}$  (como puede verse en la curva de distribución de tamaño de poro de la G20, figura 5.15). No obstante el análisis de este pico a fin de separar posibles diferencias entre las tres membranas, resulta de gran complejidad. En cualquier caso, lo mismo que en porosimetría de mercurio, como la técnica no discrimina entre poros activos y del bulk, es difícil determinar qué parte de la distribución corresponde a los poros selectivos.

Si ajustamos las curvas diferenciales de número de poros frente al diámetro (ver figuras 5.16-5.18, todas ellas presentan picos en el mismo rango, lo que corrobora el hecho de que estamos en la parte correspondiente al soporte de las membranas.



**Figura 5. 15** Distribución de tamaño de poro en volumen de la membrana G20 a partir de datos de desorción de gas nitrógeno.

A la vista de las distribuciones que acabamos de analizar, se observa que tanto para la porosimetría de mercurio (ver figura 5.14) como para la adsorción-desorción de gas nitrógeno (ver figura 5.19) las curvas muestran picos con valores similares de tamaño de poro ya que corresponden o al completo de la membrana o bien a la parte porosa. En ningún caso somos capaces de detectar cuáles son los poros activos. De modo que, solamente la técnica de

retención de solutos, dentro de las utilizadas por nosotros, nos da el tamaño de poro que corresponde a la retención verdadera de las membranas.

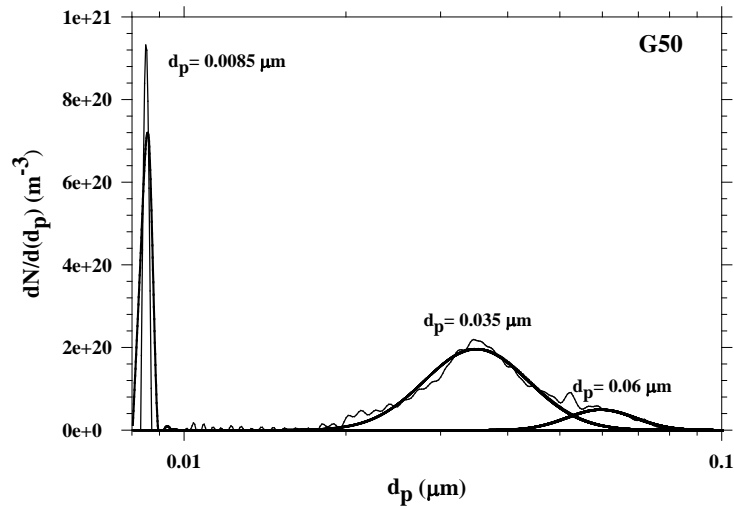


Figura 5. 16 Distribución de tamaño de poro en número de la membrana G50 a partir de datos de desorción de gas nitrógeno.

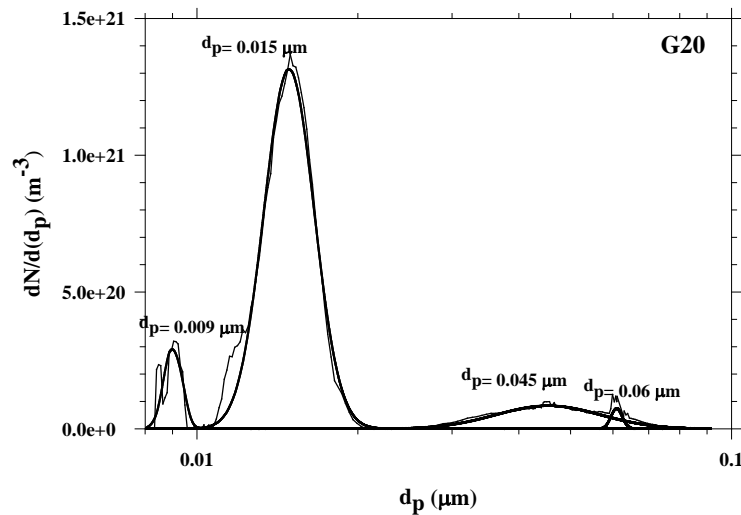


Figura 5. 17 Distribución de tamaño de poro en número de la membrana G20 a partir de datos de desorción de gas nitrógeno.

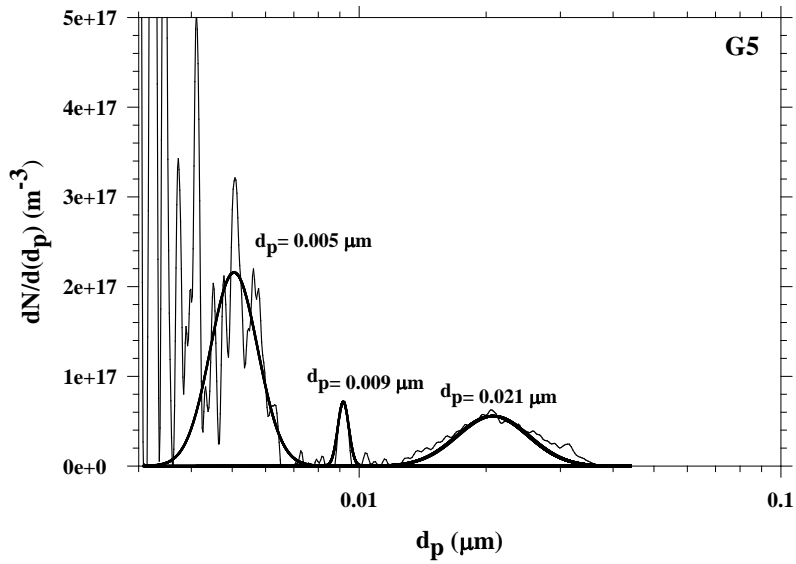


Figura 5. 18 Distribución de tamaño de poro en número de la membrana G5 a partir de datos de desorción de gas nitrógeno.

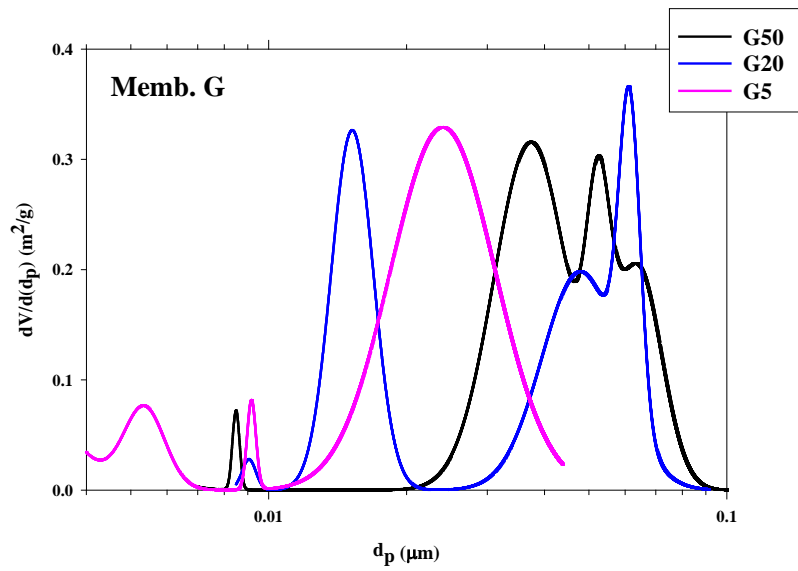


Figura 5. 19 Gráfica comparativa de las distribuciones de tamaño de poro en volumen de las membranas G a partir de datos de desorción de gas nitrógeno.

A partir de las medidas de adsorción también se ha obtenido el área total de membrana, usando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (ver tabla 5.3). Como se puede ver en la gráfica de la figura 5.20, las rectas tienen pendientes ligeramente distintas, pero en todas ellas el ajuste lineal de los datos tiene un coeficiente de correlación nunca inferior a 0.9999.

MEMBRANA	$S_B$ (m <sup>2</sup> /g)
G50	4.24 ± 0.07
G20	3.85 ± 0.04
G5	5.16 ± 0.12

Tabla 5. 3 Valores del área BET para las membranas G50, G20 y G5.

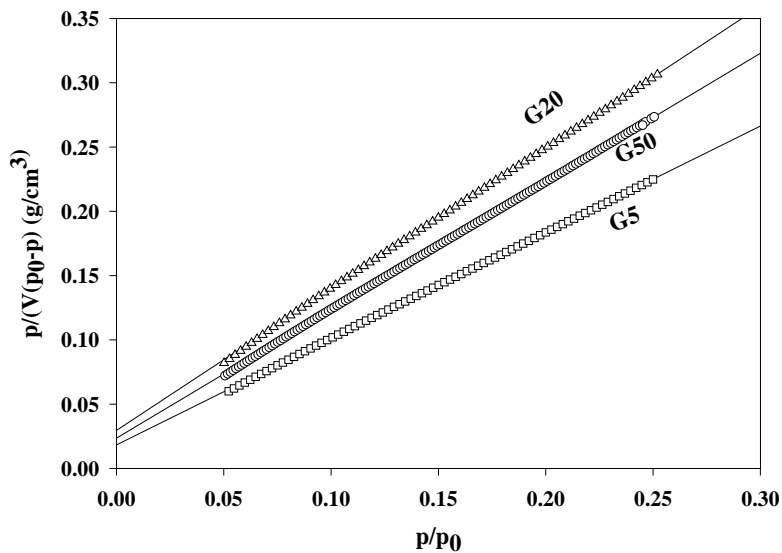


Figura 5. 20 Curvas BET para las membranas G.

Como se aprecia en este caso, no hay una correlación entre el área BET y el tamaño de poro, pero sí con los valores de la porosidad, siendo la membrana G20 la que menor valor tiene para ambas magnitudes.

### A6. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Una característica de gran interés en el estudio de las membranas es el signo de su carga, si es que no son neutras, o bien el potencial en la superficie, ya que en todo momento hay que tener también en cuenta las propiedades eléctricas de éstas. En nuestro caso lo que se hizo fue determinar el potencial de flujo de las membranas frente al pH usando disoluciones de KCl,  $10^{-3}$  M; i.e., estudiar la variación del potencial eléctrico ( $\Delta V$ ) en función de la variación de la presión a través de la membrana.

En la figura 5.21 se presenta la variación del potencial de flujo con el pH para las tres membranas. Dicho potencial es negativo en todo el rango de pH, sin que ninguna de las membranas presenten punto isoeléctrico en contacto con la disolución de KCl, de forma que las membranas estarían cargadas negativamente, siempre que la disolución en contacto con ella contenga iones cloruro. Lo más probable es que la membrana tenga carga propia neutra o muy baja.

Este hecho ha de tenerse muy en cuenta cuando más adelante estudiemos la adsorción de proteínas en la superficie de la membrana a partir de la medida de ángulos de contacto de las membranas con una disolución proteica.

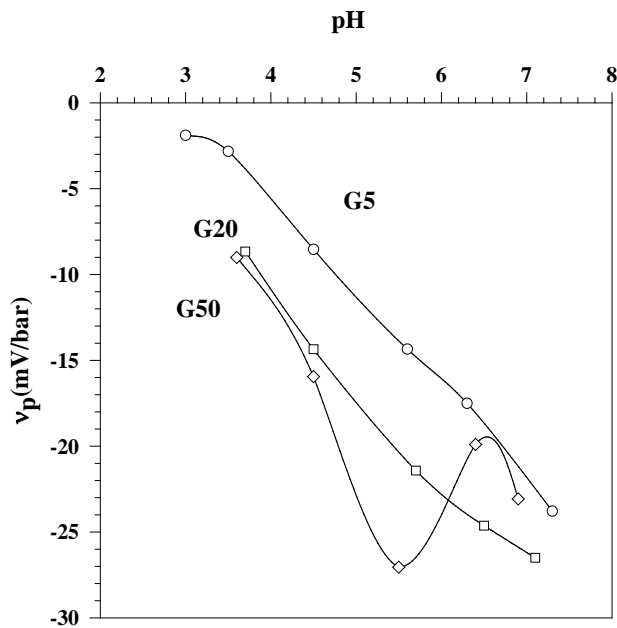


Figura 5. 21 Curvas de potencial de flujo en función del pH para las membranas G.

## A7. ESTUDIO DE LA HIDROFOBICIDAD E HIDROFILICIDAD

### a) Ángulos de contacto

En este apartado vamos a exponer los resultados de las medidas del ángulo de contacto entre la membrana, el aire y una fase líquida. El protocolo de medida que se siguió para esta técnica constaba de dos partes; una primera donde esa fase líquida era agua pura y otra segunda donde la membrana se introducía en una disolución proteica de Seroalbúmina bovina (BSA), variando en cada caso la concentración y el pH. No obstante el análisis de esta última parte lo vamos a dejar para el apartado siguiente y nos vamos a centrar aquí en el comportamiento de la membrana con agua, de forma que podemos conocer de un modo cualitativo el grado de hidrofobicidad e hidrofiliidad de las membranas. Un último detalle en cuanto al proceso de medida es que, tanto para el agua como para la disolución proteica, primero se midió el ángulo de retroceso durante 10 min y después el de avance durante otros 10 min sin dejar ningún intervalo entre ambos.

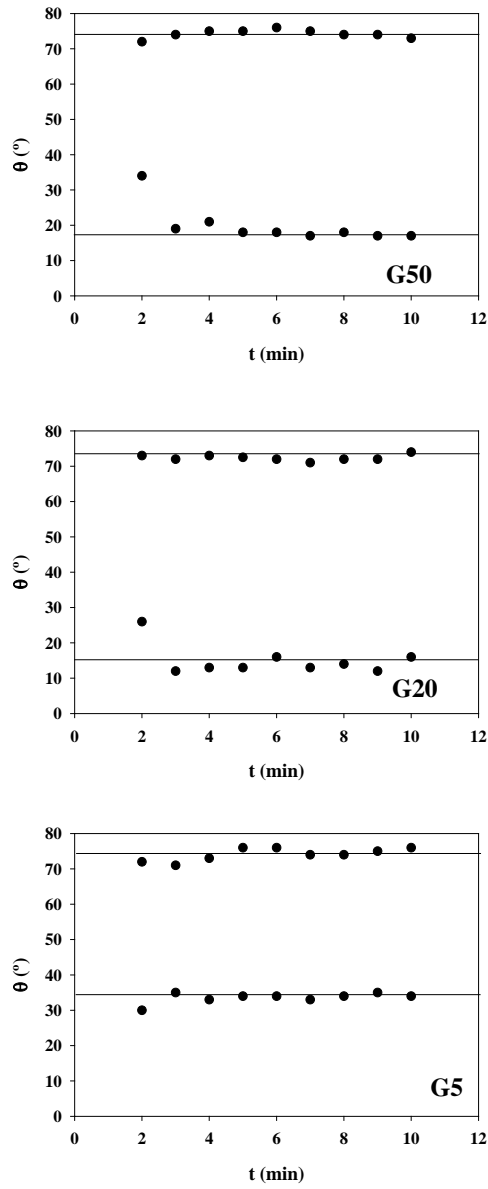
En la figura 5.22 se presentan los valores de ambos ángulos de contacto con agua (ver tabla 5.4) para cada una de las membranas.

MEMBRANA	$\theta_{\text{rec}}$ (agua)	$\theta_{\text{adv}}$ (agua)
G50	$16 \pm 3$	$73 \pm 5$
G20	$17 \pm 4$	$73 \pm 5$
G5	$35 \pm 2$	$73 \pm 4$

**Tabla 5. 4** Ángulos de avance y retroceso (en tanto por ciento) con agua para las membranas G50, G20 y G5.

Si representamos el ángulo de contacto de retroceso frente al radio de poro (tomado de los resultados de retención) y frente a la rugosidad (figura 5.23), se ve como dicho ángulo decrece con valores crecientes del radio y de la rugosidad. El comportamiento del ángulo de contacto, frente al radio ya había sido analizado por Gekas et al. (7). Estos autores sugerían una dependencia lineal, aunque en nuestro caso no parece ser así. Si bien, está claro que la presencia de poros lleva a un decrecimiento en el ángulo de contacto ya que el líquido puede penetrar más fácilmente en los poros. Por otro lado, sí que hay una mejor linealidad entre dicho ángulo de contacto y la rugosidad. No obstante, esta dependencia parece estar un poco ensombrecida por el hecho de que las membranas tienen diferentes porosidades; si esto lo unimos al hecho de que el estudio sólo se ha hecho para tres membranas de un mismo tipo no se puede ni concluir ni tampoco descartar la dependencia lineal del ángulo de contacto de retroceso respecto ambos parámetros, el tamaño de poro y la rugosidad. En principio, cabría pensar que debe haber una relación funcional (lineal o no) del ángulo de contacto ( $\theta$ ) con la rugosidad ( $R_a$ ), el diámetro de poro ( $d_p$ ) y la porosidad ( $\Theta$ ).

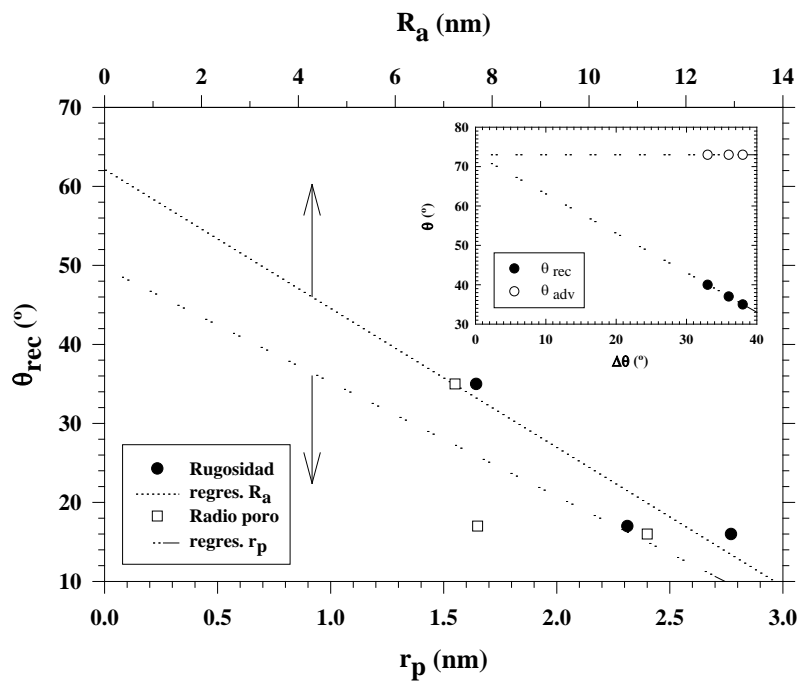




**Figura 5. 22** Variación de los ángulos de contacto para el agua (de avance -superior- y retroceso – inferior-) con el tiempo para las membranas G.

En cualquier caso, los valores de los ángulo de contacto ponen de manifiesto que estamos ante membranas medianamente hidrofílicas. Por otra parte, a pesar de un cierto vacío argumental para una justificación más evidente que la de diferentes porosidades y rugosidades, si aceptamos esa linealidad en el decrecimiento del ángulo de retroceso con radios de poro y rugosidad crecientes, la recta ajustada se podría extrapolar a radio cero, mostrando que una película no porosa de poliamida aromática en la capa activa debería ser moderadamente hidrofílica ( $\theta_{\text{rec}} \approx 50^\circ$ ), como cabría esperar, con similar conclusión para una extrapolación a rugosidad nula ( $\theta_{\text{rec}} \approx 62^\circ$ ).

Otro estudio alternativo seguido por Schultze et al. (8) sugiere la representación de ambos ángulos de contacto, de avance y retroceso, frente a la histéresis entre ambos ( $\Delta\theta = \theta_{\text{adv}} - \theta_{\text{rec}}$ ) y en la cual también cabe esperar una dependencia lineal y donde una histéresis cero correspondería a una superficie sólida no porosa perfectamente plana. Con nuestros resultados, sí se obtiene esa dependencia, de donde extrapolando nos lleva a un ángulo de contacto de Young en equilibrio de  $73^\circ$ , como muestra asimismo la figura 5.23.

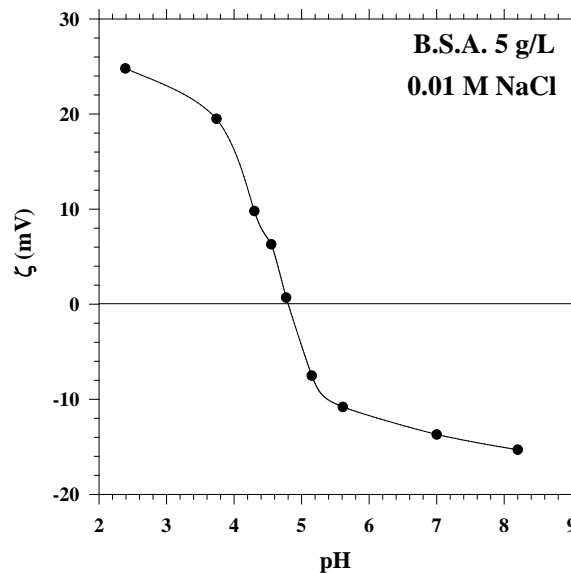


**Figura 5. 23** Variación del ángulo de retroceso con el radio de poro y con la rugosidad (gráfica mayor). También se presenta (en la gráfica menor) la variación de ambos ángulos de contacto con su histéresis.

**b) Estudio de la adsorción de proteínas (BSA)**

De igual forma que para el agua, las medidas para el ángulo de contacto entre aire, membrana y disolución proteica se hicieron durante 20 min. Durante los 10 primeros se midió el ángulo de retroceso y después el ángulo de avance; de esta forma en los últimos minutos del retroceso, la parte de membrana que se estaba analizando era la que había estado más tiempo en contacto con la disolución de BSA, mientras que al final de todo el proceso, la parte de membrana analizada correspondería a la sumergida en la disolución durante menos tiempo.

Antes de analizar las gráficas obtenidas para los ángulos de contacto, en la figura 5.24 se muestra el potencial zeta medido frente al pH para la BSA, donde podemos ver que el punto isoeléctrico (IEP, *isoelectric point*) de esta proteína está muy próximo a 5; los valores encontrados en la literatura están comprendidos entre 4.7 y 4.9 (9), mientras que las medidas hechas en este caso a partir de movilidades electroforéticas dan 4.8 (10). Éste es un dato de interés y que ha de tenerse en cuenta pues según el pH de la disolución se favorecerá más o menos la adsorción de BSA sobre la superficie de la membrana. No obstante hay que tener presente que las medidas de potencial zeta para la BSA se realizaron en disoluciones de concentración 5 g/L con 0.01 M de NaCl, mientras que las medidas de ángulos de contacto se hicieron a concentraciones mucho más bajas y con fuerza iónica despreciable. En cualquier caso, una concentración más baja de BSA y de sal no debería introducir cambios cualitativamente importantes en los resultados obtenidos, i.e., en el valor del IEP y en el signo de la carga molecular por debajo y por encima de este valor.



**Figura 5. 24** Variación del potencial zeta con el pH, para una disolución de BSA.

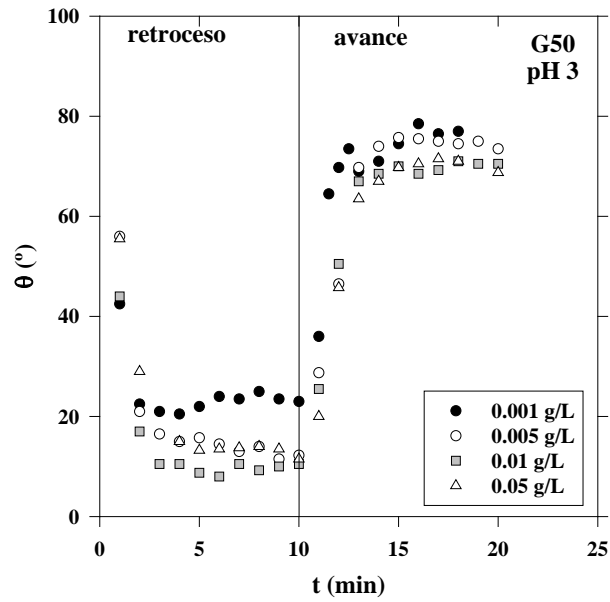
De estos resultados y en base a las fuerzas de atracción y repulsión electrostática,

teniendo presente que las membranas están cargadas negativamente, siempre cabría esperar que para pH por encima de IEP de la BSA haya repulsión entre las moléculas de proteína y la membrana, mientras que por debajo de ese valor habrá atracción. Esto es lo que a priori se esperaría; no obstante, hay otra serie de factores que pueden influir haciendo que el comportamiento sea un poco distinto.

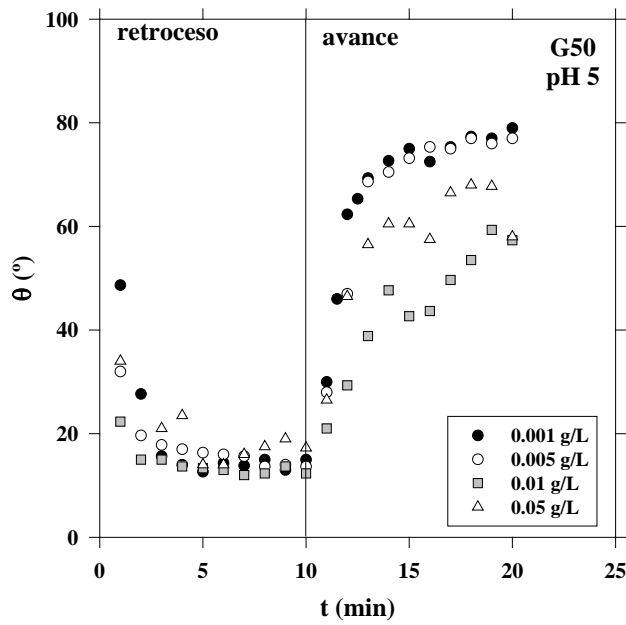
Analizando los resultados obtenidos para los ángulo de contacto de avance y retroceso no se aprecian notables diferencias ya no sólo entre las diferentes membranas, sino también entre las distintas concentraciones y pH dentro de una misma membrana. Esto parece indicar que el comportamiento en la interacción entre la capa de proteína depositada y la superficie de la membrana es una consecuencia de una retención total de la proteína, lo cual es lógico si tenemos en cuenta que la masa molecular de la BSA es 66700 g/mol mientras que los valores de masa molecular de corte obtenidos para los experimentos de retención con PEG eran de 10000, 6000 y 4000 g/mol para la G50, G20 y G5 respectivamente.

No obstante, analizando el comportamiento del ángulo de contacto con el pH, para distintas concentraciones (ver figuras 5.25-5.29) se puede observar como, para tiempos largos, el ángulo de contacto alcanza valores casi estáticos. Estos platós corresponden a la interfase inicial para el ángulo de avance y a la interfase final del ángulo de retroceso. Para tiempos crecientes, el ángulo de retroceso corresponde a partes de la membrana que han estado más tiempo en contacto con la disolución proteica, mientras que el ángulo de avance va siendo para aquellas partes de la superficie con menos tiempo de contacto con la proteína. De hecho, los procesos de medida estaban diseñados de forma que justo en el momento en que la membrana entraba en contacto con la solución proteica, el cilindro sobre el que se enrollaba comenzaba a subir empezando la medida del ángulo de retroceso. Así, el tiempo de contacto entre la disolución y la membrana iba aumentando hasta el momento en que comenzaba la medida de avance. En este segundo paso, el ángulo de contacto se medía para aquellas partes de membranas que habían estado menos tiempo dentro de la disolución de BSA.

Durante el proceso de retroceso, el ángulo de contacto se hace prácticamente constante después de aproximadamente 5 min para todas las membranas, concentraciones y valores de pH. Esto significa que las últimas medidas del ángulo de retroceso corresponden a partes de la membrana donde ha habido una adsorción total. Sin embargo, para la parte de avance esto no está del todo claro, ya que vemos que hay casos en los que el plató no se alcanza totalmente. Esto puede ser debido a pequeñas variaciones en el intervalo de tiempo que pueda haber desde que se rellena el vaso con la disolución proteica hasta que el cilindro comienza a ascender. Por otro lado, es claro que los últimos ángulos de contacto corresponden a partes de la membrana que han estado al aire más de 10 min, por lo que el proceso de secado puede ser relevante. De ahí que los ángulo de avance deban ser extrapolados cuidadosamente para tiempo largos, asegurándose que se refieren a una adsorción inicial.



**Figura 5. 25** Variación del ángulo de contacto con el tiempo en la membrana G50 para pH 3 y distintas concentraciones de la disolución proteica de BSA.



**Figura 5. 26** Variación del ángulo de contacto con el tiempo en la membrana G50 para pH 5 y distintas concentraciones de la disolución proteica de BSA.

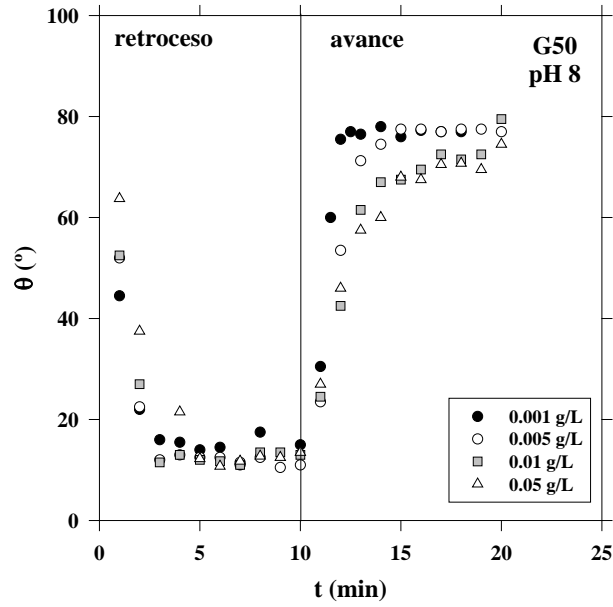


Figura 5. 27 Variación del ángulo de contacto con el tiempo en la membrana G50 para pH 8 y distintas concentraciones de la disolución proteica de BSA.

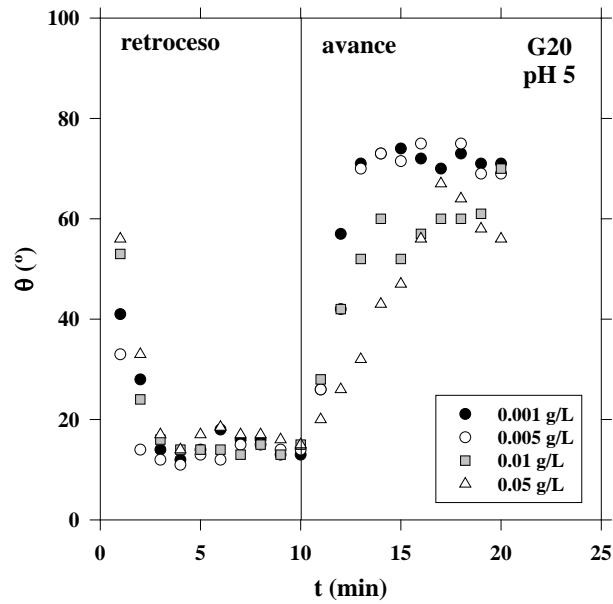
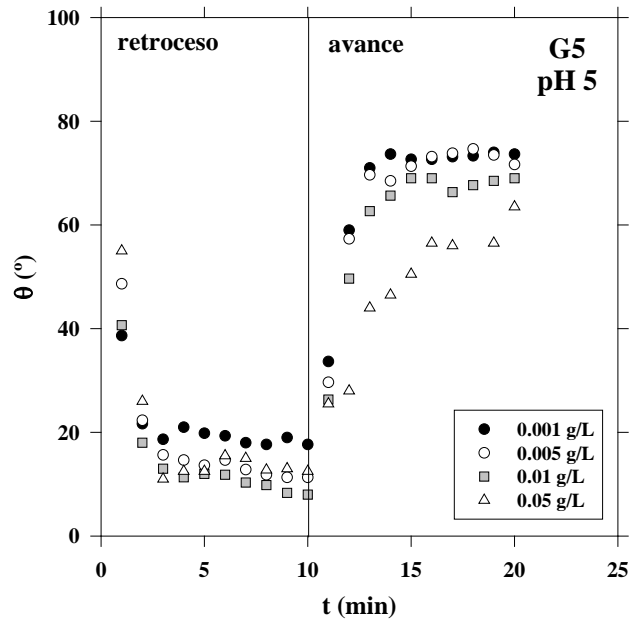


Figura 5. 28 Variación del ángulo de contacto con el tiempo en la membrana G20 para pH 5 y distintas concentraciones de la disolución proteica de BSA.



**Figura 5.29** Variación del ángulo de contacto con el tiempo en la membrana G20 para pH 5 y distintas concentraciones de la disolución proteica de BSA.

De acuerdo con esto, se puede aceptar que los valores finales del ángulo de retroceso corresponden a una adsorción final, i.e., aquellos correspondientes a tiempos de adsorción infinitos ( $t \rightarrow \infty$ ); mientras que los ángulos de avance finales se refieren a los tiempos de adsorción iniciales ( $t \rightarrow 0$ ), cuando sólo hay una capa inicial de proteína sobre la membrana o han aparecido solamente las primeras capas.

Esos valores finales de  $\theta_{rec}$  y  $\theta_{adv}$  se muestran en las figuras 5.30 y 5.31, valores promediados para todas las membranas, ajustados y extrapolados para tiempos de medida largos de forma que se pueda hablar de una adsorción final ( $t \rightarrow \infty$ ) e inicial ( $t \rightarrow 0$ ), respectivamente. En este proceso, se ha intentado minimizar la influencia de los efectos de secado de la membrana en los tiempos largos para el ángulo de avance.

Ya para acabar este apartado, vamos a extraer algunas conclusiones. Primero de todo, se ha visto que todos estos valores corresponden a superficies bastante hidrofílicas, como debiera corresponder a capas de BSA.

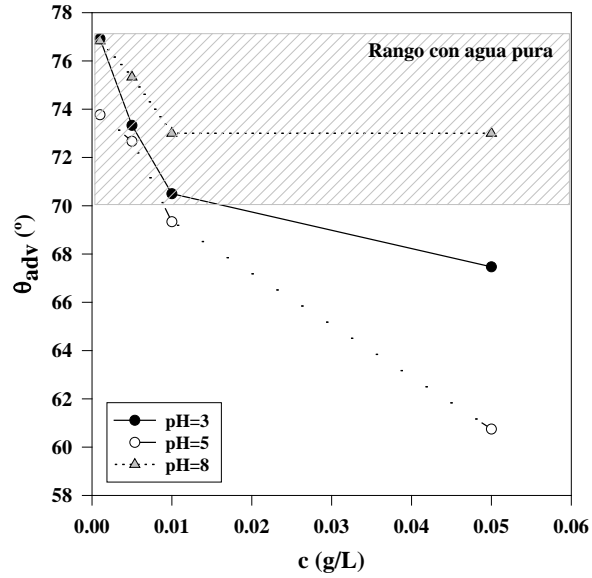


Figura 5. 30 Variación del ángulo de avance de las membranas G con la concentración de la disolución de BSA para los distintos pHs. En sombreado se muestra el rango del ángulo para el agua.

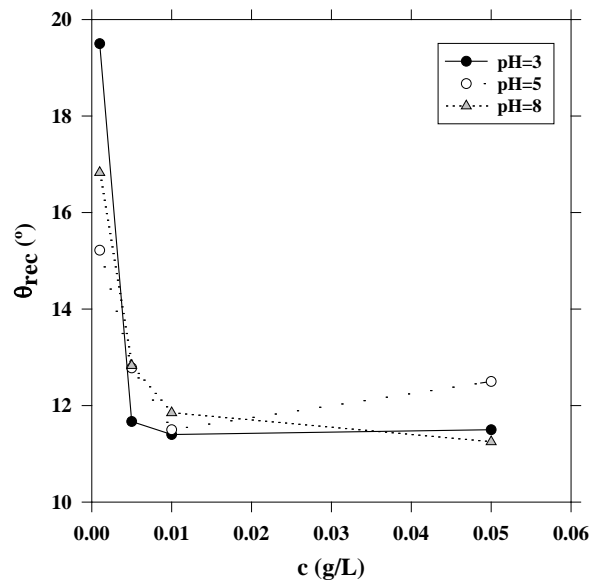


Figura 5. 31 Variación del ángulo de retroceso de las membranas G con la concentración de la disolución de BSA para los distintos pHs.



Refiriéndonos a la primera adsorción, se puede ver en la figura 5.30 que:

- Para pH 8, el ángulo de avance está siempre en la zona del agua pura, para todas las concentraciones. Esto se debería a la repulsión de las moléculas de BSA, negativas a ese pH, y la superficie de la membrana, que siempre está cargada negativamente.
- Para pH 3, el ángulo de avance decrece por debajo del rango de valores del agua, lo cual está en consonancia con el hecho de que para estos valores la proteína es positiva; de esta forma que las moléculas de BSA se ven atraídas por la membrana. La capa de proteína formada tendrá más espesor para concentraciones mayores, haciendo que decrezca el ángulo de contacto, de forma que éste estará cada vez más determinado por las superficies de proteína.
- Finalmente en el punto isoelectrico (pH 5), la proteína no es ni repelida ni atraída por la superficie de la membrana ni tampoco por otras moléculas de BSA. Por ello, se pueden aproximar y verse atraídas por fuerzas de corto alcance, formando una gran capa de proteína sobre la superficie de la membrana por lo que los ángulos de contacto en este caso serán más bajos, y decrecientes con la concentración. Por supuesto, la adsorción en estas condiciones debería ser más alta para concentraciones mayores, ya que estarían presentes en la interfase más moléculas de BSA, lo que llevaría una disminución de los ángulos de contacto.

Respecto a la adsorción final (figura 5.31) se puede ver que para altas concentraciones, el ángulo de retroceso es casi igual para todos los pH, lo que significa que se ha formado una capa de proteína suficientemente espesa como para que, para todos los valores de pH, el valor del ángulo de contacto esté totalmente determinado por la superficie de BSA. Esto debería ser consecuencia de la disposición de suficiente número de moléculas de proteína en la disolución aptas para ser adsorbidas. Para estas altas concentraciones, en el punto isoelectrico hay una adsorción ligeramente más baja que para los otros pH, posiblemente debido a una atracción intermolecular alta para un rango de alcance corto que se hace presente en la interacción entre membrana y proteína.

Para concentraciones bajas, se pueden ver algunas diferencias un poco más significativas con respecto a los diferentes pH:

- En el punto isoelectrico, la proteína se adsorbe fácilmente incluso para concentraciones bajas, pudiéndose aproximar y unir a la membrana formando incluso multicapas. Son estas multicapas las que para interacciones de corto alcance conducen a ángulos de retroceso bajos comparados con los ángulos de contacto para proteínas cargadas. En realidad, la presencia de proteínas cargadas tendría que dificultar el que se formaran más de una capa a esas concentraciones tan bajas.
- A pH 3, la proteína está cargada positivamente, por lo que sólo podría ser atraída fácilmente en la primera capa y apenas adsorberse para tiempos largos, debido a la repulsión con una segunda o siguientes capas formadas. Esta repulsión entre capas tendría que ser relativamente fuerte, a la vista de que el potencial zeta de la BSA correspondiente a pH 3 tiene el valor absoluto más alto del rango de pH medido (ver figura 5.24).
- A pH 8, la adsorción es ligeramente mejor que a pH 3, como indica un menor ángulo de

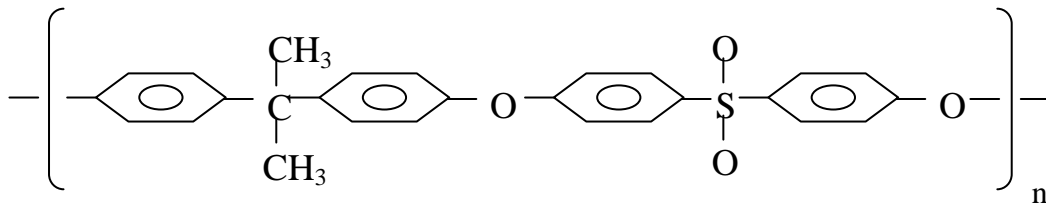
retroceso. Esto puede ser debido a un desplazamiento parcial de los aniones  $\text{Cl}^-$  (responsables de la carga negativa de la membrana) por las moléculas de proteína que están también cargadas negativamente, y que tienen una afinidad alta para el polímero orgánico de la membrana. Para valores más bajos que pH 3, las capas secundarias deberían ser también repelidas, como se puede ver en la gráfica del potencial zeta de la BSA, en la que el valor pasa de -15 mV para pH 8 a +23 mV para pH 3 (ver figura 5.24).

A la vista de todos estos resultados, está claro que la medida dinámica de ángulos de contacto es una técnica útil e importante para caracterizar la adsorción y la deposición de proteínas sobre las membranas.

## B. MEMBRANAS DE POLISULFONA

### B1. DESCRIPCIÓN DE LAS MEMBRANAS

Las membranas, designadas por GR, son unas membranas de ultrafiltración fabricadas por DDS System, y que existen en el mercado desde 1974. Están hechas de polisulfona en su capa activa sobre un soporte de polipropileno, teniendo una buena estabilidad química y térmica. En la figura 5.32 se presenta la estructura de la polisulfona.



**Figura 5. 32** Esquema de la molécula de polisulfona.

En la tabla 5.5 se recoge la información proporcionada por el fabricante acerca de estas membranas.

5.- MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN

TIPO	GR-51	GR-61	GR-81
RETENCIÓN (g/mol)	50000	20000	6000
FLUJO DE AGUA (L/m <sup>2</sup> ·h)	275 - 525	275 - 475	100 - 325
<b>RANGOS DE OPERACIÓN RECOMENDANDOS:</b>			
pH	1 - 13		
Temperatura (°C)	0 - 75		
Presión (bar)	0 - 10		
<b>LIMPIEZA Y DESINFECCIÓN:</b>			
Temperatura (°C)	0 - 75		
Presión (bar)	10		
pH	1 - 13		
NaOH <sup>1</sup> (%)	0.5 - 1.0		
EDTA Na <sub>4</sub> <sup>1</sup> (%)	0.5 - 1.0		
Ác. mineral fuerte <sup>1</sup> (%)	0.3 - 0.5		
Ác. cítrico (%)	0.5 - 1.0		
Hipoclorito de sodio (ppm)	200 <sup>2</sup>		
Peróxido de hidrógeno y ác. peracético (ppm)	1000 <sup>2</sup>		
Agua a 80°C	+		
<b>ALMACENAMIENTO (temperatura ambiente):</b>			
Formaldehído (ppm)	5000		
Sulfito de sodio (ppm)	2500		

Tabla 5. 5 Información de las membranas GR51, GR61 y GR81, facilitada por el fabricante.

De los datos nominales del peso molecular de corte, y usando la ecuación 5.1, ya comentada, (4) se pueden obtener los correspondientes diámetros de poro: 14.14 nm para la GR51, 8.94 para la GR61 y 4.9 nm para la GR81.

Entre sus aplicaciones podríamos citar su utilización en la industria láctea (leche, suero), zumos, glucosa, proteínas, vino, vinagre, almidón, huevo, enzimas, dextranos, tratamiento de aguas residuales o efluentes del blanqueado de papel, etc.

En la figura 5.33 se esquematiza un corte transversal de la estructura de estas membranas, señalándose el espesor aproximado de cada una de las capas:

<sup>1</sup> La concentración se debe ajustar a un valor correcto del pH.

<sup>2</sup> Temperatura máxima: 25 °C.

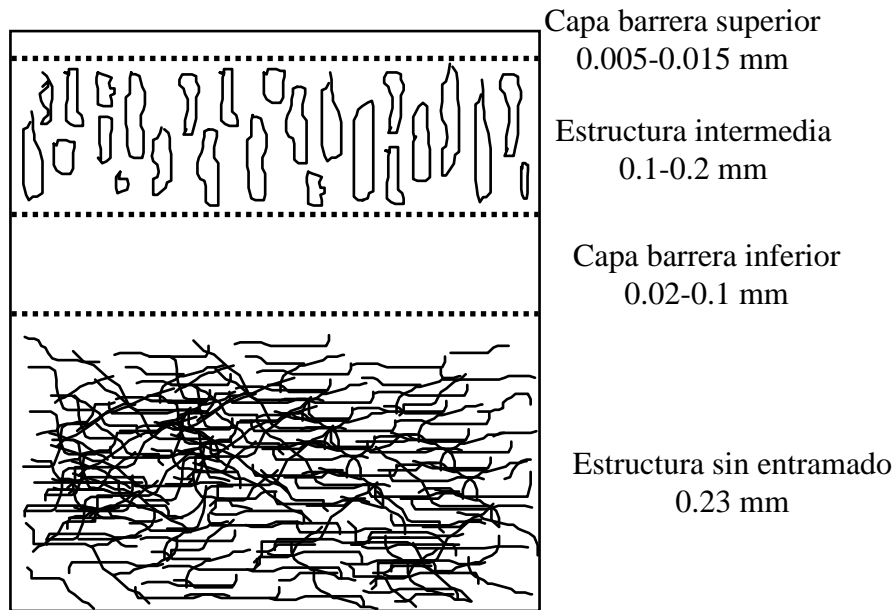


Figura 5. 33 Esquema de la estructura de las membranas GR.

A la vista del esquema de su estructura, estas membranas constan de varias capas, siendo muy fácil la separación manual en dos partes, a las cuales nos referiremos como *parte activa* y *soporte*, mientras que cuando estemos hablando del total de la membrana la denominaremos como *completa*. Ha de tenerse en cuenta que esta denominación se refiere sólo a las porciones de membrana que nosotros hemos separado, siendo la estructura de cada una de ellas también compleja. Los espesores medios de cada una de estas partes son:

$0.16 \pm 0.03$  mm      para la parte activa  
 $0.164 \pm 0.017$  mm      para el soporte

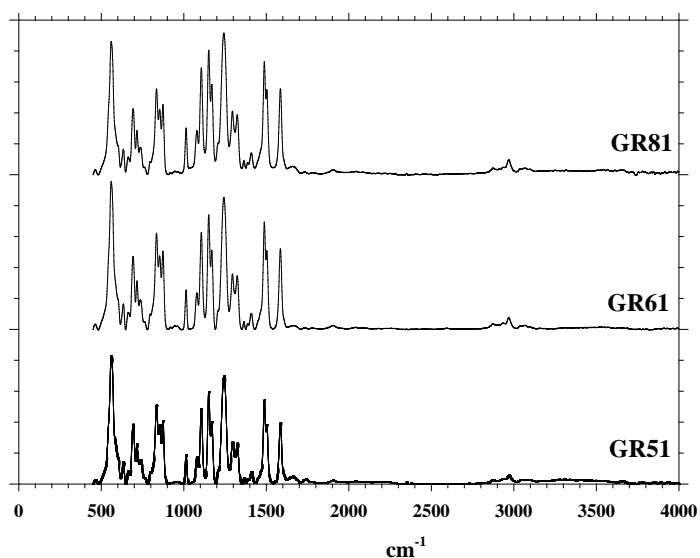
Si se tiene en cuenta el espesor nominal de cada una de las capas que se da en el esquema, parece que lo que hemos llamado *parte activa* comprende prácticamente las capas 1 a 3, mientras que la estructura sin entramado (capa 4) corresponde al *soporte*. Lo que si parece claro es que la parte activa incluye principalmente la parte de polisulfona, mientras que el soporte está mayoritariamente constituido por las fibras de polipropileno.

## B2. ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN DE LA MEMBRANA

Para estas membranas de polisulfona se han realizado medidas de FTIR, donde los espectros apenas muestran diferencias para los distintos tamaños de poro (ver figura 5.34). Hay alguna diferencia en la región de  $1700-1610$   $\text{cm}^{-1}$ , región que normalmente corresponde al

disolvente. Si nos fijamos en la intensidad de los picos, se observa como muchos de los picos son más intensos para membranas de menor tamaño de poro, indicando que en esos casos se mide un menor espacio libre.

Estos espectros son muy reproducibles, independientemente de la zona de la membrana que se seleccione.



**Figura 5. 34** Espectro de FTIR-ATR de las membranas GR.

Análisis similares se han hecho de estas membranas por Pihlajamäki et al. (11) pero de distinto lote, y en este caso sí se que ha visto alguna diferencia más significativa en la composición de la superficie de las membranas.

También se puede extraer información de la composición a partir de las imágenes de contraste de fase hechas por microscopía de fuerza atómica, resultados que comentaremos en el apartado siguiente.

### B3. CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA SUPERFICIAL: AFM y SEM

#### a) Imágenes por microscopía de fuerza atómica

Se han realizado imágenes por microscopía de fuerza atómica de las tres membranas; imágenes tanto para el estudio de la topografía (ver figuras 5.35-5.37) como de contraste de fase.

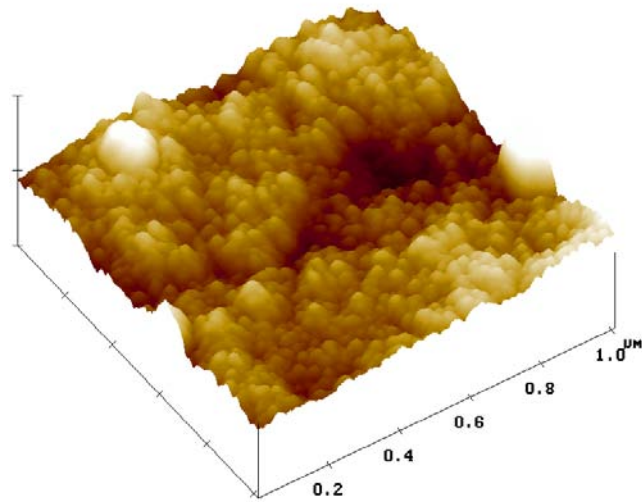


Figura 5. 35 Imagen topográfica tridimensional de AFM de la membrana GR51.

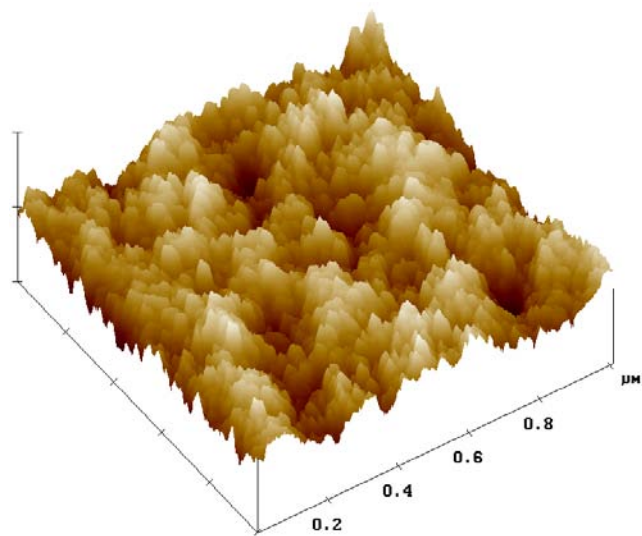
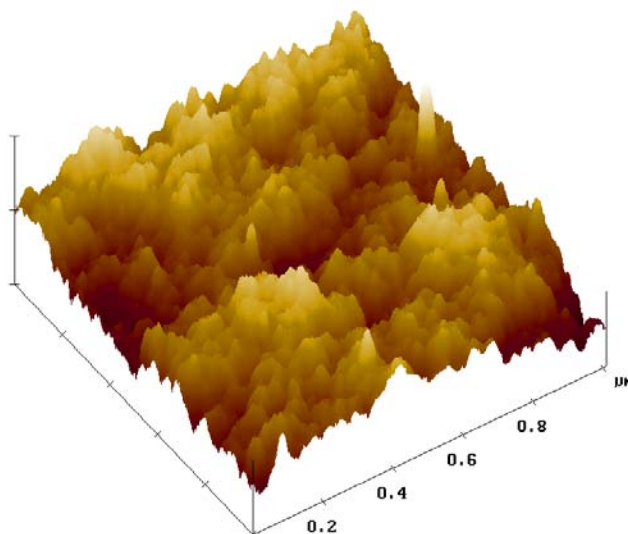


Figura 5. 36 Imagen topográfica tridimensional de AFM de la membrana GR61.

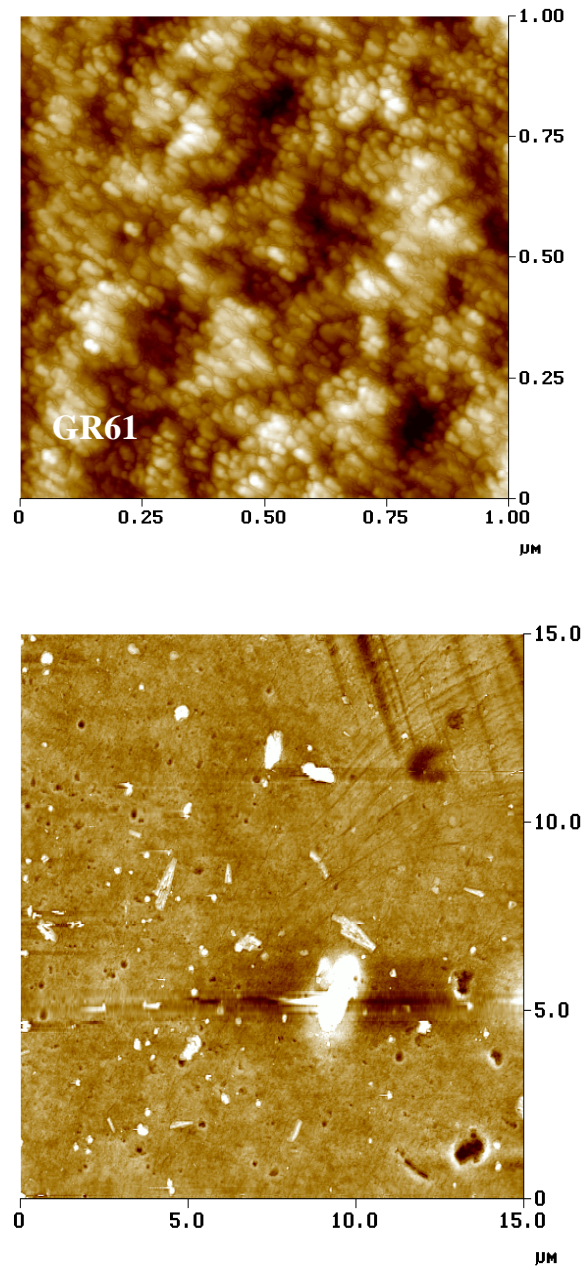


**Figura 5.37** Imagen topográfica tridimensional de AFM de la membrana GR81.

De las imágenes topográficas, como se verá más adelante, se realizó el análisis con el fin de obtener la distribución de tamaños de poro de la parte activa. Como ejemplo, en la figura 5.38 se muestra la imagen obtenida para la membrana GR61, donde el área barrida es de  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ . En esta misma membrana también se detectaron poros de mayor tamaño cuando el área barrida era mayor (figura 5.39), aunque la población era muy pequeña. Esto no ocurría para las otras dos membranas, GR51 y GR81; al menos, si existen, su población es tan baja que no se consiguieron imágenes.

En el estudio de microscopía de fuerza atómica otra herramienta muy útil son las imágenes de contraste de fase (figura 5.40), que aportan mucha información sobre la estructura de la superficie, pudiéndose detectar cambios en su composición, adhesión, fricción o viscoelasticidad entre otras propiedades (12). En nuestro caso, al hacer uso de las imágenes de contraste de fase (figura 5.40), se han encontrado diferencias entre la membrana GR51 y las GR61 y GR81. Así, mientras que las imágenes de contraste de fase obtenidas para la GR51 son prácticamente planas, las obtenidas para la GR61 y GR81 presentan una especie de entramado debido, posiblemente, a la existencia de otro tipo de material en la superficie, distinto a la polisulfona y situado en las zonas más profundas de la estructura granular que presentan estas membranas. La existencia de este tipo de materiales es debido posiblemente a un tratamiento de la superficie de la membrana con una reacción de polimerización interfacial o con otro tipo de proceso de recubrimiento, con el fin de controlar el tamaño final de poro. La existencia de materiales adicionales a la polisulfona en estas membranas se puede comprobar analizando los resultados obtenidos por Keurentjes et al. (13) a partir de estudios por XPS. En ellos se observa que la composición de azufre es más baja para la membrana GR61 y GR81 que para la GR51, siendo la proporción de azufre en esta última muy próxima a las polisulfonas comerciales. Además, en estas membranas, se detecta la existencia de nitrógeno, que en principio no forma parte de las polisulfonas, y se observa que la proporción de este elemento aumenta al disminuir el tamaño de poro de la membrana. Todo esto viene a confirmar lo deducido a partir de las

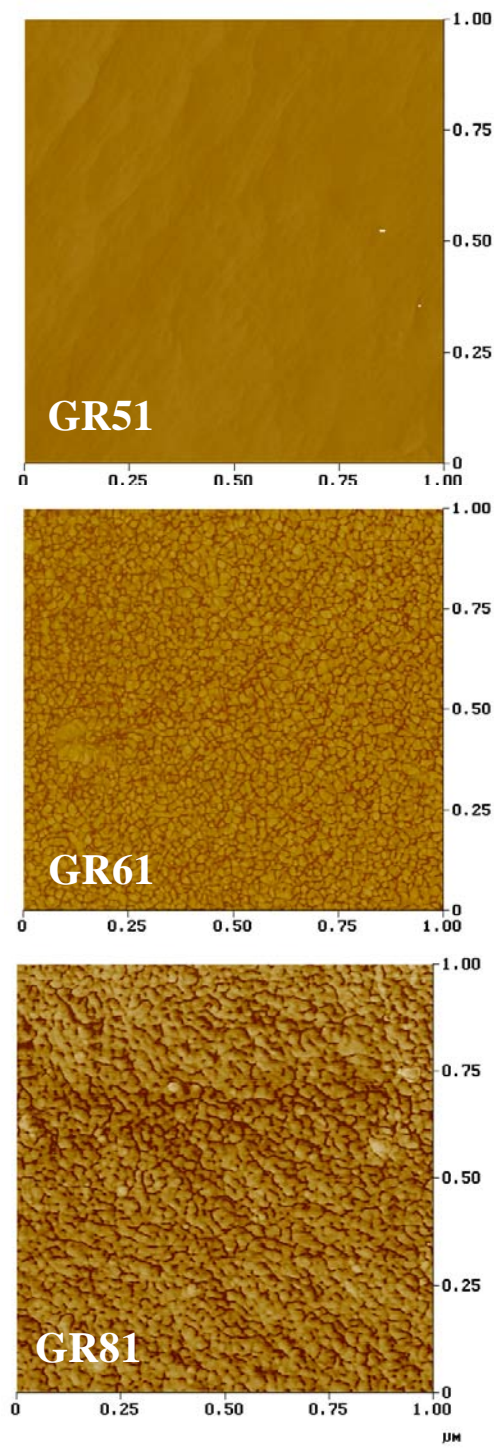
imágenes de contraste de fase, es decir, la existencia de sustancias adicionales en la superficie de las membranas GR61 y GR81.



**Figura 5. 38** Imagen topográfica de AFM de la membrana GR61 (1 μm × 1 μm).



**Figura 5. 39** Imagen topográfica de AFM de la membrana GR61 (15  $\mu\text{m}$   $\times$  15  $\mu\text{m}$ ).



**Figura 5. 40** Imágenes de contraste de fase de las membranas GR.

Asímismo también se realizó el estudio de la rugosidad de todas las membranas. Aunque este estudio se hace a partir de las imágenes topográficas, se ha preferido comentarlo después del análisis de las imágenes de contraste de fase porque algunas de las conclusiones previamente obtenidas nos pueden ayudar a interpretar estos resultados. En la tabla 5.6 se muestran dichos valores, correspondientes al análisis de imágenes con un área de  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ .

MEMBRANA	$R_a$ (nm)
GR51	$2.5 \pm 0.7$
GR61	$2.2 \pm 0.4$
GR81	$2.3 \pm 0.3$

**Tabla 5. 6** Valores de la rugosidad de las membranas GR51, GR61 y GR81 a partir de imágenes de área  $500 \times 500 \text{ nm}$ .

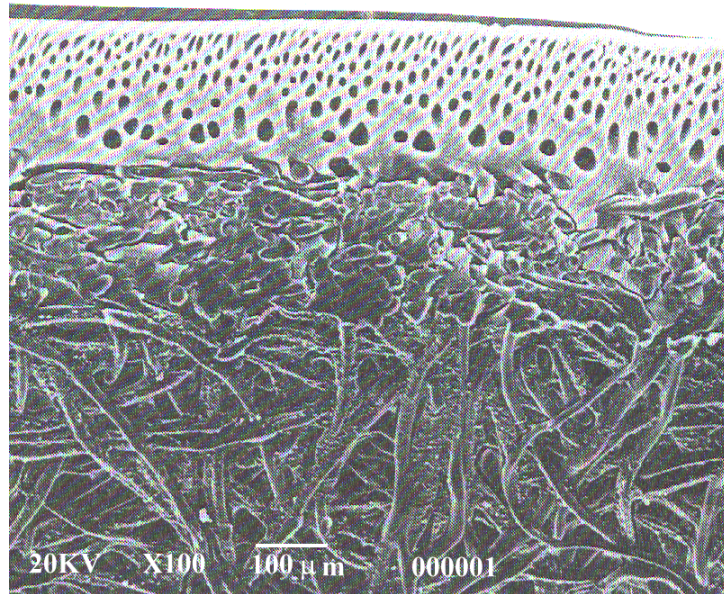
Podemos ver como las rugosidades son similares en todas ellas, aunque sorprende que la membrana GR61 tenga el menor valor. Esto puede ser consecuencia de la presencia de esa película detectada en las imágenes de contraste de fase, la cual tenga quizás un efecto de suavizado sobre la superficie de polisulfona. Mientras que, por otra parte, una mayor deposición de esa sustancia adicional en el caso de la membrana GR81, produce un nuevo aumento de la rugosidad. Si las tres membranas fuesen de polisulfona pura y la única diferencia estuviese en el tamaño de poro, cabría esperar que la rugosidad aumentase con el tamaño de poro.

#### **b) Imágenes por microscopía electrónica**

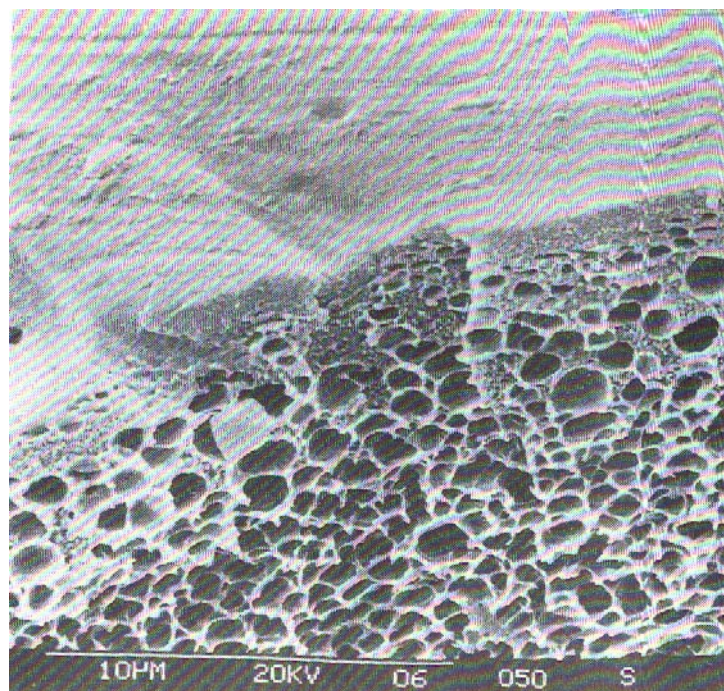
En este apartado vamos a mostrar las imágenes de SEM presentadas por Nilsson en su tesis (14) y que se han utilizado en el estudio de distribución de tamaños de poro a través de un análisis computerizado de las mismas.

La figura 5.41 es un corte transversal de la membrana, en el que se puede ver perfectamente las distintas capas que la conforman. Además de la capa activa de polisulfona, se distingue el entramado de la parte de polipropileno que constituye el soporte.

La figura 5.42, de  $19 \mu\text{m} \times 16.5 \mu\text{m}$  es la que nos va a dar la población de poros de menor tamaño, ya que en ella se muestra la capa activa y parte de la estructura que se encuentra inmediatamente debajo de ésta.



**Figura 5. 41** Imagen SEM de un corte transversal en la membrana GR61 (14).



**Figura 5. 42** Imagen SEM de la membrana GR61 (14).

#### **B4. POROSIDADES**

Al igual que para las membranas G que se han analizado en la primera parte de este capítulo, la porosidad en estas membranas se ha estudiado por los métodos de penetración de gases y porosimetría de mercurio, tanto para la membrana completa como para la parte activa y el soporte por separado.

En la tabla 5.7 aparecen recogidos los valores medios obtenidos para una cantidad de muestras suficientes. Entre paréntesis se presentan los valores normalizados para el soporte y la capa activa, esto es, la porción de porosidad que aporta cada capa al total de la membrana. Si no existiesen errores experimentales, la suma de ambos valores deberían reproducir el valor de la porosidad para la membrana completa. No obstante, se observa que, salvo el caso de la membrana GR51 con el método de penetración de gas, las desviaciones son grandes, aunque siempre mayores en la porosimetría de mercurio y para la misma membrana. Estas diferencias pueden ser atribuidas a deformaciones de la membrana en el proceso de separación, pero principalmente a una cierta irregularidad en el espesor de las capas una vez separadas ya que, en el cálculo de la porosidad, el volumen de la matriz se calcula suponiendo que el espesor es constante.

Independientemente de este hecho, el análisis de los datos nos permite obtener una serie de tendencias. En primer lugar, se aprecia que, a pesar de los efectos de compresión producidos en la porosimetría de mercurio que tienden a sobreestimar el volumen de mercurio introducido en los poros, los valores obtenidos por penetración de gas son casi siempre superiores. Esto es razonable, pues las moléculas de Helio son mucho más pequeñas que las de mercurio, y tiene acceso a poros mucho menores. Los casos en los que la porosimetría de mercurio da valores mayores, es cuando se mide el soporte, el cual, como ya se ha mencionado, apenas tiene poros pequeños y predomina el efecto de compresión del material. De hecho, si nos fijamos en los valores de la porosidad absoluta del soporte y de la parte activa, vemos que siempre el soporte es menos poroso, precisamente por esa razón anteriormente aducida de menor población de poros pequeños.

Por último, podemos observar, que tanto si analizamos la membrana completa como la parte activa, no existe ninguna relación entre el tamaño de poro nominal de los poros activos y la porosidad. Esto se confirma con lo que se verá más adelante, i.e., la contribución de los poros activos al volumen de poros total de la membrana o de la parte activa debe ser muy pequeña. De hecho, en la tabla vemos que sólo en el caso de los resultados de porosimetría de mercurio se sigue la tendencia que cabía esperar: mayor porosidad para la membrana con poros activos más pequeños. Pero en vista de los resultados, esto debe ser una casualidad.

	$\Theta_{\text{gas}}$ (%)			$\Theta_{\text{Hg}}$ (%)		
	Completa	Activa	Soporte	Completa	Activa	Soporte
<b>GR51</b>	59.2 ± 1.1	72.0 ± 1.2 (46.17)	50.1 ± 0.9 (17.95)	43.5 ± 1.1	67.6 ± 0.6 (43.39)	37 ± 3 (13.25)
<b>GR61</b>	50.1 ± 1.2	77. ± 3 (49.77)	30 ± 3 (10.61)	48.38 ± 0.16	71.1 ± 1.2 (45.97)	44 ± 3 (15.73)
<b>GR81</b>	55.3 ± 1.2	72.0 ± 3 (44.91)	31.5 ± 0.5 (11.85)	50.9 ± 0.4	63.1 ± 0.3 (39.36)	40 ± 5 (15.23)

**Tabla 5. 7** Porosidades medias obtenidas a partir de los métodos de penetración de gases y porosimetría de mercurio para las membranas GR51, GR61 y GR81, completa, capa activa y soporte. Entre paréntesis se presentan los valores promediados para el soporte y la capa activa que corresponderían respecto del total de la membrana.

## B5. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PORO

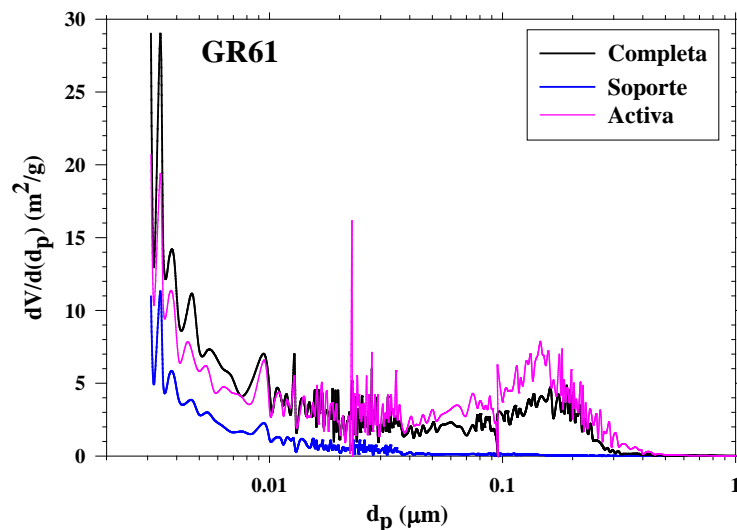
Como ya se comentó al describir la estructura de estas membranas, ésta es compleja, de ahí que a la hora de caracterizar su distribución de tamaños de poro, y aprovechando que ha sido posible separar dos porciones de la membrana, vamos a desglosar el análisis en dos partes: una de caracterización del conjunto de la membrana (el *bulk*) y una segunda centrándonos en la parte activa.

### a) Caracterización del Bulk

#### i) POROSIMETRÍA DE MERCURIO

Usando porosimetría de mercurio las distribuciones obtenidas tanto para la membrana completa como para la parte activa y el soporte son muy similares en las tres membranas. En la figura 5.43 se muestra dicha distribución para los tres casos de la membrana GR61.

A la vista de estas distribuciones está claro que la estructura es compleja. Parece evidente que para tamaños de poro por debajo de 0.003  $\mu\text{m}$  (o bien, para presiones por encima de 60000 psia) hay una compresión de la matriz porosa que enmascara de alguna forma el volumen poroso real de la membrana, ya que se aumenta el espacio accesible al mercurio. Este efecto es igualmente importante para todos los casos (parte activa, soporte y membrana completa). Para compensarlo, se han ajustando los datos con una línea base adecuada.

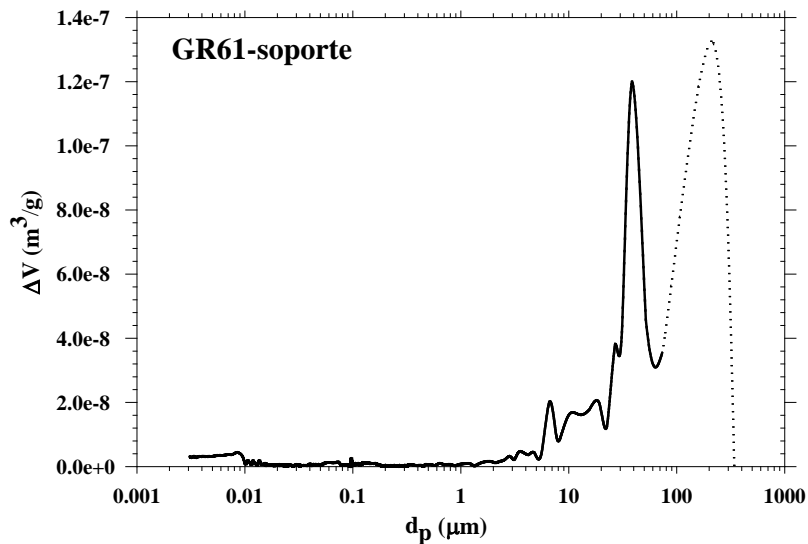


**Figura 5. 43** Distribución de tamaño de poro a partir de la porosimetría de mercurio para las tres partes que distinguimos de la membrana GR61.

Otra cosa también destacable es el hecho de que el soporte presenta la mayor parte del volumen de sus poros para tamaños entre 10 y 50  $\mu\text{m}$ , como se puede ver en la figura 5.44, mientras que después sólo aparecen poros de volumen significativo por debajo de 0.04  $\mu\text{m}$ . El rango de tamaños mayores de 10  $\mu\text{m}$  lo analizaremos más adelante con otras técnicas complementarias.

Por otro lado, lo que hemos llamado capa activa muestra poros agrupados en tres zonas: la más significativa (por contener el mayor volumen poroso) en el rango entre 0.3 y 0.04  $\mu\text{m}$ , una segunda desde 0.04 a 0.02  $\mu\text{m}$  y otros últimos picos para diámetros inferiores a 0.02  $\mu\text{m}$ .

Siguiendo con la capa activa, en la figura 5.45 se comparan las distribuciones correspondientes para las tres membranas (GR51, GR61 y GR81), donde el efecto de compresibilidad ya se ha compensado al establecer una línea base. Se puede ver que, para tamaños por debajo de 0.01  $\mu\text{m}$ , las distribuciones son similares para los tres casos, y sólo la GR51 parece mostrar ligeras diferencias en la población de poros en este rango, con relativa mayor abundancia de poros grandes. Puesto que estas membranas presentan diferentes retenciones, parece claro que deberían diferenciarse sólo en una pequeña fracción de poros que efectivamente juegan ese papel de retentivos: poros activos, estando incluidos dichos poros en un rango más amplio que debería estar también presente en las partes no activas de la membrana, las cuales son comunes a las tres que estudiamos aquí.



**Figura 5. 44** Incremento de volumen de mercurio intruido en función del tamaño de poro para el soporte de la membrana GR61. Con trazo de puntos se muestra un pico presente en las distribuciones obtenidas por esta técnica pero que no aparece en otros análisis.

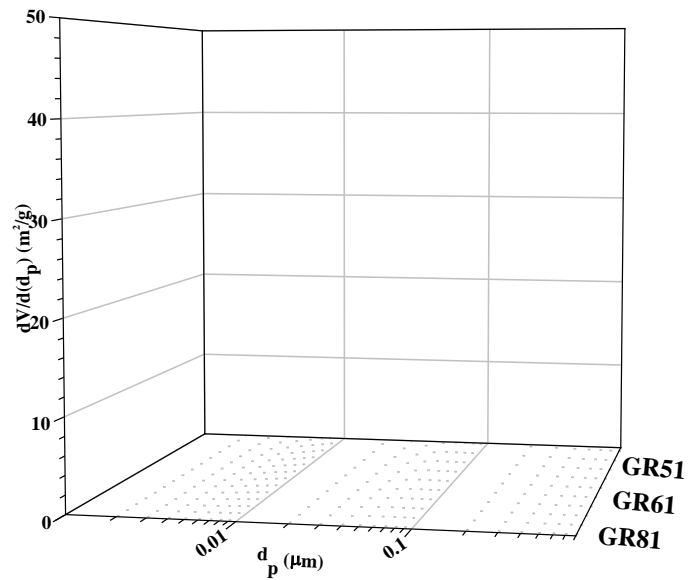
## ii) ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE GASES

Complementarias a las medidas de porosimetría de mercurio también se ha estudiado la distribución de tamaños de poro por adsorción y desorción de gases, tanto para la membrana completa como para las dos partes en las que las hemos separado.

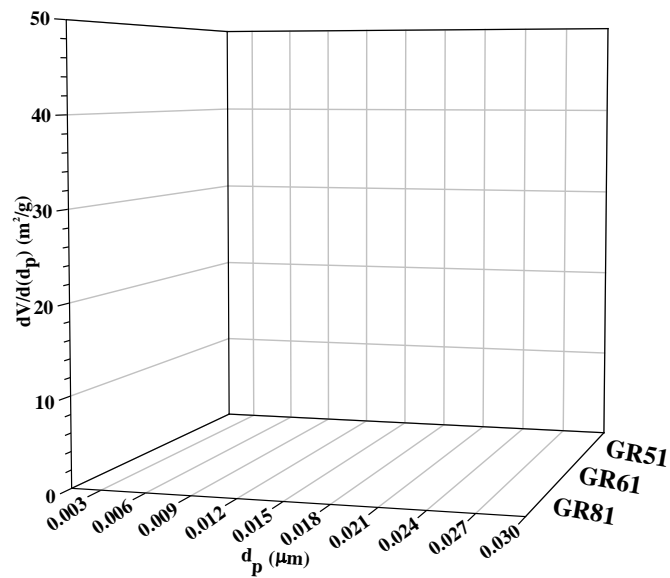
En la figura 5.46 se muestra el análisis hecho para la membrana GR61, donde se puede ver que, dentro del rango útil de medida de esta técnica, el soporte solamente da una cierta contribución por debajo de  $0.01 \mu\text{m}$ , ya que sólo se ve un pico claro, aunque bajo, para  $0.004 \mu\text{m}$ .

Por otra parte, la membrana completa presenta una serie de picos entre  $0.1$  y  $0.05 \mu\text{m}$ , picos que no están presentes ni en la distribución de la parte activa ni mucho menos en la del soporte. Estas diferencias no se habían detectado con la porosimetría de mercurio, quizás debido a que en esta técnica el efecto de desgarramiento de los poros en el proceso de separación de ambas capas de la membrana (el cual puede ensanchar muchos de los poros a tamaños fuera del rango de detección de la técnica) se ve compensado con la compresión de la matriz porosa. Para tamaños por debajo de  $0.01 \mu\text{m}$  se perciben algunas pequeñas diferencias pero que no tienen una explicación sencilla.



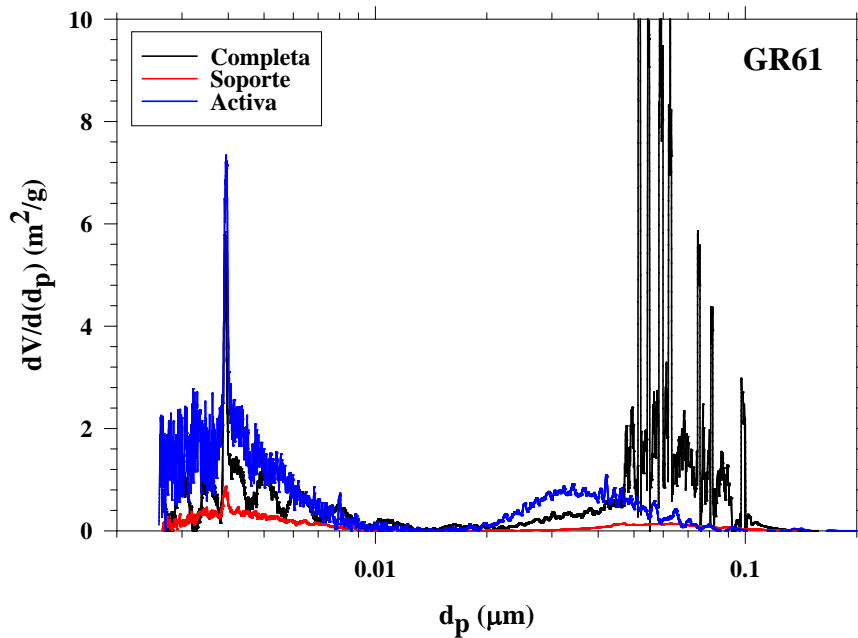


(A)



(B)

**Figura 5. 45** Distribución de tamaños de poro correspondiente a la parte activa de las membranas GR por porosimetría de mercurio. (A) Rango completo (B) Ampliación del rango de menor tamaño.

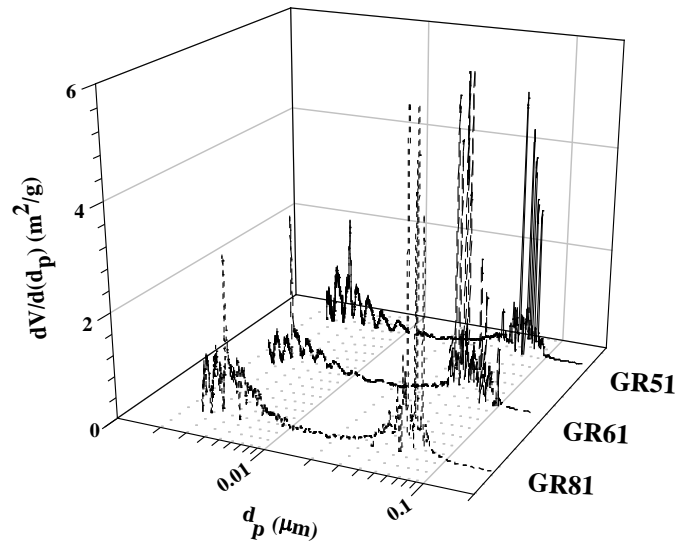


**Figura 5. 46** Distribución de tamaño de poro de las tres partes que hemos distinguido en la membrana GR61 por adsorción-desorción de gas.

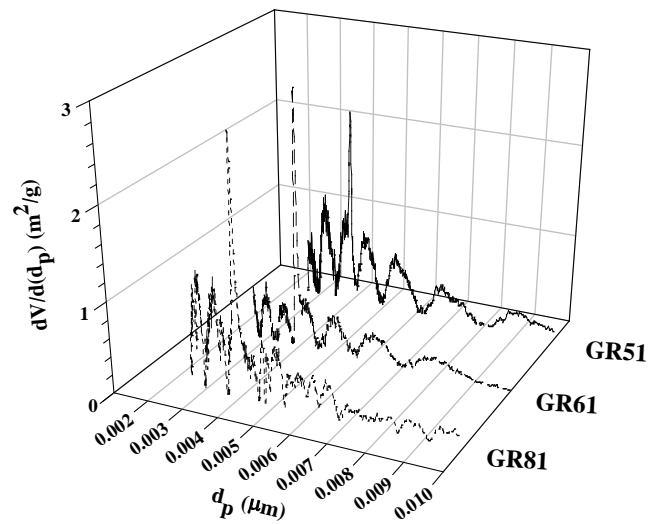
Veamos a continuación, las distribuciones de la membrana completa para la GR51, GR61 y GR81 (figura 5.47). La razón de elegir la membrana completa ha sido con el fin de evitar los efectos de desgarramiento que hemos dicho estaban presentes en las otras dos porciones; por otra parte, la influencia en la porosidad del soporte sólo es importante para poros fuera del rango de operatividad del método de adsorción-desorción de gases.

Para poros de tamaño menor a 0.01  $\mu\text{m}$ , todas las membranas presentan un claro y afilado pico en 0.004  $\mu\text{m}$ ; para la membrana GR51, este pico es ligeramente más bajo y centrado para tamaños un poco mayores. Además, en el caso de porosimetría de mercurio (ver figura 5.45) también aparecía este pico, pero a tamaños de poro un poco menores.

Por otra parte, y también por ambas técnicas, se detectan que una serie de picos entre 0.004 y 0.01  $\mu\text{m}$  son más altos para la GR51 que para las otras dos membranas (GR61 y GR81). Respecto a la estructura porosa entre 0.06 y 0.1  $\mu\text{m}$ , es muy similar en las tres membranas, aunque centrados en orden creciente de tamaño de poro para la GR81, GR61 y GR51, respectivamente, como correspondería a su peso molecular creciente.



(A)



(B)

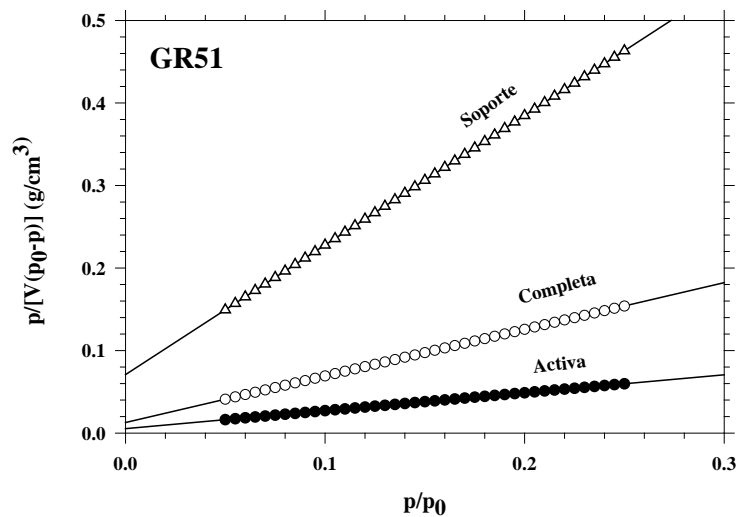
**Figura 5. 47** Distribución de tamaño de poro de las membranas GR completas a partir de los datos de desorción de nitrógeno. (A) Rango completo (B) Ampliación para tamaños de poro pequeños.

Como complemento a la caracterización del *Bulk* y a partir de las medidas de adsorción también se ha obtenido el área activa de membrana donde puede haber adsorción, usando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). En la tabla 5.8 se recogen los valores para la parte activa, soporte y completa de cada una de las membranas.

MEMBRANA	$S_B$ (m <sup>2</sup> /g)		
	Completa	Activa	Soporte
GR51	7.5 ± 0.2	19.5 ± 0.7	2.652 ± 0.016
GR61	7.89 ± 0.10	22.9 ± 0.5	2.89 ± 0.02
GR81	7.41 ± 0.17	18.2 ± 0.5	3.208 ± 0.010

**Tabla 5. 8** Valores del área BET para las membranas GR51, GR61 y GR81, distinguiendo entre su parte activa, el soporte y la membrana completa.

Para todas las membranas, se cumple que el área para la parte activa es significativamente mayor que para el soporte, y la completa tiene un valor intermedio entre ambas ya que resulta de la composición de esas dos. Además, como era de esperar, el valor de las áreas BET está directamente relacionado con los valores de porosidad que han sido mostrados en la tabla 5.7. Esto se puede ver en la figura 5.48 donde se presentan las tres rectas para el caso de la membrana GR51 (en los otros dos casos, la disposición es muy similar), a sabiendas que la pendiente de la recta es inversamente proporcional al área BET de la superficie porosa.



**Figura 5. 48** Curvas BET para las tres partes que hemos distinguido en la membrana GR51.

Si comparamos las rectas para cada una de las porciones de cada una de las membranas entre sí, se puede observar que el orden de pendientes es el mismo tanto para la membrana completa como para la parte activa (ver figura 5.49), estando menos acentuada la diferencia en el primer caso, ya que para la membrana completa el resultado se ve enmascarado por el comportamiento del soporte; en éste el orden en las pendientes es creciente con tamaño de poro decreciente. En los primeros casos (activa y completa) la membrana GR81 es la de mayor pendiente (y por tanto menor área), seguida de la GR51 y por último la GR61. Aunque cabría esperar un orden de acuerdo con el peso molecular de corte de la membrana, sin embargo no es de extrañar si tenemos en cuenta otros aspectos:

- De las imágenes de AFM se había visto como la membrana GR81 parecía presentar una película encima de la última capa y es la que daba un tamaño de poro menor, pero manteniendo el mismo número de poros que la membrana GR51 (de ahí, también, la gran proximidad entre ambas rectas).

- Por otra parte, la distribución de tamaños de poro de la membrana GR61, presentaba diferentes tamaños en distintos rangos, cosa que no ocurría en ninguna de las otras membranas, y que era lo que también hacía que la porosidad fuera mayor como se pueden ver en los datos de la parte activa (tabla 5.7). Todo esto conduce a una mayor área de membrana.

### iii) ANÁLISIS DE IMÁGENES DE SEM (14)

Ya se constató en las imágenes de SEM presentadas por Nilsson (ver figura 5.41 y 5.42) los diferentes rangos de tamaño de poro que presentaba la membrana GR61 de acuerdo con las distintas capas que conforman la complicada estructura de estas membranas. En particular, si se hace un análisis computerizado de las dos primeras capas, se obtiene una población bimodal, como se puede ver en la figura 5.50 y en donde se compara con los resultados de porosimetría de mercurio para el rango de mayor tamaño de poro detectado, y que se había señalado en la figura 5.44.

Los picos para tamaños entre 6 y 30  $\mu\text{m}$  (obtenidos del análisis de la imagen presentada en la figura 5.41), son casi coincidentes con los correspondientes de porosimetría de mercurio para ese mismo rango (el otro último pico que se comentó que aparecía en torno a 50  $\mu\text{m}$ , aquí no se ha detectado). Por otro lado, la distribución correspondiente a poros entre 0.1 y 2  $\mu\text{m}$ , obtenidos del análisis de la segunda imagen (figura 5.42) coincide parcialmente con la correspondiente a ese rango en porosimetría de mercurio. Esa no total coincidencia, puede ser debida a las dificultades para detectar tamaños inferiores a 0.3  $\mu\text{m}$ , así como a la compresibilidad del material.

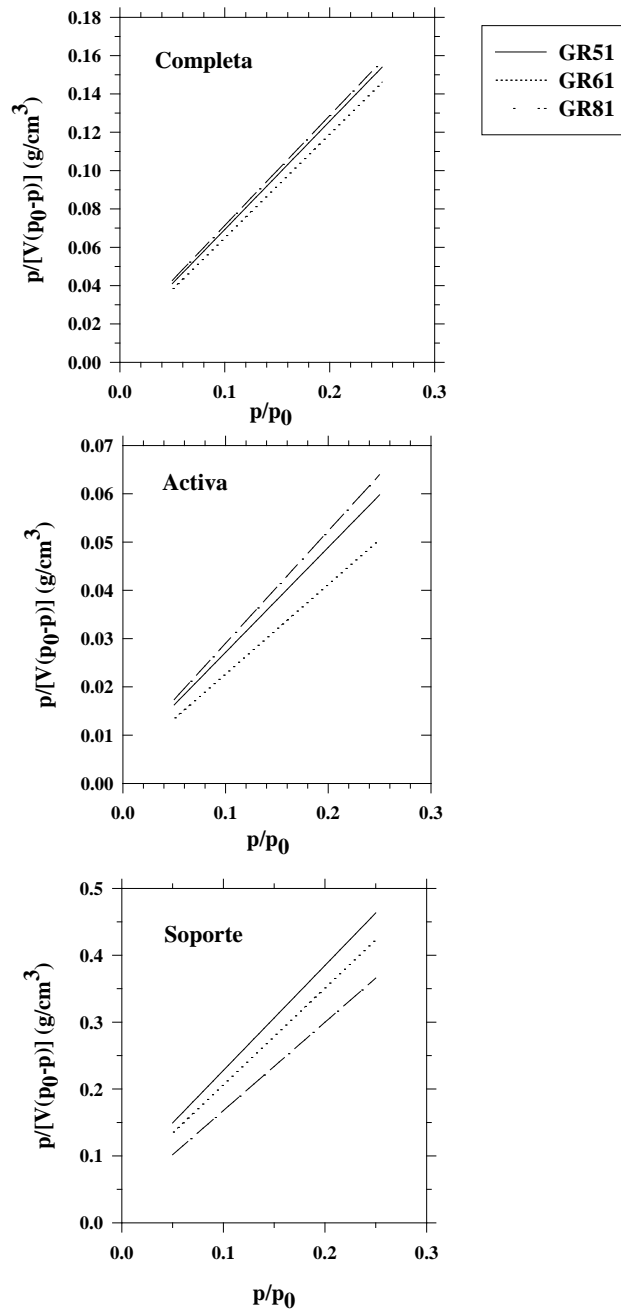
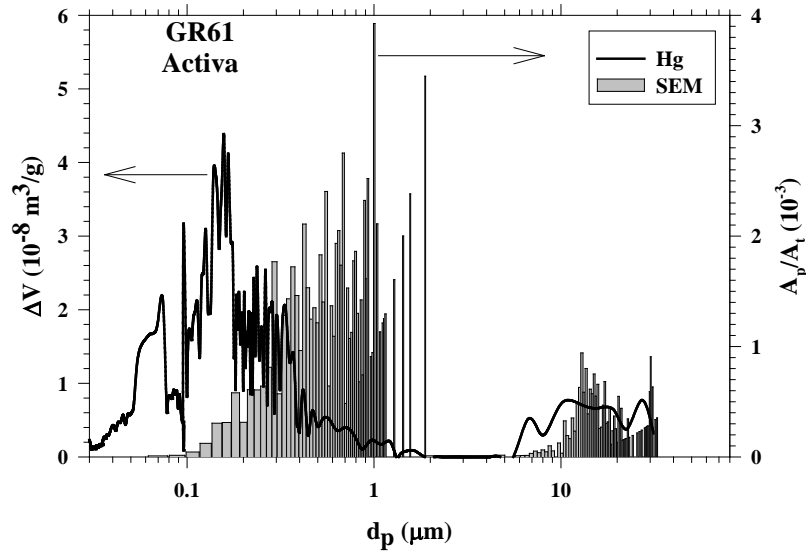


Figura 5. 49 Curvas BET para las distintas partes que hemos distinguido en las membranas GR.



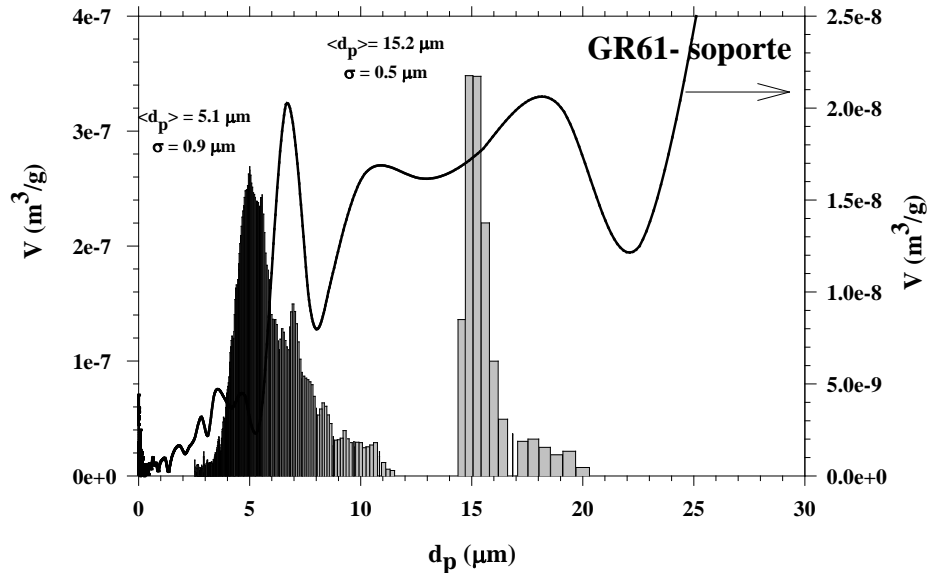
**Figura 5. 50** Gráfica comparativa de las distribuciones de tamaño de poro para la parte activa de la membrana GR61 a partir de porosimetría de mercurio y de análisis de imágenes SEM.

#### iv) DESPLAZAMIENTO DE AIRE-LÍQUIDO

Esta técnica ha sido posible aplicarla únicamente al soporte de las muestras. En la figura 5.51 se presenta la distribución también bimodal, obtenida a partir de ese análisis, junto con la de porosimetría de mercurio correspondiente a la parte del soporte para la membrana GR61. Los picos presentan una larga cola que les da forma de una distribución log-normal, y se encuentran centrados en:

GR51	$d_{p1} = 8.5 \mu\text{m}$	$\sigma = 1.7 \mu\text{m}$
	$d_{p2} = 17.6 \mu\text{m}$	$\sigma = 0.6 \mu\text{m}$
GR61	$d_{p1} = 5.1 \mu\text{m}$	$\sigma = 0.9 \mu\text{m}$
	$d_{p2} = 15.2 \mu\text{m}$	$\sigma = 0.5 \mu\text{m}$
GR81	$d_{p1} = 5.3 \mu\text{m}$	$\sigma = 1.2 \mu\text{m}$
	$d_{p2} = 12.6 \mu\text{m}$	$\sigma = 0.6 \mu\text{m}$

De la comparación de los resultados obtenidos por una técnica y por otra, está claro que el volumen poroso total es significativamente mayor (mirando las respectivas escalas) que el correspondiente a los poros activos del soporte, y menos definido. Al mismo tiempo se confirma la existencia, ya detectada con porosimetría de mercurio, de poros de tamaños mayores de  $10 \mu\text{m}$ . Estos poros no han sido detectados como activos de la parte del soporte, por lo que se pueden atribuir a la presencia de intersticios no abiertos en la parte de polipropileno (soporte) y en la interfase con la parte activa de la membrana.



**Figura 5. 51** Gráfica comparativa de la distribución de tamaño de poro del soporte de la membrana GR61 a partir de las medidas de porosimetría de mercurio (línea) y de desplazamiento de aire-líquido (barras).

## b) Caracterización de la parte activa

### i) ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N<sub>2</sub>, POROSIMETRÍA DE MERCURIO Y DESPLAZAMIENTO LÍQUIDO-LÍQUIDO

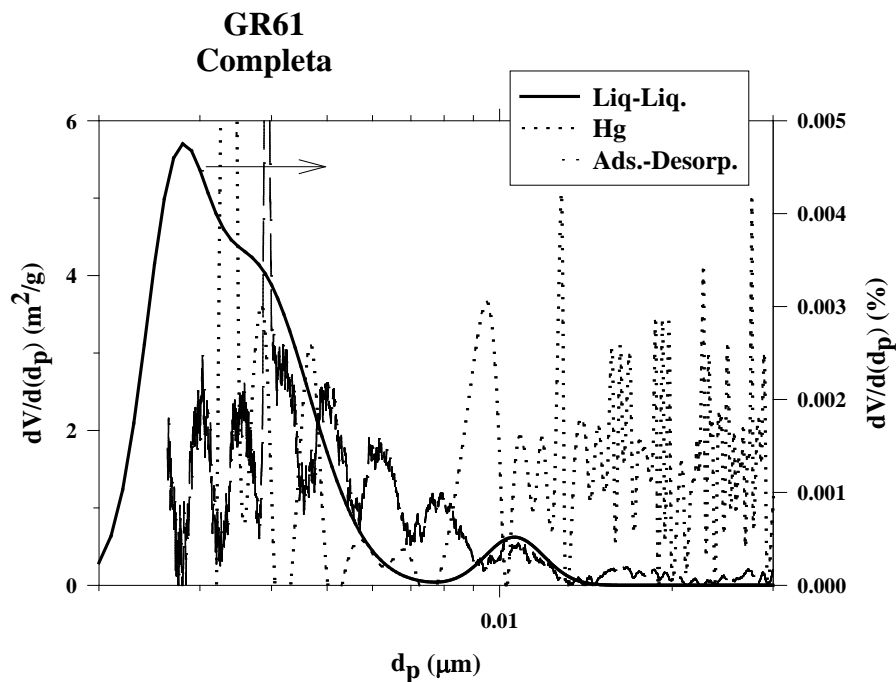
Para el estudio de la parte activa de la membrana vamos a echar mano también de datos encontrados en distintas publicaciones. Gekas et al. (7) dan valores de diámetro medio (0.0012 µm), mínimo (0.0008 µm) y máximo (0.047 µm) obtenidos de la distribución en números y 0.021 µm de poro medio en la distribución de flujos para la membrana GR61. Si comparamos los valores del peso molecular de corte dados por el fabricante con los de la literatura, podemos observar que las diferencias pueden ser muy grandes. Así, para la membrana GR61 (que por otra parte ha sido la más ampliamente estudiada por otros diversos autores), C. Jönsson y A-S. Jönsson (15) encuentran un valor de retención del 67 % con polietilenglicoles de 20000 g/mol, mientras que Gekas et al. encuentran valores entre 80 y 83 % con dextranos de 20000 g/mol, dependiendo de la velocidad de recirculación empleada.

Se pueden encontrar también determinaciones más precisas de la distribución de poros activos de la membrana GR61 en la tesis de Nilsson (14). Estas medidas están realizadas con la



técnica de desplazamiento de líquido-líquido y proporciona directamente la distribución de flujos frente al tamaño de poro. En los resultados presentados en dicha tesis, se observa que aunque se detecta flujo para poros del orden de  $0.002 \mu\text{m}$ , el mayor porcentaje de flujo transcurre por poros de  $0.04 \mu\text{m}$ .

Sin embargo, cuando esta distribución se transforma en número de poros, el máximo se detecta para los poros de menor tamaño. En la figura 5.52 se comparan estos resultados presentados como volumen de poros en tanto por ciento con los resultados obtenidos en este rango por adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  y porosimetría de mercurio. Analizando esta figura, podemos ver que estas dos últimas distribuciones no son totalmente coincidentes, sino que parecen estar un poco desplazadas. Esto se nota claramente si nos fijamos en el pico más intenso, que en adsorción-desorción está centrado en  $0.004 \mu\text{m}$ , mientras que en porosimetría de mercurio está en valores próximos a  $0.0032 \mu\text{m}$ , como habíamos visto. Esta diferencia puede ser debida a una incorrecta elección del ángulo de contacto entre el mercurio y el material de la membrana, como ya se mencionó anteriormente.



**Figura 5. 52** Gráfica comparativa de las distribuciones de tamaño de poro para la membrana completa GR61 obtenidas por desplazamiento líquido-líquido, porosimetría de mercurio y adsorción-desorción de nitrógeno.

Como es sabido, en la técnica de porosimetría mercurio se suele operar (y ése es también nuestro caso) con valores del ángulo de contacto obtenidos por promedio de calibraciones realizadas por comparación con otras técnicas para materiales similares con el que se pretende trabajar (**16-18**). La única posibilidad de obtener mejores resultados sería la determinación directa del ángulo de contacto con uno de los métodos estándar (balanza de Wilhelmy, por ejemplo). No obstante, a la hora de calcular dicho ángulo el efecto de la porosidad y la rugosidad del material va a introducir un error del mismo orden o superior que trabajando con los valores promedio dados en la bibliografía para materiales poliméricos. Otra posibilidad sería medirlo directamente sobre una superficie plana del mismo material que la membrana, sin embargo, suele ser difícil conocer con exactitud la composición exacta de la superficie de la membrana, lo que hace el método inviable en la mayoría de los casos. Para las membranas utilizadas en este trabajo, el fabricante dice que lo que hemos llamado parte activa en este trabajo está compuesto de polisulfona para las tres membranas, sin embargo, ya hemos encontrado evidencias de diferencias en la composición superficial de estas tres membranas, tanto en la bibliografía como en nuestros propios resultados. Estas variaciones de composición suelen deberse a tratamientos superficiales para dar un carácter determinado a la superficie o procesos de polimerización interfacial utilizados para controlar el tamaño de poro medio de la membrana.

Si asumimos un ángulo de contacto de  $139^\circ$  (que se encuentra dentro del rango de valores dados en la bibliografía para este tipo de materiales) en lugar de los  $130^\circ$  usados, el pico mencionado sería coincidente con el de adsorción-desorción. En cualquier caso, comparando estos datos con los de desplazamiento de líquido (figura 5.52), observamos una buena coincidencia con las otras técnicas. Sobre todo, teniendo en cuenta que la porosimetría de mercurio y la adsorción-desorción hacen referencia al total de los poros, mientras que el líquido-líquido sólo tiene en cuenta los poros activos.

## ii) ANÁLISIS DE IMÁGENES DE AFM

Con el fin de determinar la población de poros activos de estas tres membranas se ha realizado un estudio y análisis superficial de las imágenes obtenidas con microscopía de fuerza atómica (ver figuras 5.35-5.39).

Estudiando imágenes de  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$  (p.e. figura 5.38) y utilizando el correspondiente tratamiento de imagen, se han obtenido las distribuciones de poros activos para estas tres membranas. Estas distribuciones, junto con el ajuste a una gaussiana, así como el valor del diámetro de poro obtenido por el diagrama de Sarbolouki a partir de los datos nominales de peso molecular de corte se muestran en la figura 5.53. Los correspondientes valores de diámetro de poro medio y la desviación estándar de cada membrana se recogen en la tabla 5.9.

	$d_p$ (nm)	$\sigma$ (nm)
<b>GR51</b>	12	6
<b>GR61</b>	8	3
<b>GR81</b>	7	2

**Tabla 5. 9** Datos de diámetro de poro medio y la desviación estándar de cada membrana (GR51, GR61 y GR81) a partir del ajuste a una gaussiana de los resultados de análisis de imágenes de AFM.

Es interesante destacar la gran coincidencia entre las distribuciones correspondientes a las membranas GR81 y GR61, situación que ya se había observado a partir de los análisis con porosimetría de mercurio y adsorción-desorción en las zonas de pequeños tamaños de poro. Se puede observar en la figura 5.53 que los diámetros obtenidos a partir de los datos nominales parecen dar valores más pequeños que los obtenidos por las correspondientes distribuciones, cuando deberían estar situados a la derecha del centro de la gaussiana que determina el 90-95 % del área de la distribución (19). Esto puede ser debido a dos factores: por una parte, hay que tener en cuenta que los datos de peso molecular de corte empleados son los dados por el fabricante, no obstante, como se ha mencionado anteriormente, los valores encontrados en la bibliografía son más dispersos y dependen de las condiciones de medida; por otro lado, hay que tener en cuenta, que el radio de curvatura del tip es del mismo orden de magnitud que el tamaño de los poros que estamos determinando, por lo cual, el efecto de redondeo del borde del poro puede sobreestimar el valor real de éstos (20-22). En cualquier caso, la concordancia y los valores relativos entre las tres membranas obtenidos por las imágenes de AFM nos permiten afirmar que ciertamente lo que se ha encontrado son los tamaños de poros activos.

Cuando se han analizado imágenes con campos de barrido superiores a 500 nm, se ha encontrado que, sobre todo, para las membranas GR51 y GR61, existen poros con tamaños entre 0.05 y 0.5  $\mu\text{m}$ . Aunque su población es relativamente pequeña comparada con las distribuciones de la figura 5.53, su importancia en el flujo de la membrana es grande. Como un ejemplo, en la figura 5.54 se muestra la distribución obtenida para la membrana GR61, analizando un número significativo de imágenes en ese rango, al mismo tiempo que se ha vuelto a representar la distribución de poros pequeños, pero con distinta escala en el eje de las abscisas por claridad de la figura. Se aprecia claramente que es una distribución bimodal, con un máximo en 0.075  $\mu\text{m}$  y otro en 0.15  $\mu\text{m}$ . Parece razonable pensar que la existencia de estos poros grandes sea la principal responsable de las diferencias de retención entre las membranas GR51 y GR61, así como de área activa de membrana, ya que las distribuciones de poros, activos, eran muy similares.

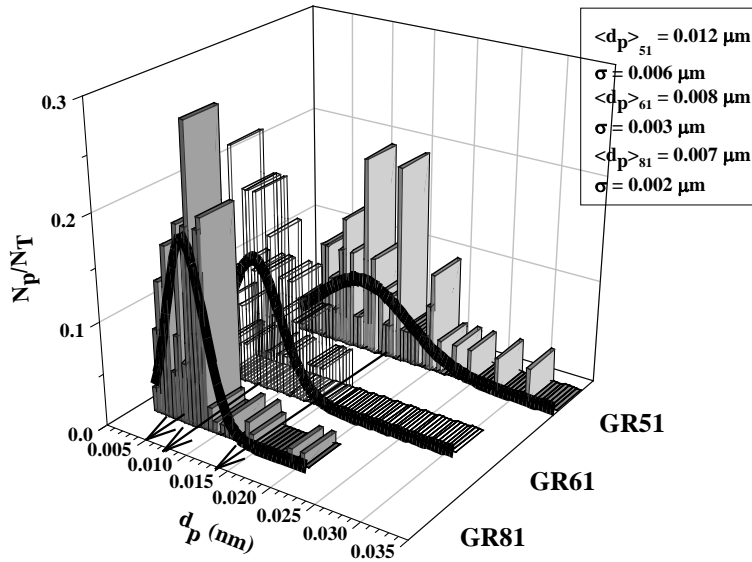


Figura 5. 53 Distribución de tamaño de poro de las tres membranas GR a partir del análisis de las imágenes de AFM.

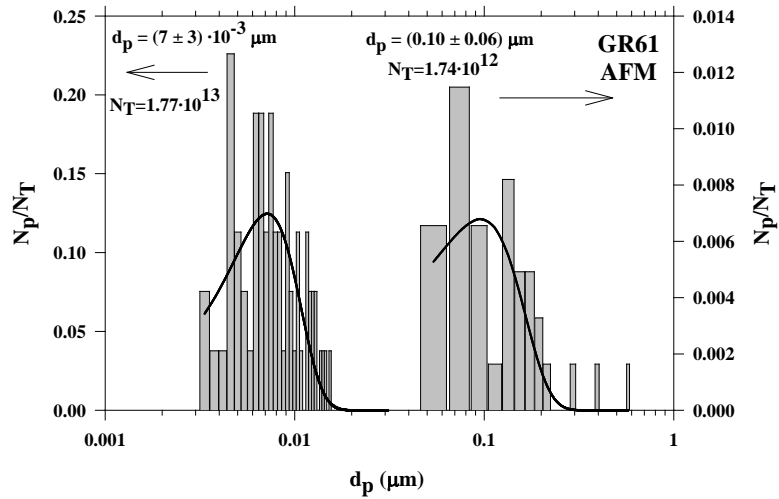


Figura 5. 54 Distribución de tamaño de poro de la membrana GR61 a partir del análisis de las imágenes de AFM.

## B6. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Siguiendo con el mismo esquema de las membranas G, también se han hecho el estudio de la adsorción de proteína sobre la membrana, a partir de medidas de ángulos de contacto, donde ya habíamos visto el gran interés que tenía su estudio en la caracterización de las membranas y en particular, para la interpretación de las interacciones proteína-membrana. Por ello vamos a comenzar por recoger aquí los resultados de medidas de potencial de flujo que aparecen en la bibliografía (23-25) y que han sido hechos en las mismas condiciones experimentales que las membranas G.

En la figura 5.55 se presenta la variación del potencial de flujo con el pH para las tres membranas, donde vemos que ninguna de las tres tiene el mismo signo en todo el rango de pH, sino que presentan punto isoeléctrico en contacto con la disolución de KCl. El valor de dicho punto isoeléctrico es: **5.9** para la membrana GR51 (26), **3.75** para la GR61 y **4.3** para la GR81 (24).

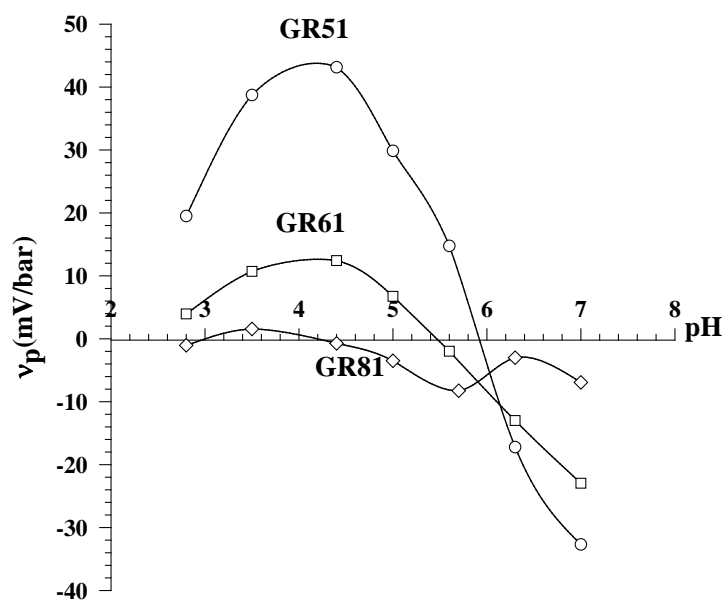


Figura 5.55 Variación del potencial de flujo con el pH para las membranas GR (23-25).

Esto ha de tenerse en cuenta en los siguientes apartados ya que se van a introducir las membranas en una disolución proteica de mioglobina, a diferentes pH; según estemos en valores inferiores o superiores del pH correspondiente al punto isoeléctrico de la proteína (7.1) (27) la interacción entre las moléculas de mioglobina y la pared de la membrana será diferente. En la figura 5.56 se presenta de forma esquemática los distintos signos de carga en los

diferentes rangos de pH así como, sombreadas, las zonas donde cabría esperar una mayor interacción atractiva.

	3	4	5	6	7	8
<b>MYO</b>	+	+	+	+	+	-
<b>GR51</b>	+	+	+	+	-	-
<b>GR61</b>	+	+	-	-	-	-
<b>GR81</b>	+	+	-	-	-	-

**Figura 5. 56** Dependencia de la carga de las membranas GR51, GR61 y GR81 y de la proteína mioglobina con el pH.

## B7. ESTUDIO DE LA HIDROFOBICIDAD E HIDROFILICIDAD

### a) Ángulos de contacto

Antes de pasar a analizar el ángulo de contacto de las tres membranas con una disolución proteica, vamos a estudiar los ángulos de contacto de la GR51, GR61 y GR81 con agua. Aunque para algunas de la membranas ya se ha hecho (7, 28), sin embargo el lote de membrana o la técnica empleadas no son iguales, de forma que puede haber pequeñas variaciones.

En tabla 5.10 aparecen los valores de ambos ángulos de contacto (de avance y de retroceso) con agua para cada una de las membranas.

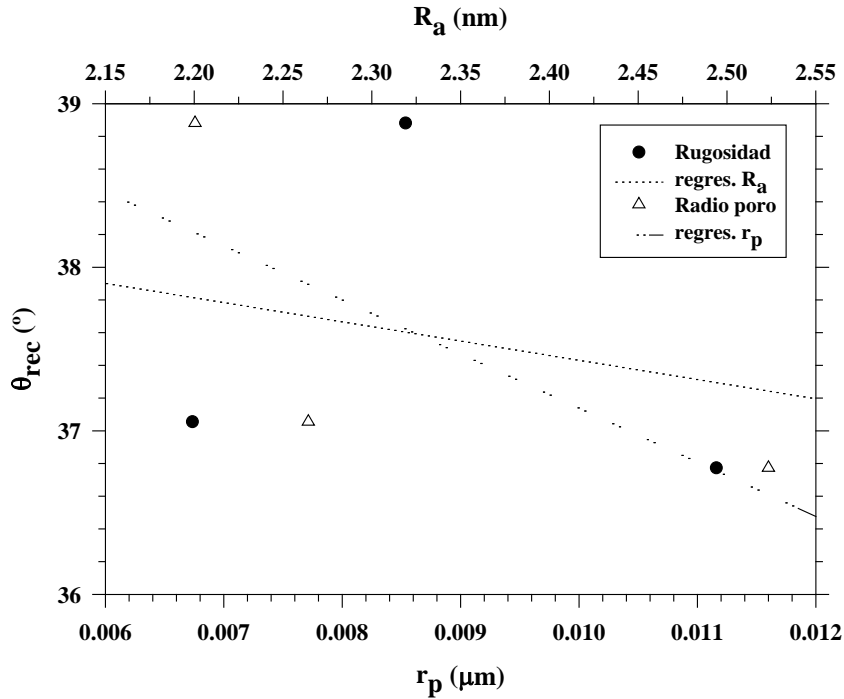
MEMBRANA	$\theta_{rec}$ (agua)	$\theta_{adv}$ (agua)	$\Delta\theta$ (agua)
<b>GR51</b>	$36.8 \pm 5.9$	$77.4 \pm 3.6$	$40.6 \pm 9.4$
<b>GR61</b>	$37.1 \pm 6.3$	$76.7 \pm 3.4$	$39.6 \pm 9.7$
<b>GR81</b>	$38.9 \pm 9.0$	$79.8 \pm 2.7$	$40.9 \pm 11.7$

**Tabla 5. 10** Ángulos de avance y retroceso con agua para las membranas GR51, GR61 y GR81<sup>3</sup>.

Hagamos la doble representación (también hecha para las membranas G), de los valores del ángulo de contacto de retroceso frente al radio de poro y la rugosidad. En la figura 5.57 se ve como dicho ángulo decrece con valores crecientes del radio, como sugerían Gekas et al. (7), y también decrece con la rugosidad, pero en este caso ese decrecimiento es la tendencia general de la recta, ya que vemos que las variaciones que hay son muy grandes, incluso el

<sup>3</sup> Se han presentado más cifras significativas de las correctas para que se noten las pequeñas diferencias que hay entre los valores, en base a la cual hemos hecho nuestra discusión. No obstante, estos razonamientos están pendientes de una mayor exactitud en los resultados.

segundo punto tiene mayor ordenada que el primero. Por tanto, tampoco aquí no podemos hablar categóricamente de una dependencia lineal del ángulo con el radio, pero sí de una cierta tendencia decreciente.



**Figura 5.57** Variación del ángulo de contacto de retroceso con el radio de poro y con la rugosidad de las membranas GR.

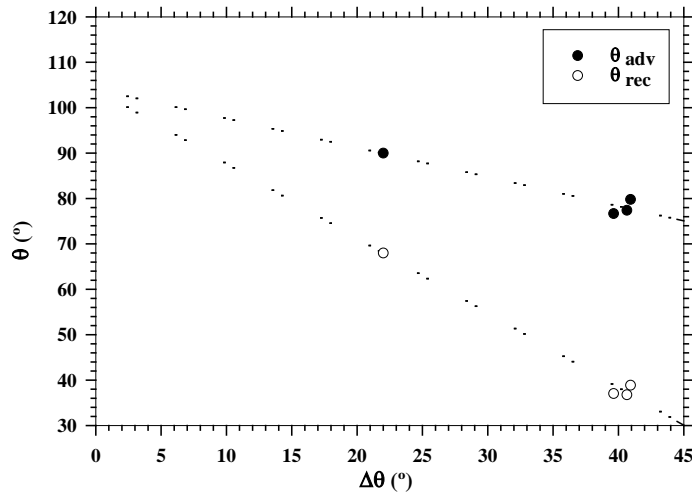
Representemos también la variación de ambos ángulos con la histéresis (figura 5.58), para las tres membranas y para una película no porosa de polisulfona (26).

A la vista de ambas gráficas, vemos que el comportamiento para las membranas GR es diferente que para las G. En el caso de las G veíamos que el orden en el ángulo de retroceso venía marcado más por la rugosidad que por el tamaño de poro, pero se trataba de membranas donde, en todas ellas, el material era el mismo. Sin embargo, ahora, hay una pequeña alteración en el orden y no va en ninguna progresión con el radio de poro, salvo el decrecimiento del ángulo de retroceso con el tamaño de poro. No obstante, fijémonos en otros dos aspectos:

- El orden en la histéresis del ángulo es:  $\Delta\theta_{GR81} > \Delta\theta_{GR51} > \Delta\theta_{GR61}$ . Retomando los datos de rugosidad, recordemos que en ésta,  $(R_a)_{GR51} > (R_a)_{GR81} > (R_a)_{GR61}$ , donde vemos que el orden entre las membranas GR81 y GR61 se mantiene precisamente por el hecho que ya se ha

comentado (a la vista de las imágenes de contraste de fase de microscopía atómica) de que ambas están recubiertas por otro material de naturaleza diferente, y el tamaño de poro es muy próximo. Sin embargo la membrana GR51 tiene un comportamiento distinto puesto que, además de tener la superficie de otro material, su tamaño de poro es mucho mayor.

- Centrándonos en la figura 5.58 vemos que la presencia de los datos de la película de polisulfona marca totalmente la tendencia del comportamiento, i.e., el material en sí, no poroso sería hidrófobo, mientras que en membranas esa hidrofobicidad se ve disminuida. Por otra parte, aislando el comportamiento de las membranas, éste parece errático debido precisamente a la presencia de esos otros materiales en la superficie de las mismas.



**Figura 5. 58** Variación de los ángulos de retroceso y de avance con su histéresis para las membranas GR y para una película de polisulfona.

#### **b) Estudio de la adsorción de proteínas (MYO)**

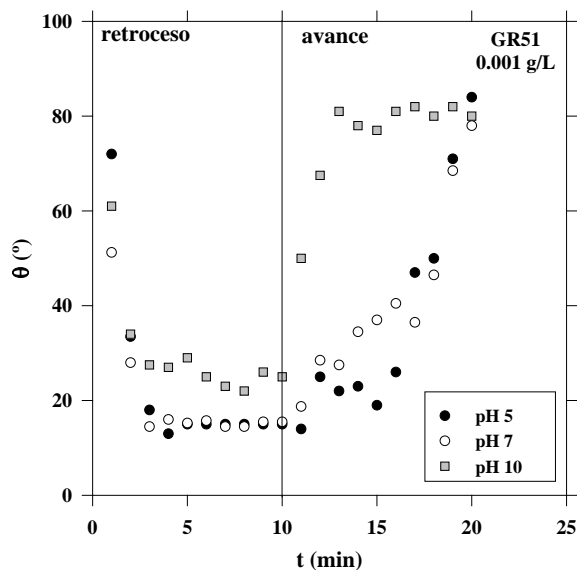
Como ya se ha dicho en apartados anteriores, el estudio de la adsorción de proteína a partir de las medidas de ángulos de contacto se ha hecho con disoluciones de mioglobina para concentraciones de 0.001 g/L, 0.005 g/L y 0.010 g/L, y diferentes pH (3, 5, 7 y 10), siguiendo el mismo protocolo de medida que para las membranas G: inicialmente y durante 10 min se midió el ángulo de retroceso y a continuación el ángulo de avance hasta completar los 20 min que dura cada medida.

En la figura 5.56 ya se presentó un esquema de las zonas donde, considerando sólo causas electrostáticas, habría una repulsión o una atracción entre las moléculas de proteína y la superficie de la membrana.



Veamos que es lo que ocurre experimentalmente. En las figuras 5.59-5.61 se presentan las medidas de ángulos de contacto para las concentraciones 0.001, 0.005 y 0.010 g/L, respectivamente a los tres pH de 5, 7 y 10 para la membrana GR51, mientras que las figuras 5.62-5.67 corresponden a las membranas GR61 y GR81 donde en este caso los pH de medida fueron 3, 7 y 10. La razón de escoger pH 5 en lugar de 3 para la membrana GR51 era que el IEP de ésta se encontraba por encima de 5, con lo que con esos tres pHs se recogían las tres posibles situaciones que se podían dar: antes del IEP de la membrana y de la proteína (pH 5), en el IEP de la proteína (pH 7) y después del IEP de la proteína (pH 10).

El comportamiento que se aprecia en las tres membranas es muy similar, al mismo tiempo que un poco sorprendente con lo que cabría esperar de acuerdo con las fuerzas electrostáticas entre membrana y proteína. Podemos ver como, para el ángulo de avance en el cual se ven más diferencias de comportamiento, la atracción (i.e. mayor adsorción de proteína) es casi mayor en el caso de  $\text{pH} < 7$  que en el IEP de la proteína donde esa atracción tendría que ser más fuerte. Mientras que, sólo se aprecia verdadera repulsión para pH 10 donde ambas partes están cargadas negativamente (ver figura 5.68). Para pH 3 ó 5 (en el caso de la membrana GR51) tendría que haber también cierta repulsión, y lo que se ve es que hay afinidad entre la membrana y la molécula de proteína cargada positivamente en esos valores. De esto parece derivar que las tres membranas tienen una carga propia negativa en todo el rango de valores de pH en el que se ha trabajado.



**Figura 5. 59** Variación del ángulo de contacto con el tiempo de la membrana GR51 para una disolución proteica de MYO con concentración 0.001 g/L y distintos pHs.

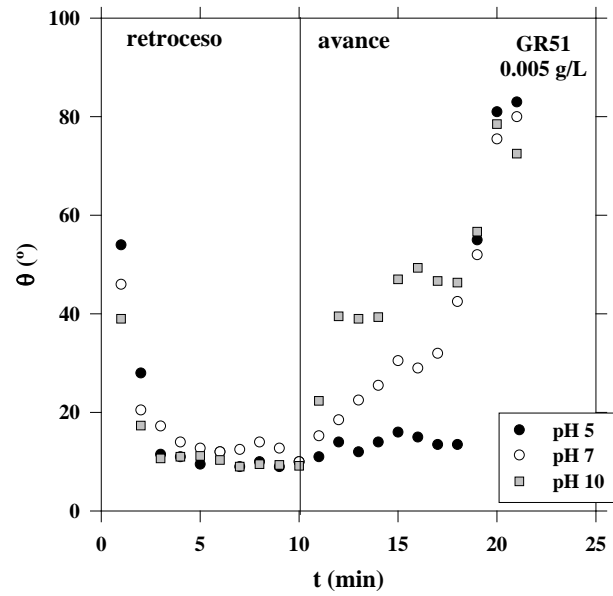


Figura 5. 60 Variación del ángulo de contacto con el tiempo de la membrana GR51 para una disolución proteica de MYO con concentración 0.005 g/L y distintos pHs.

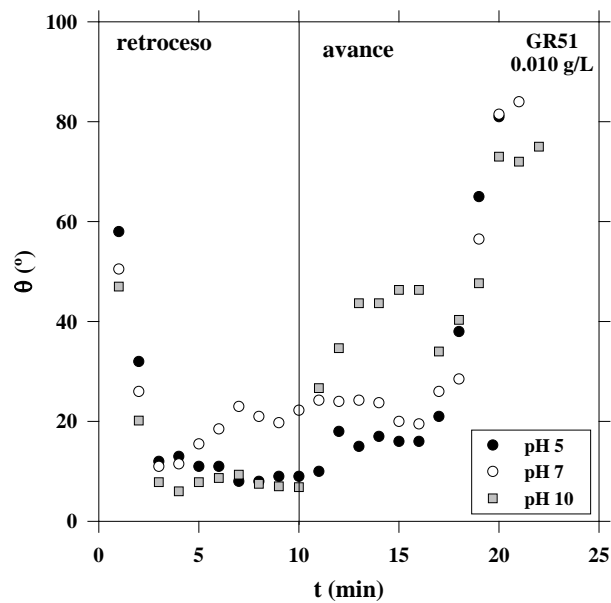


Figura 5. 61 Variación del ángulo de contacto con el tiempo de la membrana GR51 para una disolución proteica de MYO con concentración 0.010 g/L y distintos pHs.

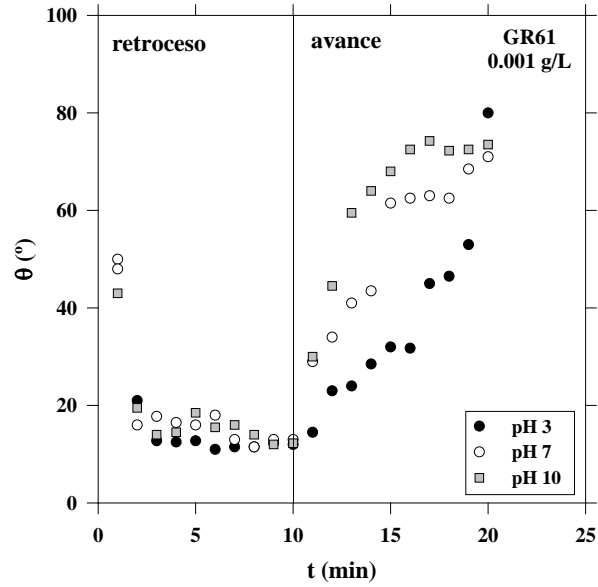


Figura 5. 62 Variación del ángulo de contacto con el tiempo de la membrana GR61 para una disolución proteica de MYO con concentración 0.001 g/L y distintos pHs.

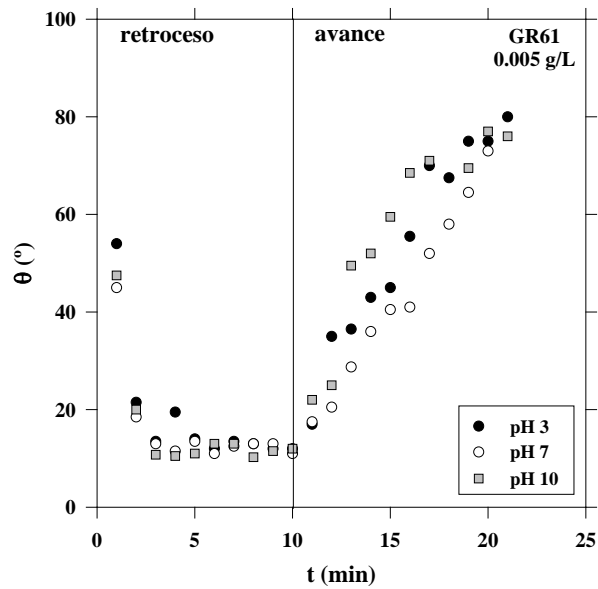


Figura 5. 63 Variación del ángulo de contacto con el tiempo de la membrana GR61 para una disolución proteica de MYO con concentración 0.005 g/L y distintos pHs.

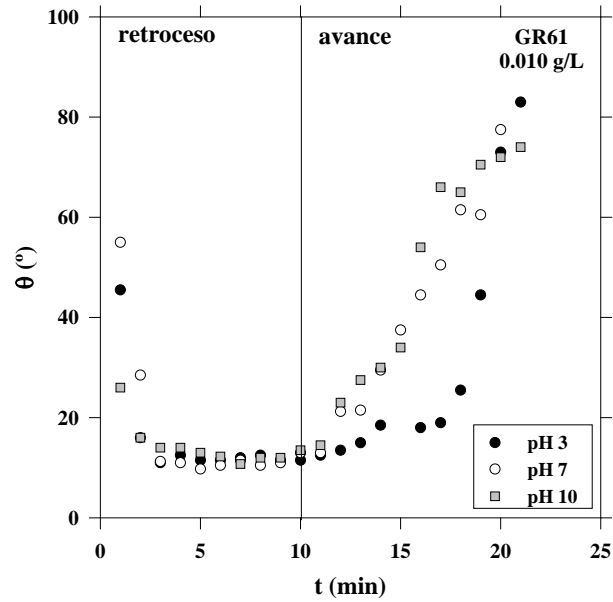


Figura 5. 64 Variación del ángulo de contacto con el tiempo de la membrana GR61 para una disolución proteica de MYO con concentración 0.010 g/L y distintos pHs.

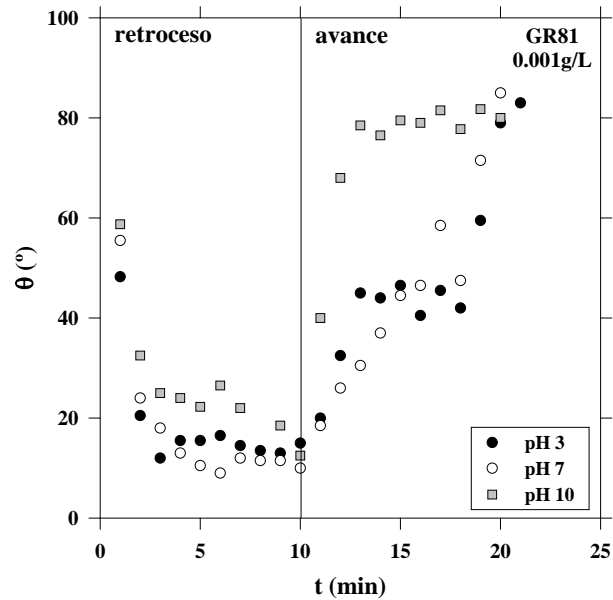
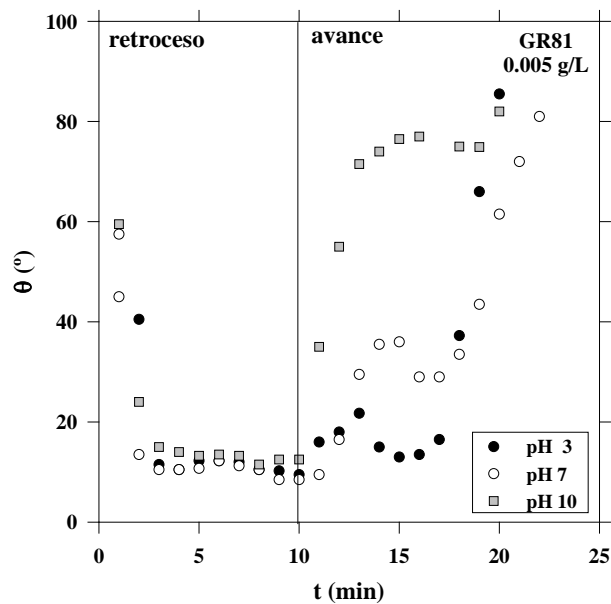
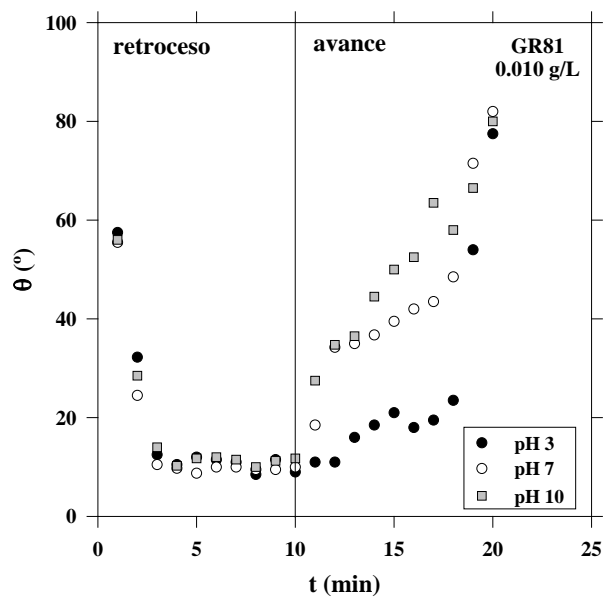


Figura 5. 65 Variación del ángulo de contacto con el tiempo de la membrana GR81 para una disolución proteica de MYO con concentración 0.001 g/L y distintos pHs.



**Figura 5. 66** Variación del ángulo de contacto con el tiempo de la membrana GR81 para una disolución proteica de MYO con concentración 0.005 g/L y distintos pHs.



**Figura 5. 67** Variación del ángulo de contacto con el tiempo de la membrana GR81 para una disolución proteica de MYO con concentración 0.010 g/L y distintos pHs.

Esto contradice el comportamiento que habíamos predicho inicialmente en base a que las membranas tenían punto isoeléctrico. Lo que ocurre puede derivar de las condiciones de medida del potencial de flujo de la membrana. En este caso, de acuerdo con la concentración salina, pudiera ser que el signo del potencial en las membranas correspondiera con el de una capa de iones depositada sobre la membrana.

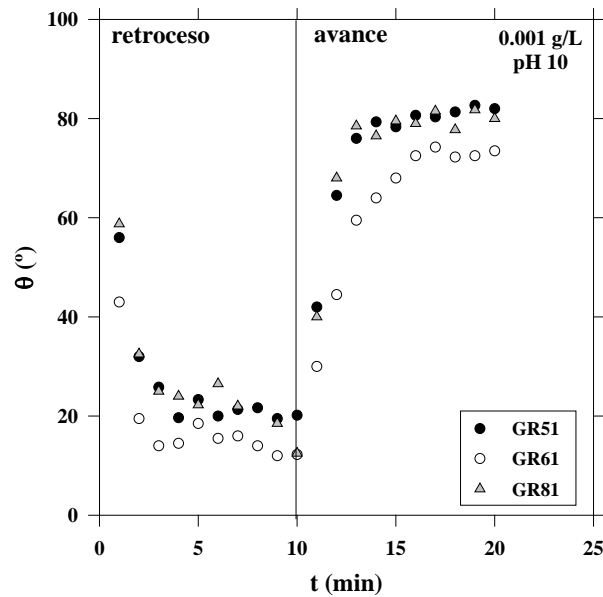


Figura 5. 68 Variación del ángulo de contacto de las membranas GR con el tiempo para una disolución proteica de MYO con concentración de 0.001 g/L y pH 10.

Finalmente hay que decir que, en general durante el proceso de retroceso, el ángulo de contacto se hace prácticamente constante después de aproximadamente 4 min para todas las membranas, concentraciones y pHs. Esto significa que las últimas medidas del ángulo de retroceso corresponden a partes de la membrana donde la adsorción ha sido total, teniendo en cuenta, además, que la proteína, salvo para la membrana GR81, es más pequeña que el tamaño de poro. No obstante, para la parte de avance esto no está del todo claro, pues vemos que sólo se alcanza un cierto valor de equilibrio del ángulo final del avance para pH 10, mientras que en los otros valores del pH, no aparece ningún plató. No obstante, hay que tener siempre presente el proceso de secado de la membrana para tiempos largos, aunque es extraño que éste se acentúe más en esos valores del pH.

### C. MEMBRANAS CERÁMICAS TUBULARES

#### C1. DESCRIPCIÓN DE LAS MEMBRANAS

Estas membranas catalogadas con el nombre comercial de Céram Inside<sup>®</sup>, han sido fabricadas por Tami Industries. Consisten en una capa de óxido de zirconio (ZrO<sub>2</sub>) depositada sobre un soporte multicanal de alúmina. Se han analizado distintas muestras de los tres modelos que existen de estas membranas (ver tabla 5.11).


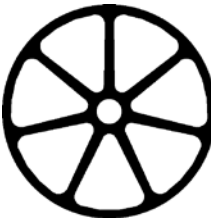
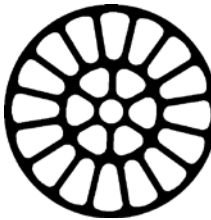
TIPO	TRÉBOL	MARGARITA	TORNASOL
Material	ZrO <sub>2</sub>		
Soporte	Tubular multicanal de alúmina		
Diámetro externo (mm)	10	25	25
Número de canales	3	8	23
Diámetro hidr. canal (mm)	3.6	6	3.5
<b>RANGOS DE OPERACIÓN RECOMENDANDOS:</b>			
pH	0 - 14		
Temperatura (°C)	< 350		
Presión (bar)	0 - 10		
Presión de rotura (bar)	> 80	> 90	
<b>LIMPIEZA Y DESINFECCIÓN:</b>			
Esterilización vapor	121 °C - 30 min		
Esterilización oxidant.	Sí		
Resistencia a disolventes	Insensible		
Denominación	10-TUB	25-TUB-8	25-TUB-23
Perfil externo			

Tabla 5. 11 Información nominal de las membranas tubulares cerámicas.

## C2. CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA SUPERFICIAL: IMÁGENES TOPOGRÁFICAS (AFM)

La realización de imágenes por microscopía atómica tuvo una gran dificultad, debido a que al recorrer la superficie con el tip se cargaban ambas, de modo que la señal se veía alterada. Además de este problema, estaba el hecho de que se trata de membranas tubulares de forma que, aun cortando un pequeño trozo para su estudio éste tenía una cierta curvatura y había que tomar precauciones para que el cantilever no tocara a la membrana. En la figura 5.69 se muestra la imagen topográfica de ambas capas de la membrana 25-TUB-8: la parte de óxido de zirconio y la de alúmina.

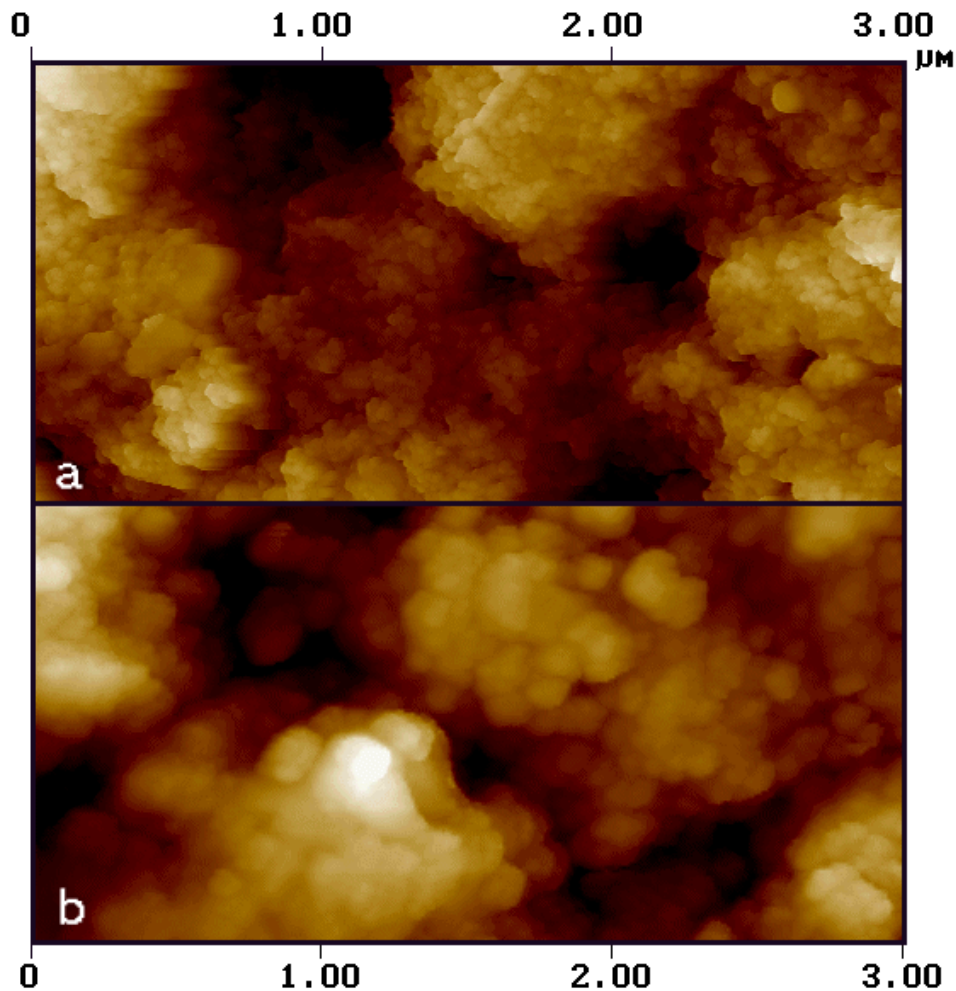
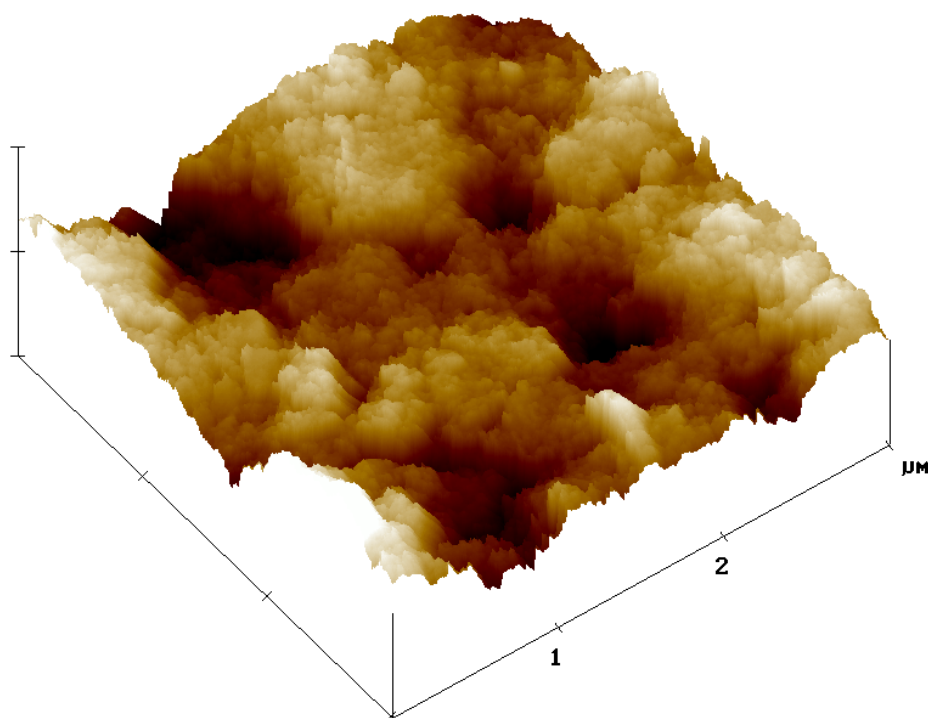


Figura 5. 69 Imágenes de AFM de la membrana 25-TUB-8 a) Capa de  $\text{ZrO}_2$  b) Capa de alúmina.



Los correspondientes valores de la rugosidad son:  $R_a = 99 \pm 8$  nm para la capa de  $ZrO_2$  y  $R_a = 59.6 \pm 0.3$  nm para el soporte de  $Al_2O_3$ . Esa elevada rugosidad queda patente en la imagen tridimensional de la capa activa que se muestra en la figura 5.70.



**Figura 5. 70** Imagen topográfica tridimensional de AFM de la capa activa de la membrana 25-TUB-8.

### C3. POROSIDADES

La medida de la porosidad de estas tres membranas (10-TUB, 25-TUB-8 y 25-TUB-23) se ha hecho por penetración de gases y por porosimetría de mercurio (29) y sólo en el caso de la membrana 10-TUB se realizaron también medidas de picnometría.

Los resultados de los dos primeros métodos se muestran en la tabla 5.12:

	$\Theta_{\text{gas}} (\%)$	$\Theta_{\text{Hg}} (\%)$
<b>10-TUB</b>	$37.7 \pm 0.6$	$36.8 \pm 1.8$
<b>25-TUB-8</b>	$41.2 \pm 0.7$	$30.6 \pm 1.6$
<b>25-TUB-23</b>	$33.5 \pm 0.7$	$27.6 \pm 1.8$

**Tabla 5. 12** Porosidades medias obtenidas a partir de los métodos de penetración de gases y porosimetría de mercurio para las membranas tubulares cerámicas.

Al comparar ambos métodos directos hay que hacer algunas consideraciones. En la porosimetría de mercurio hay que tener en cuenta que el tamaño de poro analizado tiene un límite inferior, sin que poros más pequeños puedan ser detectados; al mismo tiempo, el mercurio no siempre puede vencer la tensión superficial y penetrar, sobre todo, en los poros muy estrechos. Por otra parte, tenemos el límite de la presión (sabemos que para llenar poros de 3 nm sería necesaria una presión superior a  $4 \cdot 10^8$  Pa) que debe cuidarse con el fin de no dañar la estructura de la membrana. En este sentido, y como ya se ha comentado repetidas veces, la penetración de gases tiene la ventaja de poder entrar en cualquier hueco de la estructura, mayor que el tamaño de la molécula de He, sin destruir aquella.

En general, vemos que el método de penetración de gases nos da resultados mayores que la porosimetría de mercurio. Esto se debería a esa fracción de poros pequeños a los que el mercurio no es accesible, a menos que se apliquen altas presiones. Sin embargo, el helio sí es capaz de penetrar en los intersticios de la estructura de óxido de zirconio y de alúmina, de igual forma que lo haría el agua por hidratación. Esto hace que se obtengan resultados más similares por penetración de gases y por picnometría (en nuestro caso, para la membrana 10-TUB se obtuvo una porosidad de  $39 \pm 3 \%$ ), aunque esta última técnica tiene más error inducido por la pesada, al mismo tiempo que puede haber una distorsión de la estructura por la hidratación.

Por otro lado, respecto a la fiabilidad de las medidas de picnometría cabe, sin embargo, cuestionarse ciertos aspectos relacionados con los mecanismos de penetración de agua. Por ejemplo, está claro que el agua no puede penetrar en materiales hidrófobos, mientras que en materiales hidrofílicos puede penetrar totalmente e hidratar la matriz sólida. Incluso, sin llegar a estas dos situaciones extremas, podríamos cuestionarnos cómo pueden penetrar las moléculas de agua en los poros. Ante todo, es evidente que las moléculas de agua no pueden entrar en poros de inferior tamaño que ellas. Por otro lado, cuando un material poroso está inmerso en agua, algo de aire queda atrapado en los huecos no llenos del líquido. De acuerdo con la ecuación de Washburn, sólo si la sobrepresión debida a la columna de líquido vence a la tensión interfacial a la entrada de los poros, el agua podrá penetrar en éstos. Este proceso, según lo dicho, debía ser rechazado, ya que, p.e., para llenar poros de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro, se necesitaría una presión en torno a 1.4 Bar. Si nuestras condiciones reales de medida son de 1 atm, no podría bajar de tamaños de 43  $\mu\text{m}$ . No obstante, existe la posibilidad de un proceso de condensación capilar pero, este mecanismo aumenta la presión interna dentro de los poros, disminuyendo la condensación, lo que hace que el aire tienda a escapar fuera de los poros hasta que se alcanza la presión atmosférica por un mecanismo de difusión, y el proceso puede continuar hasta llenar todos los poros. Por supuesto, este proceso se podría acelerar si se hace

suficiente vacío.

#### C4. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PORO

El estudio de la distribución de poros de estas membranas se realizó por tres métodos: desplazamiento de gas-líquido, porosimetría de mercurio y adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. A priori, de estas membranas no sabemos nada en concreto, sino que este tipo de membranas tubulares se fabrican o bien de microfiltración o bien de ultrafiltración, en cada caso con unos determinados tamaños. A la vista de los resultados obtenidos primero por adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y después por porosimetría de mercurio, nos llevó a sospechar que se trataban de membranas de ultrafiltración. Para comprobar esta suposición inicial, se realizaron medidas de porosimetría de aire, técnica únicamente válida para membranas de microfiltración, y no se obtuvo ningún resultado por lo que, a partir de ese momento, pasamos a pensar en estos filtros tubulares como membranas de ultrafiltración. Según información del fabricante, las membranas de ultrafiltración se fabrican con pesos moleculares de corte de 15000, 50000, 150000 y 300000 g/mol, lo que correspondería, de acuerdo con la teoría de Flory (4) a valores del diámetro de poro medio de: **0.0078, 0.014, 0.025 y 0.035 μm**, respectivamente.

Pasemos a continuación a comentar los resultados obtenidos con las otras dos técnicas restantes.

Tanto para la porosimetría de mercurio como para la adsorción - desorción de N<sub>2</sub>, los resultados obtenidos para las tres membranas aparentemente son muy similares. Sin embargo vamos a superponer las distintas distribuciones.

Comenzando con las distribuciones de volumen diferencial obtenidas por porosimetría de mercurio, la parte que correspondería al soporte (ver figura 5.71) es muy similar en los tres casos, más entre las membranas de mayor diámetro de tubo: en las tres se encuentra un pico en torno a **4.6 μm** y otro segundo pico en torno a **0.17 μm** para las membranas de 25 mm y **0.095 μm** para la de 10 mm.

Respecto a la parte activa (ver figura 5.71-rango menores) sí que se constatan ciertas diferencias, percibiéndose un orden creciente del menor tamaño de poro de las membranas 10-TUB, 25-TUB-8 y 25-TUB-23, respectivamente. Sin embargo esa diferencia no es tan clara en el primer pico detectado en las medidas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (ver figura 5.72), aunque sí para el segundo situado, para el mismo orden de membranas anterior, en **9.5, 8.07 y 8.15 nm**, respectivamente.

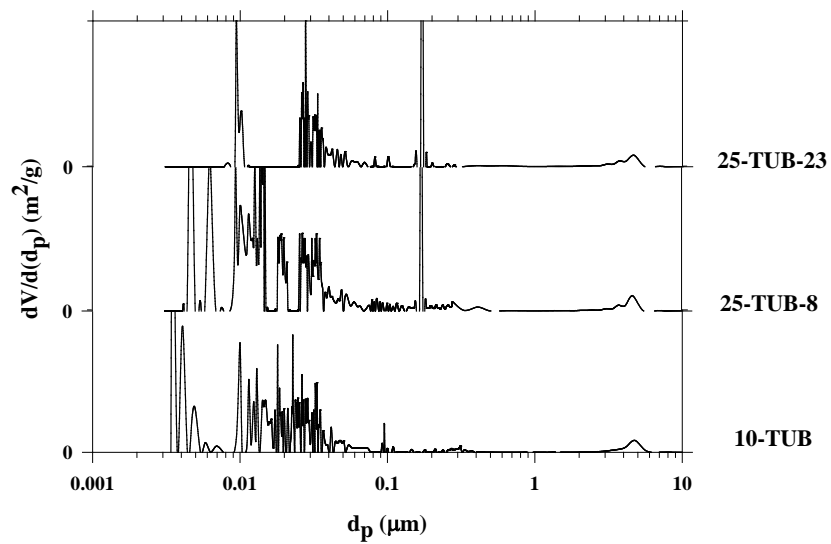


Figura 5. 71 Distribución de tamaño de poro de las membranas TAMI a partir de datos de porosimetría de mercurio.

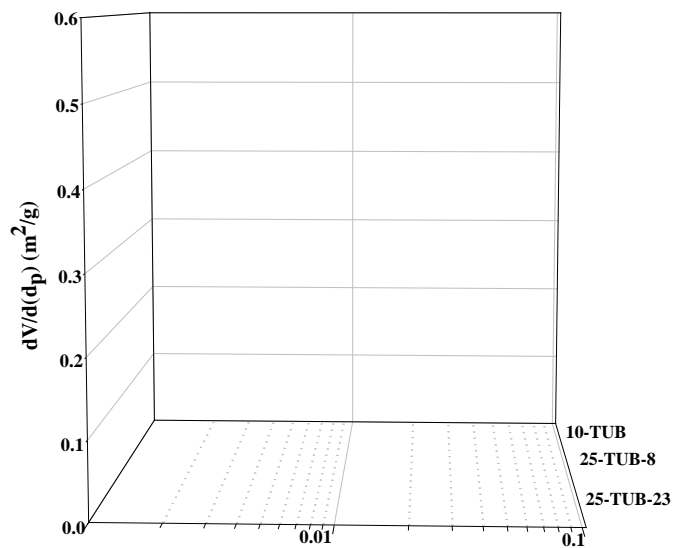
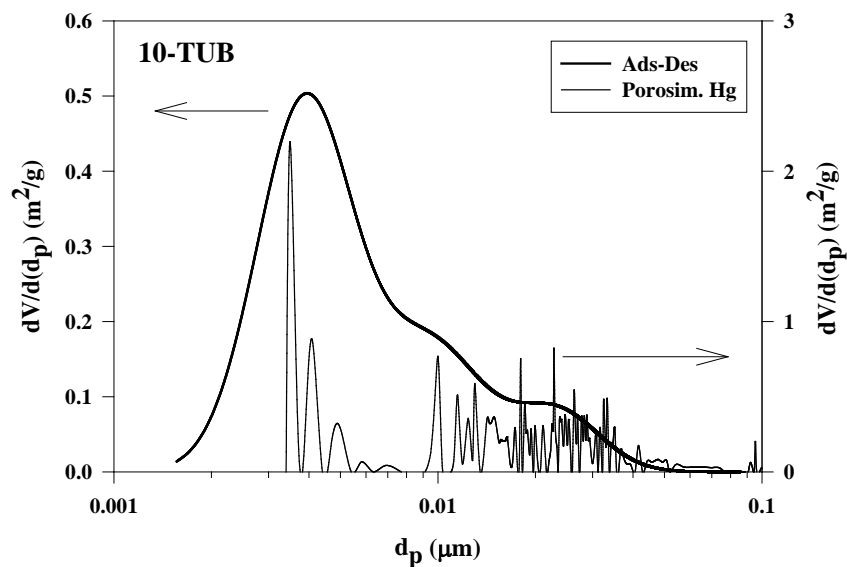


Figura 5. 72 Distribución de tamaño de poro de las membranas TAMI a partir de datos de desorción de nitrógeno.

Por tanto, parece lógico pensar que las tres membranas son diferentes, aunque no se puede asignar a cada una de ellas, en concreto, ninguno de los valores nominales que nos propone el fabricante. Muestra de ello son las figuras 5.73-5.75, donde se comparan las curvas de ambas técnicas para cada una de las membranas. A la vista de éstas, más cabría pensar en un posible tamaño de poro selectivo en torno a  $0.0035 \mu\text{m}$  para la membrana 10-TUB y en torno a  $0.008 \mu\text{m}$  para la membrana de 25 mm y 23 canales, mientras que la membrana de 25-TUB-8 presenta una distribución intermedia entre ambas. No obstante esto se hace fijándonos únicamente en el tamaño de poro menor presente en la distribución (lo que hemos llamado poros selectivos); para una mejor caracterización, sería necesario trabajar con muestras más grandes, en las cuales se pudieran realizar medidas de retención.

Como complemento a la caracterización de las membranas y a partir de las medidas de adsorción de  $\text{N}_2$  también se ha obtenido el área activa de membrana donde puede haber adsorción, usando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). En la tabla 5.13 se recogen los valores para cada una de las membranas.



**Figura 5. 73** Gráfica comparativa de las distribuciones de tamaño de poro para la membrana 10-TUB a partir de datos de porosimetría de mercurio y adsorción-desorción de gas.

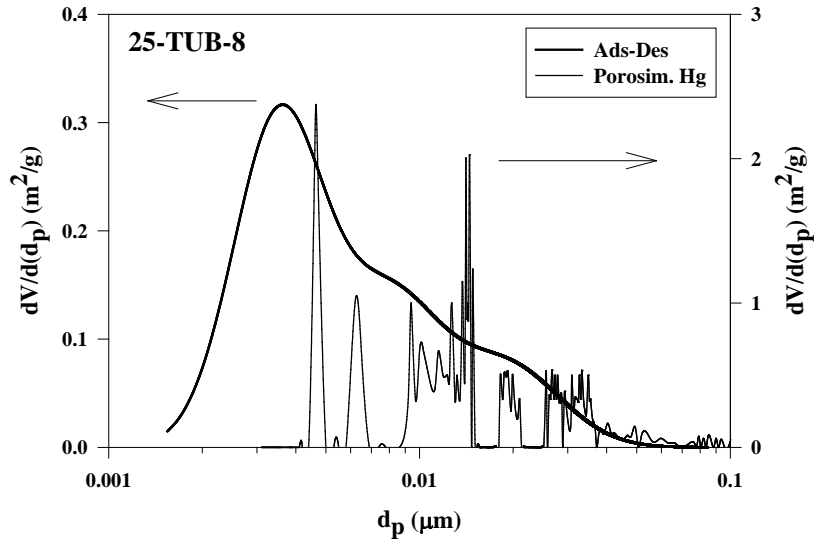


Figura 5. 74 Gráfica comparativa de las distribuciones de tamaño de poro para la membrana 25-TUB-8 a partir de datos de porosimetría de mercurio y adsorción-desorción de gas.

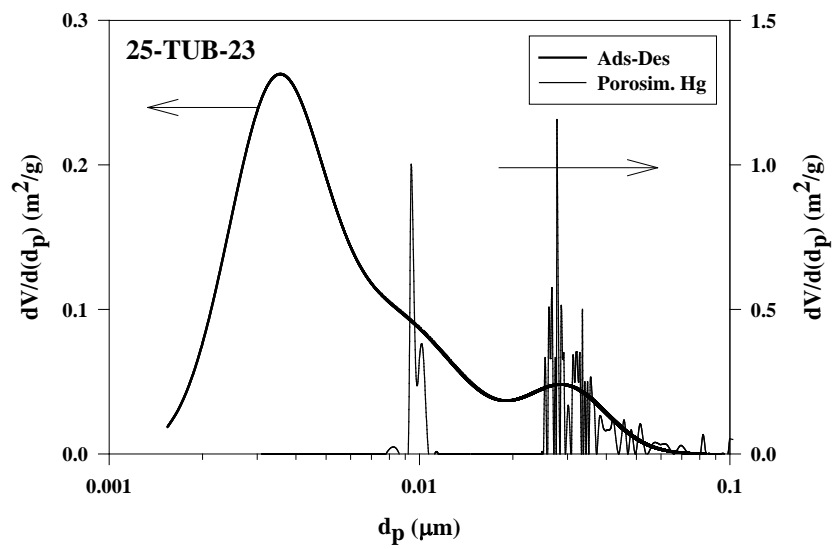


Figura 5. 75 Gráfica comparativa de las distribuciones de tamaño de poro para la membrana 25-TUB-23 a partir de datos de porosimetría de mercurio y adsorción-desorción de gas.

MEMBRANA	$S_B$ ( $m^2/g$ )
10-TUB	$0.564 \pm 0.06$
25-TUB-8	$0.425 \pm 0.016$
25-TUB-23	$0.325 \pm 0.019$

Tabla 5. 13 Valores del área BET para las membranas 10-TUB, 25-TUB-8 y 25-TUB-23.

El orden en estas membranas de superficie creciente es inverso al sugerido antes para el posible tamaño de poro activo, y en cierta medida parece lógico, pues el área será mayor en aquellas membranas con poros de menor tamaño pero con mayor número de poros, que en las con pocos poros pero más grandes. Esa diferencia se puede ver en la figura 5.76 donde se presentan las tres rectas, cuya pendiente es inversamente proporcional al área BET de la superficie porosa.

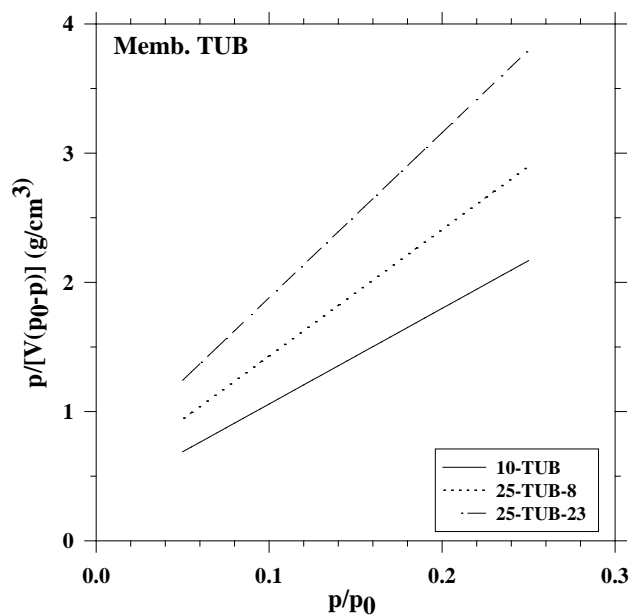


Figura 5. 76 Curvas BET de las membranas tubulares estudiadas.

## REFERENCIAS

1. Sarbolouki, M., "A general diagram for estimating pore size of ultrafiltration and reverse osmosis membranes", *Sep. Science Technol.*, 17 (1982) 381.
2. González de la Campa, J.I., Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, *comunicación personal*.
3. Prádanos, P., "Estudio y caracterización de membranas de ultrafiltración. Su aplicación a procesos de interés enológico", Tesis doctoral, Univ. de Valladolid, Valladolid, España (1994).
4. Prádanos, P., Arribas, J.I., Hernández, A., "Mass transfer coefficient and retention of PEGs in low pressure cross-flow ultrafiltration through asymmetric membranes", *J. Memb. Sci.*, 99 (1995) 1.
5. Prádanos, P., Hernández, A. "Cross flow ultrafiltration of proteins through asymmetric polysulfonic membranes: I. Retention curves and pore size distributions", *Biotech. and Bioeng.*, 47 (1995) 617.
6. Prádanos, P., Palacio, L., Hernández, A., "Pore size distributions of ultrafiltration membranes by the retention method" en *Proc. Euromembrane '95*, Bowen, W.R., Field, R.W., Howell, J.A. (Eds.), Bath, Gran Bretaña (1995).
7. Gekas, V., Trägårdh, G., Hallström, B., "Ultrafiltration membrane performance fundamentals", *The Swedish Foundation for Membrane Technology*, Univ. de Lund, Lund, Suecia (1993).
8. Schultze, R.D., Possart, W., Kamusewitz, H., Bischof, C. "Young's equilibrium contact angle on rough solid surfaces. Part I. An empirical determination", *J. Adhesion Sci. Technol.*, 3 (1989) 39.
9. Malamud, D., Drysdale, J.W., "Isoelectric point of proteins: A table", *Anal. Bio-Chem.*, 86 (1978) 620.
10. Sakanaka, L.S., Fernández, B.N., Gutiérrez, N., Prádanos, P., Calvo, J.I., Palacio, L., Hernández, A., "Efecto de las interacciones entre proteínas sobre el potencial zeta a diversos pH y fuerzas iónicas", en *Proc. "3ª Reunión Nacional del Grupo de Coloides e Interfases"*, Almería, España (1998).
11. Pihlajamäki, A., Väisänen, P., Nyström, M. "Characterization of clean and fouled polymeric ultrafiltration membranes by Fourier transform IR spectroscopy attenuated total reflection", *Colloids and Surfaces A*, 138 (1998) 323.
12. Babcock, K.L., Prater, C.B., "Phase imaging: Beyond topography", *Digital*



- Instruments Application Note, 11 (1995).
13. Keurentjes, J.T.F., Harbrecht, J.G., Brinkman, D., Hanemaaijer, J.H., Cohen Stuart, M.A., Riet, H.van't. "Hydrophobicity measurements of MF and UF membranes", *J. Memb. Sci.*, 47 (1989) 333.
  14. Nilsson, J.L., "A study of ultrafiltration membranes fouling", Tesis Doctoral, Univ. de Lund, Lund, Suecia (1989).
  15. Jönsson, C., Jönsson, A-S., "Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes", *J. Memb. Sci.*, 108 (1995) 79.
  16. Allen, T., "Particle Size Measurement", Chapman and Hall, Londres, Gran Bretaña (1997).
  17. Rootare, H.M., Prenzlou, C.F., "Surface Area from Mercury porosimeter measurements", *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 2733.
  18. Lowell, S., Shields, J.E., "Powder Surface Area and Porosity", Powder Technology Series, Scarlett, B. (Ed.), J. Willey & Sons Inc., Nueva York, EEUU (1987).
  19. Palacio, L., Calvo, J.I., Prádanos, P., Hernández, A., Väisänen, P., Nyström, M., "Contact angle and external protein adsorption onto UF membranes", *J. Memb. Sci.*, (1998) *aceptado*.
  20. Dietz, P., Hansma, P.K., Inacker, O., Lehmann, H.-D., Herrmann, K.-H. "Surface pore structure of micro- and ultrafiltration membranes imaged with the atomic force microscope", *J. Memb. Sci.*, 65 (1992) 101.
  21. Hansma, P.K., Tersoff, J., "Scanning tunneling microscopy", *J. Appl. Phys.*, 61 (1987) R1.
  22. "Multimode<sup>TM</sup> SPM Instruction Manual", Digital Instruments (1997).
  23. Väisänen, P., Nyström, M. "Comparison of Polysulphone membranes and polysulfone films", *Acta Politch. Scand.* 247 (1997) 25.
  24. Ehsani, N., "A study on fractionation and ultrafiltration of proteins with characterized modified and unmodified membranes", Tesis Doctoral, Univ. Tecnológica de Lappeenranta, Lappeenranta, Finlandia (1996).
  25. Nyström, M., Pihlajamäki A., Ehsani, N. "Characterization of ultrafiltration membranes by simultaneous streaming potential and flux measurements", *J. Memb. Sci.*, 87 (1994) 245.
  26. Väisänen, P., Nyström, M. "Comparison of Polysulphone membranes and polysulfone films", *Acta Politch. Scand.* 247 (1997) 25.

27. Burton, W.G., Nugent, K.D., Slattery, T.K., Summers, B.R., Snyder, L.R., "Separation of proteins by reversed-phase high-performance liquid chromatography", *J. Chromatogr.*, 443 (1988) 363.
28. Nyström, M., "Interaction of model proteins with characterized modified and unmodified polysulfone ultrafiltration membranes", Tesis Doctoral, Åbo Akademi, Åbo, Finlandia (1992).
29. Palacio, L., Prádanos, P., Calvo, J.I., Hernández, A., "Porosity determinations on ceramic membranes through a new gas penetration method", en *Proc. de CIMTEC'98* (1998) *aceptado*.

## *Capítulo 6:* **CONCLUSIONES**

## Capítulo 6: CONCLUSIONES

Ya en el primer capítulo de esta memoria se indicó cual era el objeto de este trabajo. Se pretendía hacer un estudio de las técnicas de caracterización estructural y superficial de membranas y aplicarlas después a diversos tipos de filtros de micro y ultrafiltración. Buscando una caracterización lo más amplia posible se han empleado diferentes métodos y técnicas que vamos a recoger a continuación, junto con las conclusiones que se pueden extraer de todo lo expuesto hasta ahora.

Aunque no ha sido posible aplicar todas las técnicas a cada una de las membranas que se han analizado, vamos a seguir el orden general de los capítulos 4 y 5, enumerando cada una de las técnicas.

1.- En primer lugar mencionamos la espectroscopía de infrarrojos con la técnica de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), para estudiar la composición de las membranas, de forma que se pueda detectar la composición real del material de que está hecho el filtro. Esta técnica se utilizó en el análisis de las membranas de ultrafiltración G (G50, G20 y G5) y GR (GR51, GR61 y GR81).

Tanto en un caso como en otro, los espectros obtenidos son complejos, al tratarse de materiales poliméricos, detectándose los grupos característicos de la amida y de la polisulfona, respectivamente. Al mismo tiempo, tampoco se observan grandes diferencias entre ellos dentro de un mismo tipo de membranas y para los distintos tamaños de poro.

2.- Para la caracterización de la estructura superficial se realizaron imágenes por microscopía de fuerza atómica (topográficas y de cambio de fase), y en aquellos casos en que fue posible, también por microscopía electrónica (SEM y FESEM). Este tipo de análisis aporta importante información relacionada con la morfología, permitiendo conocer la estructura real de los poros, sobre todo en aquellos casos donde además de imágenes de la topografía superficial se han podido realizar imágenes de cortes transversales.

a.- En las membranas **Anopore** se ha podido comprobar:

- La existencia de diferencias entre ambas caras de las membranas, incluso diferencia de tamaños de poro, lo que contradice la información del fabricante al afirmar que tanto la A01 como la A02 son simétricas.

- La diferencia de tamaños entre las tres membranas, pero más apreciable entre la A002 por un lado y las A01 y A02 por otro.
  - La existencia de poros múltiples, lo que repercute en una dispersión en las distribuciones de tamaño de poro obtenidas a partir del análisis de las imágenes, aunque en muchos casos, poros que parecen múltiples en imágenes de SEM, realmente no lo son como se ha podido comprobar por imágenes de AFM y FESEM.
  - Cierta tortuosidad en los poros, sobre todo en las zonas próximas a la capa porosa a la vista de las imágenes por FESEM de cortes transversales para la membrana A01.
  - La elevada rugosidad de sus superficies, mayor en la parte porosa que en la capa fina.
  - Finalmente, las diferencias en la resolución entre unas técnicas y otras para la obtención de imágenes, lo que lleva sobre todo a diferencias en los tamaños de poro obtenidas de su análisis de imagen y que comentaremos en el apartado correspondiente.
- b.- En las membranas **Cyclopore**, las imágenes de AFM nos han mostrado:
- La forma cilíndrica de los poros, siendo más perfectos por la cara brillante que por la que hemos llamado mate.
  - La diferencia que hay entre una cara y otra, percibiéndose claramente por que lado se ha hecho el bombardeo (cara mate).
  - La baja rugosidad en las membranas de menor tamaño de poro (mayor en la cara mate que en la brillante) mientras que en la C10,  $R_a$  tiene un valor alto.
- c.- Para las membranas de microfiltración **Gelman** se ha podido ver:
- La compleja geometría que presentan los poros de estas membranas, observándose diferencias entre una cara y otra en todos los casos.
  - La elevada rugosidad por ambas caras.
- d.- Para las primeras membranas de ultrafiltración utilizadas, membranas **G** se vio:
- La rugosidad, igual que ocurre para todas las muestras analizadas, aumenta con el tamaño de poro, pero la influencia del tamaño en este parámetro, es mucho menor que en el caso de membranas de microfiltración.

e.- En las membranas **GR** se observó:

- La existencia de poros de pequeño tamaño en todas las muestras, pero además la presencia de una pequeña población de poros de mayor tamaño en las membranas GR51 y sobre todo en la GR61.
- La presencia de otro tipo de material, distinto de la polisulfona, en la superficie de las membranas GR61 y GR81, detectado a partir de las imágenes de contraste de fase.
- Rugosidad baja y cuyo valor no sigue la tendencia general de aumentar con el diámetro de poro, sino que la presencia quizás de ese material adicional en la superficie hace que la membrana GR61 tenga una rugosidad más baja que la GR51 y que la GR81.

f.- Por último, en las membranas **tubulares** las imágenes de AFM muestran:

- Diferencias entre la capa de óxido de zirconio y la de alúmina.
- Una elevada rugosidad, mayor en la parte activa que en el soporte de alúmina.

3.- El siguiente paso fue el estudio de la porosidad de las membranas por diversos métodos, además de la presentación de un nuevo método: *método de Penetración de gases*, con claras ventajas frente a los otros a la hora de obtener los resultados, pero también con algún inconveniente que iremos comentando. Para las membranas Anopore y Cyclopore se usaron un gran número de métodos, directos como las densidades aparentes, picnometría de agua, penetración de gases y porosimetría de mercurio y el análisis computerizado de imágenes de SEM como método indirecto.

a.- El método de las densidades aparentes suele dar valores más altos que el resto de los procedimientos, ya que hay varias fuentes de error, pero principalmente provocado por el no conocimiento exacto de la densidad del material que en muchos casos no es puro.

b.- La picnometría de agua tiene el problema de la posible hidratación del material de las membranas, como ocurre en el caso de las membranas Anopore, de ahí que dé valores más altos p.e. que por porosimetría de mercurio.

c.- Las limitaciones de la porosimetría de mercurio vienen dadas por el hecho de que no siempre es éste capaz de vencer la tensión superficial para entrar en el interior de poros estrechos; para ello habría que aplicar altas presiones que en muchos casos el propio material de la membrana no es capaz de soportar. Esto hace que en ocasiones se obtengan valores de la porosidad más bajos que otras técnicas como es el caso de las membranas Anopore, o bien, como ocurre con las membranas Cyclopore, que los efectos de compresibilidad del material en las altas presiones, sobrestime la porosidad.

d.- Estos problemas no aparecen en el método de penetración de gases ya que el gas puede penetrar en los intersticios o pequeños huecos de tamaño mayor que las moléculas de helio, sin dañar la estructura del material. Así, por ejemplo, en las membranas de ultrafiltración es capaz de detectar poros de pequeño tamaño a los que el mercurio no puede acceder.

4.- Uno de los apartados más extensos de este trabajo lo constituye el estudio del tamaño de poro de las muestras, la obtención de su distribución de tamaño. Ésto se ha hecho por los siguientes métodos (en aquellos casos en que era posible): Adsorción-desorción de gases, porosimetría de mercurio, desplazamiento de aire-líquido y análisis computerizado de imágenes de AFM y SEM principalmente, aunque en el caso de la membrana A01 también fue posible de las imágenes de FESEM.

a.- Para las membranas **Anopore** la adsorción-desorción de N<sub>2</sub> sólo se pudo aplicar a la A002, ya que por su tamaño en ésta si que estaban presentes mesoporos.

- Para la membrana A002 se detectan pequeñas diferencias entre las distribuciones obtenidas por porosimetría de mercurio y por adsorción-desorción, en la zona donde están los poros activos, donde los resultados son ligeramente más altos en el caso del mercurio, quizás porque se ha tomado como ángulo de contacto, entre el mercurio y el material, el valor estándar de 130°.
- Las membranas A01 y A02 tienen tamaños de poro muy similares, tanto para la capa activa como para la capa porosa.
- En general el análisis de imágenes de AFM da valores medios más bajos, provocados por la convolución entre la forma del tip y la del poro. Por otra parte, las imágenes de SEM tienen el problema del recubrimiento que hay que colocar sobre la muestra para hacerla conductora, lo que hace que el tamaño de poro se sobrestime. No obstante la microscopía de fuerza atómica tiene la ventaja, frente a la microscopía electrónica, de que el tip llega a mayor profundidad de modo que es capaz de resolver tabiques entre poros que en las imágenes de SEM no se detectan.
- Existe una gran concordancia entre los resultados obtenidos por las distintas técnicas, para una misma membrana, tanto para la capa activa como para la porosa. Así, en la A01 hay una gran coincidencia entre las técnicas de aire-líquido, mercurio y FESEM para la capa activa, y mercurio y FESEM para el soporte. Para la membrana A02 hay una mayor dispersión en los resultados, observándose la poca diferencia entre el tamaño de la capa activa y el correspondiente de la capa porosa.
- La densidad de poros obtenida a partir del análisis de las imágenes va disminuyendo a medida que aumenta el tamaño de poro en las distintas membranas. Dentro de una misma membrana es mayor el valor para la capa activa que para el soporte. Se observa también que el número de poros es

ligeramente inferior en el análisis de las imágenes de SEM que en las de AFM, quizás por esa poca resolución para detectar algunos tabiques.

b.- En las membranas **Cyclopore**:

- De las medidas de adsorción de  $N_2$  se obtuvieron las áreas BET de las tres membranas, viendo que éstas disminuían a medida que aumentaba el tamaño de poro, siendo muy similares para las membranas C01 y C04.
- A partir de las medidas de porosimetría de mercurio los resultados están bastante próximos a los valores nominales, más para las membranas C01 y C04 que para la C10.
- Los resultados del análisis de imágenes de AFM nos dan valores próximos a los de porosimetría de Hg; además, en este caso es posible medir por separado ambas caras, siendo mayor el tamaño por la cara brillante que por la mate (cara bombardeada) excepto para un segundo pico en la distribución de la C04.
- Comparados los resultados con datos previos de porometría de aire, se observa que estos últimos son ligeramente mayores, aunque en el caso de la C10 el valor coincide con segundos picos tanto en la distribución por mercurio como en el análisis de imágenes SEM.
- El número de poros disminuye al aumentar el tamaño de poro, siendo mayor el valor para la cara mate que la brillante, debido quizás, a que también se detectan los huecos resultantes de disparos fallidos como poros.

c.- En las membranas **Gelman** se observa que:

- El área BET disminuye al aumentar el tamaño de poro tanto en las GHP como en las Tuffryn, siendo mayor la diferencia en el primer caso que en el segundo.
- Los resultados de porosimetría de mercurio para las membranas GHP recogen varias distribuciones de las cuales, las de valor medio más bajo, corresponden a intersticios y pequeños huecos; y las de valores ligeramente mayores, a los poros activos, estando estos valores muy próximos a los nominales. Dichos tamaños son un poco mayores que los obtenidos por porometría de aire.
- Las distribuciones de mercurio para las membranas Tuffryn son similares a las de las GHP, aunque en ese primer caso los valores para los poros activos son bastante superiores a los nominales, pero que concuerdan muy bien con los obtenidos por porometría de aire.



d.- De los resultados obtenidos por retención de solutos, porosimetría de mercurio y adsorción-desorción de aire para las membranas **G**, se ve:

- El tamaño de los poros de la capa selectiva se detectó de forma más precisa por retención de solutos, siendo el valor obtenido inferior al dado por el fabricante.
- Las distribuciones obtenidas de los programas de mercurio son muy similares entre las distintas membranas, más entre las membranas G50 y G20 que con la membrana G5. Ello viene dado porque por esta técnica no se llega a resolver la parte selectiva.
- Ni con porosimetría de mercurio ni con adsorción-desorción de gases es posible diferenciar entre poros activos y el bulk, siendo incapaces de detectar cuáles son los tamaños para los primeros.
- El área BET no sigue el orden del peso molecular de corte, sino que la membrana G20 es la que presenta menor área de membrana activa lo que debe estar relacionado con el hecho de que esta membrana es la de menor porosidad.

e.- En las membranas **GR** fue posible estudiar, por una parte, la membrana completa y por otra las dos partes que se separaron: parte activa (que correspondería con la capa de polisulfona) y el soporte (de polipropileno). Ello permitió hacer un análisis diferenciado del bulk y de la parte activa.

- Los tamaños de poro activos sólo se pudieron detectar verdaderamente en el análisis de las imágenes de AFM realizadas por la cara activa de la membrana, obteniéndose tamaños ligeramente inferiores a los nominales, excepto para la membrana GR81.
- De los análisis, tanto del soporte por separado, como del rango correspondiente al soporte en las distribuciones de la membrana completa, no se observan grandes diferencias entre las distintas membranas.
- El área activa de estas membranas, calculada por el método de Brunauer-Emmett-Teller, no sigue una correlación con el tamaño de poro, sino que está relacionada con las porosidades. Dicho orden es el mismo en la parte activa y en la membrana completa, mientras que para el soporte el valor es prácticamente el mismo y en orden creciente al disminuir el peso molecular de corte. Para cada una de las membranas, el área es mayor para la parte activa que para el soporte, mientras que el valor para la membrana completa es intermedio a ambos.
- Se observa una gran coincidencia entre las distintas técnicas empleadas, para cualquiera de las porciones de membranas. Así, los resultados del

análisis de imágenes SEM coinciden con los picos de porosimetría de mercurio y con los de porosimetría de aire para el rango correspondiente al soporte (o las distribuciones de la membrana completa correspondientes a ese rango). Para la parte activa, los valores medios obtenidos por adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, por porosimetría de mercurio y desplazamiento líquido-líquido (éstos sólo para la GR61) son muy similares, aunque ninguno de ellos llega a resolver los poros selectivos.

f.- Después de las medidas realizadas con las membranas **tubulares cerámicas** podemos concluir diciendo que se trata de membranas de ultrafiltración ya que:

- No presentan poros activos en las medidas de porosimetría de aire-líquido.
- El menor tamaño de poro detectado en todas ellas, tanto por porosimetría de mercurio como por adsorción-desorción de gases es inferior a 0.01 µm. En las distribuciones de poro obtenidas por porosimetría de mercurio permiten hacer una distinción entre una parte que correspondería al soporte y otra para la parte activa, aunque no hay mucha diferencia en cada una de las partes para las tres membranas.
- Se observa un orden decreciente del área BET en el orden creciente de tamaño de poro que hemos establecido tras las medidas de porosimetría de mercurio y adsorción de gases.

5.- El último estudio realizado, aplicado a las membranas G y GR, fue el análisis de la hidrofobicidad e hidrofiliidad a través del ángulo de contacto de las membranas con agua pura y con disoluciones proteicas a diferentes concentraciones y pHs. Previo a esto se analizaron las propiedades eléctricas de las membranas, estudiando como variaba el potencial de flujo con el pH, de forma que se pudiera obtener el punto isoeléctrico de cada una de ellas. De todas estas medidas se obtuvo,

a.- Para las membranas **G**:

- El potencial de flujo es negativo en todo el rango de pH, sin que ninguna de las membranas presente punto isoeléctrico en contacto con la disolución de KCl.
- En contacto con agua las membranas se comportan como medianamente hidrofílicas, observándose un decrecimiento del ángulo de retroceso al aumentar el tamaño de poro. Si se estudia dicho ángulo frente a la rugosidad se encuentra un decrecimiento lineal.
- Al representar ambos ángulos de contacto (avance y retroceso para el agua) frente a la histéresis entre ellos, se obtiene también una dependencia lineal

de tal forma que, extrapolando a histéresis cero, da un ángulo de contacto de 73°. Éste debe corresponder a una superficie completamente lisa del mismo material que la membrana.

- En el estudio con la disolución proteica, no se observan grandes diferencias para las distintas membranas, ni tampoco para las diferentes concentraciones y pHs, lo que parece indicar que la proteína no es capaz de entrar en los poros.
- Tanto al final del proceso de avance como del de retroceso se alcanzan valores casi estáticos, que corresponden al ángulo para aquellas partes que más tiempo han estado sumergidas en la disolución proteica para el ángulo de retroceso, y la interfase que menos ha estado en contacto con la proteína, para el ángulo de avance.
- Para el ángulo de avance (adsorción inicial), al pH por encima del IEP de la BSA se alcanzan valores próximos al ángulo de contacto con agua, lo que indica una menor afinidad entre membrana y proteína, mientras que por debajo del IEP se observa una mayor afinidad pues los ángulos son menores, siendo este efecto más acusado a medida que aumenta la concentración. En el IEP de la proteína, por las fuerzas de corto alcance, las moléculas de BSA se podrían ver atraídas lo que lleva a ángulos de contacto más bajos y decrecientes con la concentración.
- En el ángulo de retroceso (adsorción final), para altas concentraciones no se observan diferencias, mientras que para concentraciones bajas en el IEP, la proteína se absorbe fácilmente formando, incluso, varias capas que conducen a ángulos de contacto más bajos; a pH 3 la adsorción de una primera capa llevaría a la repulsión de otras capas sucesivas; y para pH 8 la adsorción es un poco mayor a pH 3.

b.- Respecto a las membranas **GR**:

- El potencial de flujo no tiene el mismo signo en todo el rango de pH, de forma que en las condiciones de medida, las membranas presentan punto isoelectrico en contacto con la disolución de KCl.
- En contacto con agua la membrana GR61 presenta menor ángulo de avance sin que sea la de mayor radio de poro, que puede ser consecuencia de la presencia de distintos materiales en las membranas. Dicha presencia de otros materiales también queda patente en el hecho de que el orden comportamiento se mantiene entre las membranas GR61 y GR81, que son las que presentan esa película, mientras que la GR51 tiene un comportamiento distinto. Respecto al ángulo de retroceso, hay una tendencia general decreciente frente al radio de poro creciente y la rugosidad, como se vio en las membranas G.

- Estudiando ambos ángulos de contacto (para el agua) frente a la histéresis entre ambos y añadiendo los valores correspondientes para una película de polisulfona pura, es ésta la que marca totalmente la tendencia del comportamiento, que sería hidrófobo, mientras que en las membranas esa hidrofobicidad se ve disminuida.
- Para el caso de la disolución de mioglobina, el estudio se hizo a pHs por encima, por debajo y en el IEP de la proteína. Sin embargo, se observó para el ángulo de avance que para  $\text{pH} < 7$  la atracción era mayor que en el IEP de la mioglobina, y sólo había verdadera repulsión para  $\text{pH} 10$ , en contra de lo que cabría esperar a partir de los resultados de la caracterización eléctrica de las tres membranas, lo que hace suponer que la membrana se comporta como si estuviera cargada negativamente en todo el rango de pH. En el ángulo de retroceso se alcanza un valor prácticamente constante, sin que apenas se noten diferencias entre las distintas membranas, concentraciones y pHs.

6.- Para finalizar, y rompiendo un poco con el esquema general que veníamos trayendo, vamos a dedicar este último apartado a una conclusión general. A la vista de lo expuesto podemos ver que, según el parámetro o característica de la membrana que se quiera estudiar, se han de utilizar unas u otras técnicas. Así, para el estudio de la composición de la membrana hemos empleado FTIR-ATR; para el análisis de la estructura superficial se ha empleado la microscopía eléctrica y/o de fuerza atómica. Ya aquí vemos la necesidad de emplear, dependiendo de la complejidad de la estructura de la membrana, una o varias técnicas.

Para el cálculo de la porosidad se utilizaron los métodos actuales más relevantes: densidades aparentes, penetración de gases, picnometría de agua, porosimetría de mercurio y análisis de imagen. Alguno de ellos no son exclusivos para caracterizar este parámetro, como por ejemplo la porosimetría de mercurio.

En el estudio de la distribución de tamaño de poro los métodos que se pueden utilizar son: adsorción-desorción de nitrógeno, porosimetría de mercurio, desplazamiento de aire-líquido, desplazamiento líquido-líquido y análisis computerizado de imágenes de AFM, SEM y FESEM.

Un último estudio hecho en este caso ha sido el análisis de la hidrofobicidad e hidrofiliidad por medio de la medida de ángulos de contacto de las membranas sumergidas en agua. Este mismo parámetro se ha empleado también para analizar la adsorción de proteína cuando, el agua se sustituía por una disolución proteica de distintas concentraciones y pHs. Para complementar esto y también como ayuda a la interpretación de los resultados se hace necesario un estudio de las propiedades eléctricas de la membrana, que en nuestro caso lo hemos hecho a partir de las medidas de potencial de flujo.

Vemos, pues, como no sólo es posible centrarse en un solo parámetro y con una sola técnica, sino que es necesario un estudio interrelacionado de varios de ellos, al mismo tiempo

que, dependiendo de la complejidad estructural de la membrana van a tener que utilizarse varias técnicas de una forma complementaria. De esta forma, para asegurar una caracterización estructural bastante completa sería necesario conocer la forma y aspecto de los poros, la longitud y su distribución de tamaño de poros; esta estructura interna rara vez es tan sencilla como en el caso de las membranas Cyclopore™ vistas, por lo que habría que recurrir a múltiples análisis para caracterizarlas de manera adecuada.

Aunque aquí nos hemos centrado en una caracterización estructural de las membranas, ni que decir tiene que el valor de dichos parámetros va a condicionar la función y empleo de los filtros, por lo que este análisis se vería complementado con una caracterización funcional.

Resumiendo, podemos concluir que los objetivos propuesto al inicio de este trabajo se han cumplido razonablemente. Se han analizado un amplio conjunto de técnicas de caracterización de materiales porosos, las cuales se usan, asimismo, en mayor o menor medida, para el estudio de membranas.

De todas ellas se han analizado sus puntos fuertes así como sus deficiencias, de manera que en cada momento y para cada membrana se pueda anticipar con suficiente exactitud qué técnica es previsiblemente la más apropiada para el estudio de una membrana dada. Asimismo, la conjunción de técnicas muy diferentes nos ha permitido obtener un conocimiento amplio de muy diversas membranas, con un igualmente amplio rango de aplicabilidad.

Para todas ellas, el conocimiento adquirido mediante la aplicación simultánea y comparativa de las diversas técnicas de caracterización aquí desarrolladas, nos permite la posibilidad de predecir y estimar su comportamiento real en condiciones operativas de aplicación; siempre sin perder de vista que cualquier técnica de caracterización estructural de membranas, como las aquí estudiadas, debe ser completada con datos obtenidos directamente sobre los parámetros funcionales de las mismas.