



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Trabajo Fin de Grado

Grado en Física

Estudio de la porosidad en membranas de alúmina con poros en los rangos micro y nanométrico mediante porometrías de desplazamiento y elipsometría.

Autor: Miguel Ángel Pérez García

Tutor/es: Antonio Hernández Giménez & Laura Palacio Martínez



Universidad de Valladolid

Departamento de Física Aplicada

D. Antonio Hernández Giménez y D^a. Laura Palacio Martínez, profesores del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Valladolid,

CERTIFICAN

Que la presente memoria, titulada "**Estudio de la porosidad en membranas de alúmina con poros en los rangos micro y nanométrico mediante porometrías de desplazamiento y elipsometría**", ha sido realizada bajo su dirección por **D. Miguel Angel Pérez García**, en los laboratorios de investigación que el Departamento de Física Aplicada dispone en la Facultad de Ciencias, y constituye su **Memoria del Trabajo de Fin de Grado**.

Y para que así conste, firman el presente certificado en Valladolid, a 16 de julio de 2018.

A blue ink signature of Antonio Hernández, consisting of several loops and a long horizontal stroke.

Fdo. Antonio Hernández

A blue ink signature of Laura Palacio, featuring a complex, multi-looped structure.

Fdo. Laura Palacio

ÍNDICE

| | |
|---|-------|
| 1. Resumen/Summary..... | 4 |
| 2. Introducción..... | 4 |
| 2.1 ¿Qué es una membrana?..... | 4-6 |
| 2.2 Procesos de membranas..... | 7 |
| 3. Membranas estudiadas..... | 8-12 |
| 4. Técnicas de caracterización..... | 12 |
| 4.1 Microscopías..... | 12-13 |
| 4.2 Picnometrías..... | 14-15 |
| 4.3 Porometrías..... | 15-19 |
| 4.4 Elipsometrías..... | 19-22 |
| 5. Caracterización por microscopía..... | 22 |
| 5.1 Microscopía electrónica (SEM y FESEM)..... | 22-23 |
| 5.2 Microscopía fuerza atómica (AFM)..... | 23-26 |
| 6. Distribución de tamaños de poros..... | 27 |
| 6.1 Análisis de imagen..... | 27-28 |
| 6.2 Porometría de desplazamiento aire-líquido..... | 28-29 |
| 6.3 Porometría de desplazamiento líquido-líquido..... | 29-30 |
| 6.4 Comparación..... | 30-33 |
| 7. Porosidades..... | 33 |
| 7.1 Métodos no elipsométricos..... | 33-34 |
| 7.2 Métodos elipsométricos..... | 34-36 |
| 8. Conclusiones..... | 36-37 |
| 9. Referencias..... | 37-39 |

1. RESUMEN / SUMMARY

Se han caracterizado estructuralmente una familia de membranas de deposición anódica de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cubriendo un rango de tamaños de poro desde los típicos de microfiltración (A01 y A02) a los de ultrafiltración (A002). Estas membranas son accesibles comercialmente a través de Whatman Filters.

Se han analizado la distribución de tamaños de poro y las porosidades utilizando diferentes métodos: Microscopía de Fuerza atómica (AFM) y análisis computerizado de imágenes (CIA), Porosimetría picnométrica, Porometría de desplazamiento aire-líquido, Porometría de desplazamiento líquido-líquido y Elipsometría

Las porometría de desplazamiento permiten obtener distribuciones de tamaño de poro y, si se suponen los espesores, de porosidad total muy ajustadas a la realidad y refiriéndose a poros activos (efectivamente abiertos al flujo). La Elipsometría es capaz de analizar membranas asimétricas como la A002 y, en particular obtener: porosidades, espesores y rugosidades de forma fácil y no destructiva.



A family of anodic deposition membranes made of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ have been studied. These membranes cover microfiltration (A01 and A02) and ultrafiltration (A002). They are commercially available through Whatman Filters.

Pore size distribution and porosities have been studied by using different methods: Atomic force microscopy (AFM) and Computerized Image Analysis (CIA), Picnometric porosimetry, Air-liquid and liquid-liquid displacement porometry and ellipsometry.

Displacement porometries allow obtaining pore size distributions and, by assuming as known thicknesses, porosities quite realistic and referring only to active pores (those opened to flux). Ellipsometry can analyze asymmetric membranes, as the A002, membrane and obtaining: porosities, thicknesses and roughness easily and in a non-destructive way.

2. INTRODUCCIÓN

2.1 ¿Qué es una membrana?

Aunque sea un hecho que nos pasa desapercibido, 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.

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”*. Esta definición, necesariamente un tanto ambigua, permite hacer una amplia clasificación de las membranas según el criterio que se escoja. 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).

| | | | |
|------------|-------------------------|---|--|
| 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.- Clasificación de las membranas.

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

a) Membranas biológicas: 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: 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.

Centrándonos en la composición, se pueden distinguir tres grupos: inorgánicas, orgánicas o poliméricas y membranas mixtas. En nuestro caso estudiaremos membranas inorgánicas que se caracterizan por poseer una gran estabilidad química y térmica, sensiblemente mayor que las poliméricas, y en algunos casos mecánica. Concretamente, las membranas cerámicas son capaces de soportar temperaturas de hasta 800 °C, límite muy por encima del de las membranas orgánicas, las cuales, como mucho, pueden llegar a 300 °C. Esta resistencia térmica aumenta las posibilidades de trabajo con estas membranas y el lavado a altas temperaturas es mucho más eficaz, pudiéndose esterilizar con el paso de vapor de agua. Si nos referimos a 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. Se pueden distinguir tres tipos diferentes de membranas inorgánicas: membranas metálicas, de vidrio y cerámicas.

- Las membranas metálicas 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; 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 μm .
- Las membranas de vidrio se preparan a partir de óxidos de silicio (SiO_2), y en función de los aditivos añadidos en su preparación (boro, fósforo, sodio, etc.), las propiedades pueden ser distintas. 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. Estas membranas de vidrio se pueden obtener por sendos 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. 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 (α - ó γ - 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.

2.2 Procesos de membrana

Existe una gran variedad de procesos de membrana. Vamos a hacer aquí una breve descripción de los procesos más importantes, que se podrían clasificar atendiendo a la fuerza generalizada impulsora. Aquí sólo nos ocuparemos de los procesos de separación con un gradiente de presión. Así debemos mencionar la *Microfiltración (MF)*, la *Ultrafiltración (UF)* y la *Ósmosis inversa (OI)* (ver Tabla 2 y Figura 1). 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 |
|---|---|---|
| Separación de partículas (bacterias, levaduras) | Separación de macromoléculas | Separación de solutos de bajo peso molecular (sal, glucosa, lactosa) |
| Presión osmótica despreciable | Presión osmótica despreciable | Presión osmótica alta ($\approx 5-25$ bar) |
| Presión aplicada baja (<2 bar) | Presión aplicada baja ($\approx 1-10$ bar) | Presión aplicada alta ($\approx 10-60$ bar) |
| Estructura simétrica (no siempre) | Estructura asimétrica | Estructura asimétrica |
| Espesor de la capa de separación $\approx 10-150$ μm | Espesor de la capa real de separación $\approx 0.1-1.0$ μm | Espesor de la capa real de separación $\approx 0.1-1.0$ μm |
| Separación basada en el tamaño de partícula | Separación basada en el tamaño de partícula | Separación basada en la diferencia en la solubilidad y difusividad |

Tabla 2.- Comparación entre los procesos de membrana regidos por el gradiente de presión.

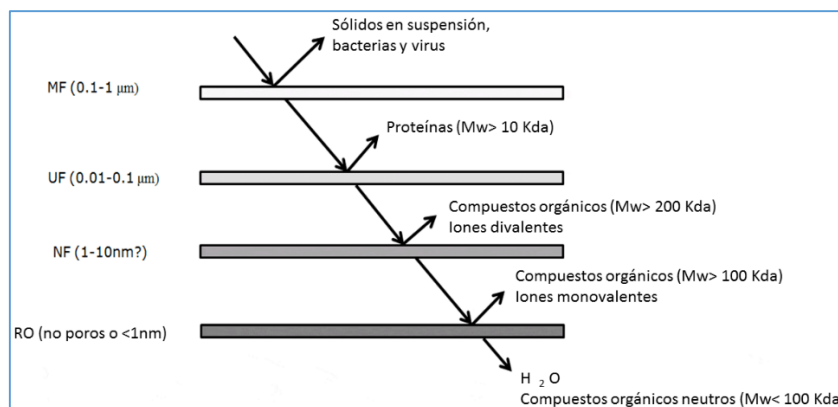


Figura 1.- Distintos procesos de membrana controlados por un gradiente de presión.

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 μm , 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 μm 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 (OI o RO), y como la presión osmótica en este caso es significativa, es necesario aplicar presiones capaces de superar ésta: entre 20 y 100 bares.

3. MEMBRANAS ESTUDIADAS

Las membranas nanoporosas de alúmina fueron descubiertas durante las primeras décadas del siglo pasado y fueron usadas en la industria de la protección contra la corrosión, la industria del automóvil y la metalurgia decorativa. Las propiedades estructurales altamente regulares de estas membranas las hicieron muy usadas durante todo el siglo 20. Algunas nuevas aplicaciones ligadas a los procesos de membrana y a otros campos altamente tecnológicos las han hecho muy estudiadas, un ejemplo de lo cual se muestra en el hecho de que en los últimos 20 años se han publicado más de 3000 artículos sobre ellas. Estas membranas son simples de fabricar para obtener una estructura auto-organizada única que las han hecho utilizables en óptica, fotónica, ciencia de materiales, ingeniería, medicina e industria [Losic & Santos, 2015].

El proceso de fabricación de las membranas de alúmina mediante deposición anódica se basa en la anodización sobre un sustrato de aluminio en presencia de ciertos electrolitos. Generalmente en electrolitos neutros (pH 5-7) como boratos, oxalatos etc. se obtienen membranas no porosas. Mientras que en presencia de electrolitos ácidos, como sulfúrico, oxálico, fosfórico etc se obtienen membranas porosas [Losic & Santos, 2015].

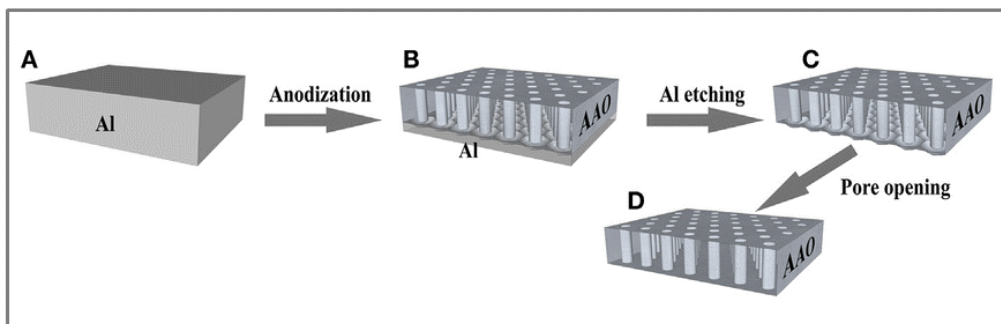


Figura 2.- Procesamiento de las membranas de deposición anódica.

3.1 Membranas Anopore

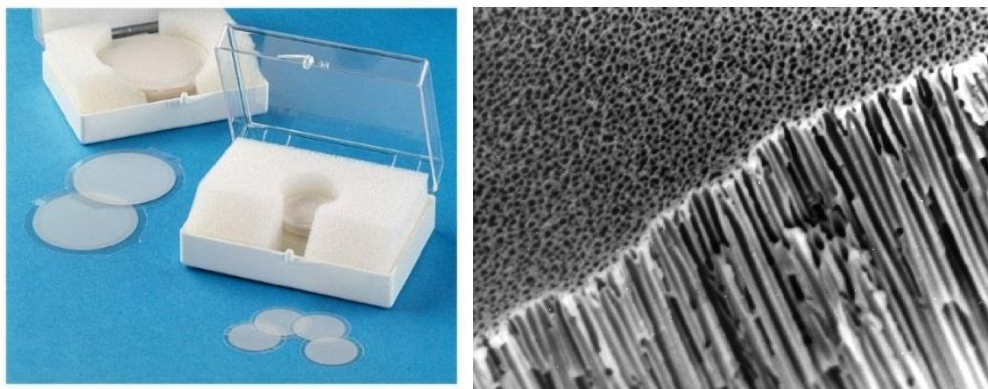


Figura 3.- Membranas Anopore.

Las membranas Anopore son membranas de alúmina comercialmente accesibles, de las cuales se han utilizado tres tipos en este trabajo. Estos tres tipos de membrana se denominarán como A002, A01 y A02. Estas membranas han sido fabricadas por Anotec Separations Limited (ahora Whatman Filters, una división de General Electric). En la Tabla 3 aparecen recogidas algunas características estructurales y de funcionalidad dadas por el fabricante. Hay que notar que la membrana A002, por su tamaño de poro, corresponde a ultrafiltración, mientras las otras dos serían de microfiltración.

| | A002 | A01 | A02 |
|---|--|--|---|
| Tipo de membrana | Inorgánica | | |
| Presentación de la membrana | 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 |
| Estructura porosa | Capilar asimétrica | Capilar simétrica | Capilar simétrica |
| Diámetro de poro (μm) | 0.02 | 0.1 | 0.2 |
| Porosidad superficial (%) | 25-30 | 40 | 50 |
| Densidad de poros superficial (m^2) | 10^{12} | 10^{10} | 10^8 |
| Espesor | 60 μm | | |
| Densidad superficial (g/cm^2) | 1.955-2.24 | | 1.1-1.678 |
| Carga superficial /Potencial zeta (mV) | pH=7 -70 | | |
| Rango de pH aconsej. | 3 - 9.5 | | |
| Flujo de aire (a 25 °C y 0.7 bar) ($\text{L}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$) | 0.3 | | 1 |
| Flujo de agua (25 °C y 10 psia) ($\text{mL}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$) | 4.9 | 8.0 | 10.2 |
| Presión máxima con agua (bar) | 6.2 | | 5.5 |

Tabla 3.- Datos nominales de las membranas Anopore.

De acuerdo con el fabricante, Estas membranas tienen las compatibilidades que se muestran en la Tabla 4. De acuerdo con pruebas de exposición estática de la membrana durante 48 horas a 25 °C y 1 atm de presión a través de la membrana.

| 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 |
| Butiraldehido | R | Glicerina | R | Xileno | R |
| Celosolva (acetato) | R | Heptano | R | | |
| Celosolva (etilo) | R | Hexano | R | | |
| Categorías: | R: Uso recomendado N: Uso no recomendado L: En el límite de aplicación. Se recomienda hacer un test antes de su uso. | | | | |

Tabla 4.- Guía de compatibilidades dada por el fabricante para las membranas AnotecTM.

Las membranas Anopore 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. Así presentan celdas hexagonales regulares, conteniendo cada una de ellas un poro cilíndrico en su interior (ver Figura 4). Las membranas de (γ -Al₂O₃) son estables hasta temperaturas superiores a 400° C y retienen sus propiedades de filtración. A partir de esa temperatura a la más compacta (menor área superficial) α -alúmina.

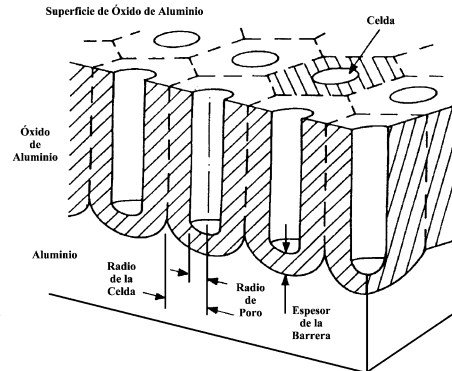


Figura 4.- Esquema de la formación de las celdas de óxido sobre el ánodo de aluminio.

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 μm y 0.25 μm , densidades de 10^{12} y 10^{15} poros/ m^2 y espesores menores de 100 μm [Rigby *et al.*, 1990].

No obstante, 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 [Furieux *et al.*, 1989], 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 5).

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 M a 25 °C con un voltaje de 160 V. Para la formación de los poros finos, el voltaje se disminuye hasta 0.1 V en intervalos de 0.3 V [Furieux *et al.*, 1989]. De esta forma, la membrana asimétrica obtenida posee, una capa fina con poros de 0.02 μm de diámetro y un espesor de 0.5 μm , y una capa porosa con diámetros de poro de 0,15 μm y espesor de 55 μm [Thomas *et al.* 1991].

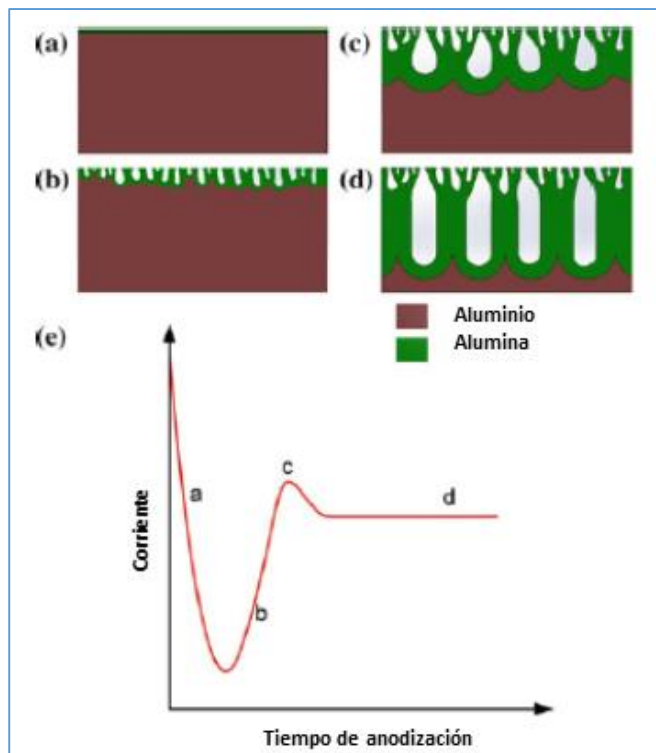


Figura 5.-
Fabricación de
membranas bajo
potencial constante.
Las etapas a-d
corresponden al
desarrollo con el
tiempo. La curva d
corresponde a las
intensidades
sucesivamente
conducidas.

La membrana A01 simétrica se obtendría, posiblemente, por medio de la disolución posterior de la capa fina de la membrana A002, [Arribas *et al.*, 1991]. La membrana A02 se obtendría de forma similar, modificando ligeramente los pasos de reducción del voltaje. Hemos medido los espesores mediante un DUALSCOPE® MP0R de Helmut-Fischer. El instrumento puede usarse en dos modos para recubrimientos sobre materiales férricos (inducción magnética) y no férricos (corrientes de Foucault) de acuerdo con las normas internacionales IMO PSPC (90/10-Rule) y SSPC-PA2. Obteniéndose, usando el segundo método referido, los valores: $64.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$ para la A02, $55.3 \pm 0.2 \mu\text{m}$ para la A01 y $63.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$ para la membrana A002. Lo cual correspondería a un espesor de la capa activa de la membrana A002 de $1 \pm 0.5 \mu\text{m}$ si la membrana A002 se fabricara, en realidad, a partir de una A02, cosa que parece ser compatible con lo indicado por Thomas y colaboradores [Thomas *et al.* 1991] que dan un espesor de la capa activa de la membrana A002 de 0.5 :m.

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 [Rigby *et al.*, 1990; Furneaux *et al.*, 1989; Kim *et al.* 1992; Dalvie & Baltus, 1992; Bowen & Gan, 1991 &1992; Bowen *et al.*, 1996].

3.2 Aplicaciones

Las aplicaciones de las membranas de deposición anódica tienen amplios campos de aplicación [Losic & Santos, 2015]. Existen aplicaciones en el campo de los sensores electroquímicos para aplicaciones biomédicas y medio ambientales [Escosura-Muñiz & Merkoçi, 2010]. Asimismo, estas membranas se aplican como sensores ópticos incluyendo los opto-biosensores [Kumeria *et al.*, 2014] incluyendo el empleo de membranas embebidas en fluidos y su respuesta óptica. También son destacables las aplicaciones en el campo de la liberación controlada de medicamentos [Santos *et al.*, 2014; Aw *et al.*, 2014] y en biotecnología [Escosura-Muñiz & Merkoçi, 2011]. También se han utilizado como “templates” para la fabricación de nanotubos [Lee & Park, 2014; Chen *et al.*, 2014; Palod & Singh, 2015].

Otras aplicaciones en el campo de los procesos de membrana incluyen microfiltración de emulsiones en la industria alimentaria [Carpintero-Tepole *et al.*, 2017] y en la farmacéutica [Gehrmann & Bunjes, 2018]. Recientemente se han utilizado estas membranas en el campo de las celdas de combustible [Gloukhovski *et al.*, 2016]. Otras aplicaciones más clásicas incluyen la filtración de virus y otros microorganismos.

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

4.1 Microscopías

En la actualidad existe un gran abanico de técnicas experimentales para el estudio de la estructura superficial de membranas. En concreto, el desarrollo de métodos microscópicos ha sido fundamental para posibilitar múltiples avances en este campo: hablamos principalmente de la microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), la microscopía de fuerza atómica (AFM) y la microscopía de efecto túnel (STM) [Beanland *et al.*, 2001; Haugstad, 2012]. Cabe decir que todas estas técnicas arrojan resultados particularmente satisfactorios a la hora de analizar membranas con poros del orden de los nanómetros y, claro está, del orden del micrómetro.

De entre todas las microscopías mencionadas, la de AFM es una técnica relativamente reciente por lo que sólo ella va a ser descrita aquí, y utilizada por nosotros. Principalmente, gracias a ella vamos a ser capaces de obtener imágenes topográficas de la superficie de la membrana. Para ello, se realiza un barrido deslizando una punta cónica afilada sobre la muestra (la cual tiene un radio de curvatura inferior a los 10 nm y puede detectar interacciones extraordinariamente pequeñas), sin necesidad de someter a la pieza a un proceso de preparación previo. Otra de las ventajas de la microscopía de fuerza atómica es que esta técnica permite la caracterización de materiales no conductores, al contrario que la microscopía de efecto túnel. Además, dado que su resolución es próxima a la escala atómica, nos permitirá discernir entidades del orden del Amstrong, tanto si el ambiente de medida es húmedo o seco.

Las medidas pertinentes han sido realizadas con un microscopio de barrido Nanoscope Multimode IIIa distribuido por la empresa Digital Instruments (Veeco Metrology Inc., Santa Barbara, CA), y que podemos ver en la Figura 6.



Figura 6.- Nanoscope Multimode IIIa en el grupo SMAP de la UVA.

Actualmente, existen tres modos de operación bien diferenciados a la hora de medir con la técnica AFM:

1. “Contact mode”: En este modo de operación, como su nombre indica, la punta permanece en contacto con la superficie de la muestra. La topografía de la pieza bajo estudio se obtendrá, por tanto, sin más que registrar las sucesivas deflexiones del brazo mecánico que sujeta a la punta. La principal ventaja de este método es que permite un incremento de la velocidad de escaneo, que reduce el ruido y que mejora ostensiblemente la resolución. Los argumentos en contra de su uso son que la punta puede llegar a dañar el material y que sólo es recomendable emplearlo para medios relativamente planos (nótese que de no ser así las fuerzas de fricción podrían llegar a falsear las lecturas drásticamente).
2. “Non-contact mode”: En este caso, el modo medida será idéntica al descrito para el caso anterior. Sin embargo, en este caso la punta del microscopio se mantiene alejada del medio a caracterizar. Evidentemente, esta separación no será excesiva, ya que en caso contrario las fuerzas de Van Der Waals existentes entre el “tip” y los átomos del polímero no serían lo suficientemente intensas como para poder llevar las medidas a cabo. Por esta y otras razones, el modo de “Non-contact”
3. “Tapping mode”: Esta ha sido la configuración seleccionada para tomar las lecturas de la rugosidad, ya que proporciona mejores imágenes que las dos opciones anteriores. También llamado modo intermitente, esta manera de medir se caracteriza porque hacemos oscilar la punta del microscopio y su soporte a una frecuencia próxima a la frecuencia de resonancia del sistema. En este caso no registramos la deflexión de la palanca, sino la dispersión cuadrática media de la amplitud de oscilación una vez que se ha llegado a la situación de resonancia gracias a la acción de un piezoeléctrico. La determinación de la topografía de la superficie se hará corrigiendo la posición de la punta en el eje z cada vez que se detecte que la muestra está lo suficientemente próxima. Con este método podemos detectar el desplazamiento en la fase que tiene lugar una vez se llega a la resonancia. La información extraída de este fenómeno puede tratarse para dar lugar a las denominadas imágenes de contraste de fase, en las cuales los dominios con distintas propiedades viscoelásticas pueden ser fácilmente diferenciados. En cualquier caso, y para concluir, diremos que el tapping mode constituye una técnica especialmente útil ya que limita la posibilidad de dañar tanto la punta como la muestra (nótese que ahora no existe ningún tipo de contacto entre ellas).

Con el fin de explicar adecuadamente estos tres modos de trabajo, es adecuado introducir la Figura 7 que representa el potencial de interacción intermolecular en función de la distancia atómica. Tenemos que el modo contacto opera en la región donde las fuerzas entre la punta y la superficie son repulsivas (antes del mínimo que señala la distancia de enlace), mientras que para el modo de no contacto la separación ha crecido y nos encontramos ahora en la zona de fuerzas atractivas (después del mínimo).

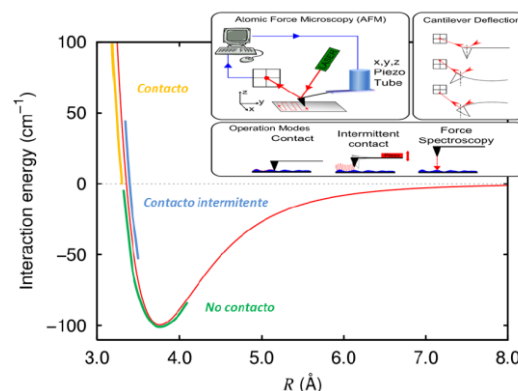


Figura 7.- Modos de obtención de imágenes AFM.

4.2 Picnometrías

Entre los parámetros estructurales en la caracterización de membranas, vamos a centrarnos ahora en la porosidad. Este parámetro se puede obtener indirectamente a partir de las medidas hechas con alguno de los métodos microscópicos, ya expuestos, y porométricos, que detallaremos más abajo. Sin embargo, recogeremos a continuación y de forma más focalizada, las más importantes técnicas de medida de porosidad, con sus características y graves inconvenientes específicos.

En general, la porosidad mide el porcentaje de membrana ocupada por poros. Se puede 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, por ejemplo la permeabilidad. Ambos valores de la porosidad coincidirán cuando se trate de membranas, 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 (Θ) viene dada por el cociente entre el volumen de muestra vacío (V_v) y el volumen total geométrico (V_t):

$$\Theta = \frac{V_v}{V_t} = \frac{V_t - V_m}{V_t} = 1 - \frac{V_m}{V_t} \quad (1)$$

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

El método de las densidades aparentes no es más que una estimación de la porosidad. 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 ρ_{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:

$$\Theta = 1 - \frac{V_m}{V_t} = 1 - \frac{m_1}{\rho_{rm} V_t} = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{rm}} \quad (2)$$

Si se sumerge la membrana en un líquido de densidad ρ , 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 Ec. 2 queda:

$$\Theta = 1 - \frac{m_1 + m_2 - m_3}{V_t \rho_a} \quad (3)$$

donde ρ_a es la densidad del agua a la temperatura medida (0.997 g/cm³ a 298 K) (184).

A la hora de realizar las medidas hay que tener especial cuidado pues graves errores en el resultado vienen dados sobre todo por los errores de pesada, la absorción, la deformación de la matriz, etc. Ni que decir tiene que, la mayor o menor efectividad también depende de la facilidad que tenga el líquido para penetrar en los poros a la presión y temperatura a que se realicen los experimentos.

4.3 Porometrías

Se han utilizado dos técnicas porométricas en las cuales se detectan poros activos mediante el desalojo de un líquido del interior de los poros, ya sea mediante un flujo de aire o de otro líquido inmiscible con el primero. Esto define las porometrías de desplazamiento aire-líquido o líquido-líquido. Las diferencias fundamentales entre ambas técnicas son:

- 1) El rango de poros accesible que abarca poros menores para la porometría líquido-líquido debido a que la tensión superficial entre ambos líquidos es menor que entre gas y líquido. El rango de la porometría aire-líquido es adecuado para membranas de microfiltración, mientras que la porometría líquido-líquido se centra principalmente en el rango de ultrafiltración.
- 2) La necesidad de usar la curva de flujo seco en que el líquido mojante ya ha sido desalojado en el caso de la porometría aire-líquido para prevenir posibles alinealidades entre flujo y presión en ese caso y
- 3) La mayor comodidad de la porometría aire-líquido que no exige el uso de flujos líquidos.

Las dos técnicas han sido denominadas indistintamente como porometría de flujo [Li *et al.*, 2006], porometría de extrusión líquida [Manickam & McCutcheon, 2012], o método del punto de burbuja combinado con permeabilidad de solvente [Munari *et al.*, 1990; Abaticchio *et al.*, 1990]. Pero en cualquier caso ambas técnicas se refieren al mismo principio [Calvo *et al.*, 2014; Antón *et al.*, 2014].

En ambos caso el fundamento consiste en el hecho de que cuando se incrementa la presión aplicada se llega a un punto en que se sobrepasa la tensión superficial del líquido mojante en los poros más anchos. A partir de ese momento, ulteriores incrementos de la presión hacen penetrar al aire o líquido penetrante en nuevos poros cada vez de mayor radio hasta que todos ellos hayan sido desalojados y haya flujo a través de todos los poros presentes. La ecuación que describe esta situación, relacionando el tamaño de poro con el salto de presión a través de la membrana es la de Washburn:

$$\Delta p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r_p} \quad (4)$$

γ es la tensión superficial aire-líquido o líquido-líquido mientras que θ es el ángulo de contacto en la interfase con el material de las paredes del poro. $\gamma \cos \theta$ se suele llamar la tensión superficial de Wilhelmy [Hernández *et al.*, 1996]. En el caso de un líquido que moje a la perfección el material de los poros la ecuación de Washburn se llama ecuación de Cantor $\Delta p = 2\gamma/r_p$.

Los datos del flujo de volumen para la curva húmeda (aumentando la presión), J_v^w , y para la seca (disminuyendo la presión y con los poros ya totalmente desalojados), J_v^d , frente a la presión aplicada permiten evaluar diferentes parámetros estadísticos. El flujo acumulativo para los poros con diámetro inferior a d_p (j) es:

$$f_a(j) = \frac{J_v^w(j)}{J_v^d(j)} \quad (5)$$

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:

$$f_d(j) = \frac{f_a(j+1) - f_a(j-1)}{2} \quad (6)$$

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

$$n_d(j) = K \frac{f_d(j)}{d_p(j)^2} \quad (7)$$

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

$$K = \frac{f_a(n)}{n'_a(n)} \quad (8)$$

siendo n el número de clases de tamaño y

$$n'_a(n) = \sum_{j=0}^n n'_d(j) \quad (9)$$

con

$$n'_d(j) = \frac{f_d(j)}{d_p(j)^2} \quad (10)$$

Por último, la distribución acumulada de número de poros es

$$n_a(j) = \sum_{k=1}^j n_d(k) \quad (11)$$

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.

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

$$J_v(d_p) = \frac{\pi N(d_p) d_p^2}{128 \eta \tau} \left(\frac{\Delta p}{\ell} \right) \quad (12)$$

donde $N(d_p)$ es el número de poros de diámetro d_p , τ el factor de tortuosidad, η la viscosidad del gas y ℓ el espesor de la membrana. Si suponemos que todos los poros tienen una sección normal circular la anterior ecuación queda de la forma:

$$J_v(d_p) = \frac{\Theta(d_p) d_p^2}{32 \eta \tau} \left(\frac{\Delta p}{\ell} \right) \quad (13)$$

siendo Θ (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). Obviamente, para conocer la porosidad a partir de esta ecuación se debe suponer conocido el espesor de la membrana ℓ .

El porosímetro de desplazamiento aire-líquido usado es un Coulter Porometer II [Wenman & Miller, 1985; Venkataraman et al., 1988] y el líquido de mojado es Coulter Porofil que tiene baja tensión superficial $\gamma = 16 \cdot 10^{-3}$ N/m y baja presión de vapor 3 mmHg a 298 K.



Figura 8.- Dispositivo de porosimetría de desplazamiento aire-líquido.

Admitiendo que en una experiencia de desplazamiento líquido-líquido existe un flujo de tipo Hagen-Poiseuille y de acuerdo con Grabar y Nikitine [Grabar & Nikitine, 1936] el número de poros con radio r_p es:

$$N(r_p) = \frac{8\eta\ell}{\pi} \left(\frac{\Delta p}{\gamma} \right)^5 \left(\frac{dJ_v}{d\Delta p} - \frac{J_v}{\Delta p} \right) \quad (14)$$

donde γ es la tensión superficial en la interfase líquido-líquido. Considerando la permeabilidad definida como $L_p = J_v / \Delta p$ y la ecuación de Cantor, queda:

$$N(r_p) = \frac{8\eta\ell}{\pi r_p^5} \Delta p \left(\frac{dL_p}{d\Delta p} \right) = \frac{8\eta\ell}{\pi r_p^5} \Delta L_p \quad (15)$$

Esta ecuación se puede convertir en una ecuación discreta:

$$N(r_{p,j}) = \frac{8\eta\ell}{\pi r_{p,j}^5} \Delta L_{p,j} \quad (16)$$

con $\Delta L_{p,j}$:

$$\Delta L_{p,j} = \frac{J_{v,j} - J_{v,j-1}}{\Delta p_j - \Delta p_{j-1}} \quad (17)$$

Es decir, la pendiente de la curva porométrica. De esta manera se obtiene la distribución de tamaños de poro. Las ecuaciones (12) y (13) permiten calcular la porosidad conociendo ℓ .

El porosímetro de desplazamiento líquido-líquido, usado en este análisis, consiste en un dispositivo automatizado diseñado y construido en el grupo SMAP de la Universidad de Valladolid. La característica principal del equipo es el uso de una precisa bomba de jeringa ISCO-250D, que permite el mantenimiento de flujos muy estables sin fluctuaciones y sin necesidad de amortiguamiento. Un esquema del dispositivo se muestra en la Figura 9 junto con una fotografía del dispositivo en cuestión. El procedimiento experimental permite correlacionar la presión y el correspondiente tamaño de poro abierto, usando la ecuación de Cantor, para obtener el correspondiente porograma. En nuestro caso utilizamos una mezcla de isobutano y agua 1:1. Las mezclas se preparan a partir de agua desionizada de Milli-Q y alcohol isobutílico de grado reactivo y agitando vigorosamente. La mezcla se deja reposar 12 horas y se separa en una fase rica y otra pobre en isobutanol. Estas se separan por densidad y la fase rica en isobutanol se usa como agente mojante y la otra como agente desplazante.

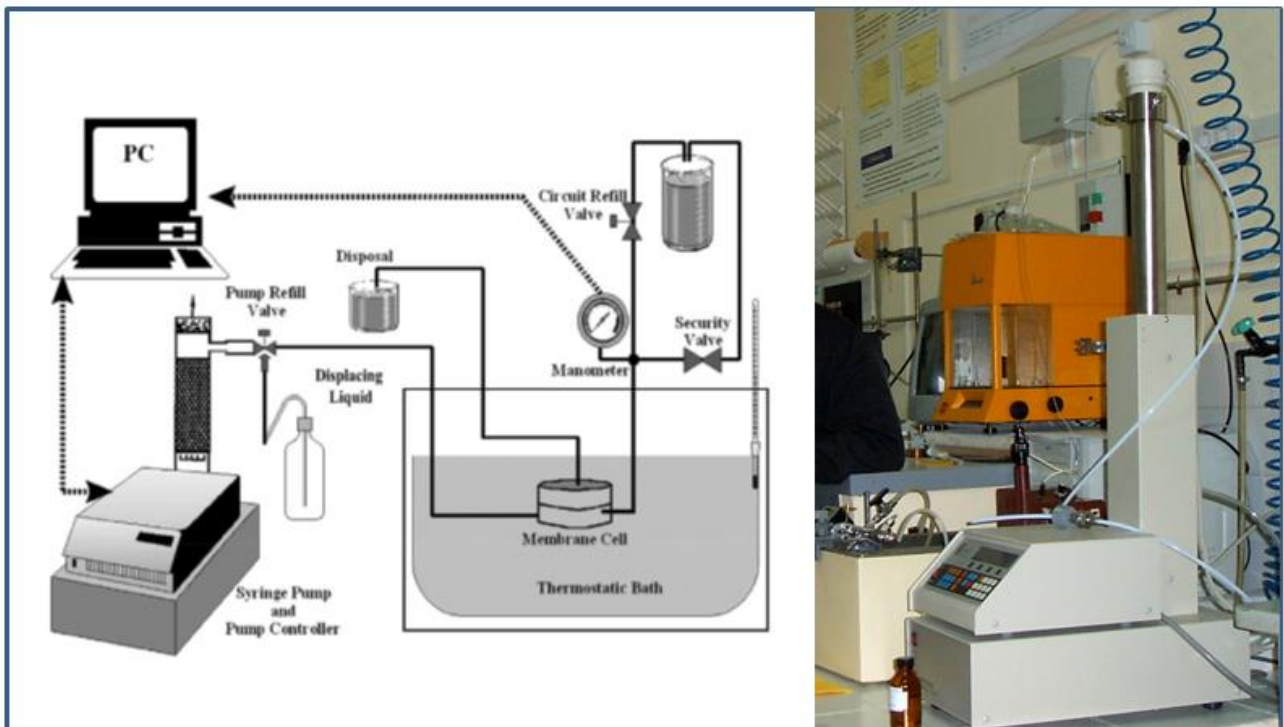


Figura 9.- Dispositivo de porosimetría de desplazamiento líquido-líquido.

4.4 Elipsometría

Fundamento

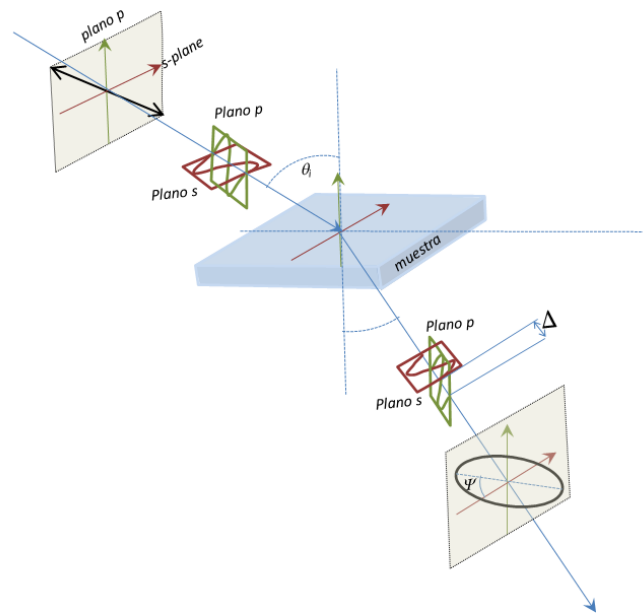


Figura 10.- Esquema del principio operativo de la elipsometría.

La elipsometría es una técnica óptica, que se esquematiza en la Figura 10, para investigar las propiedades dieléctricas de capas delgadas [Fijiwara, 2003; Tompkins & Irene, 2005; Losurdo & Hingerl, 2015]. Puede ser usada para caracterizar composición, rugosidad, espesor, conductividad eléctrica y otras propiedades de los materiales. Aquí se ha utilizado un dispositivo UVISEL® de Horiba Jobin Yvon que usa longitudes de onda entre 190 nm y 2100 nm (200 a 900 nm en nuestro caso) con un goniómetro con ángulos de incidencia entre 35° y 90° (aquí fijado en 70°). El instrumento se controla mediante el software DeltaPsi2® también de Horiba Jobin Yvon.

La elipsometría analiza los cambios en la luz polarizada de una luz incidente en un estado conocido cuando interactúa con un material que se desea caracterizar sufriendo reflexión, absorción, dispersión o transmisión. El cambio en la polarización se cuantifica mediante el cociente de amplitudes, Ψ , y la diferencia de fase, δ . A partir de Ψ y δ podemos obtener la reflectancia compleja $\bar{\rho} = \rho_{re} - i\rho_{im}$ como:

$$\bar{\rho} = \frac{E_p}{E_s} = \tan \Psi e^{i\delta} \quad (18)$$

Aquí E_p y E_s son las proyecciones sobre el plano p y el s del campo eléctrico. Por su parte, $\bar{\rho}$ puede calcularse a partir del ángulo de incidencia θ_i y las permitividades complejas de los medios donde se mueven la luz refractada $\bar{\epsilon}_r$ y la incidente $\bar{\epsilon}_i$:

$$\bar{\rho} = \frac{\sin^2 \theta_i - \cos \sqrt{\bar{\epsilon}_r / \bar{\epsilon}_i} \sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_i + \cos \sqrt{\bar{\epsilon}_r / \bar{\epsilon}_i} \sin^2 \theta_i} \quad (19)$$

de acuerdo con la ley de Fresnel. Cuando $\bar{\epsilon}_i = 1$ y $\bar{\epsilon}_r \equiv \bar{\epsilon}$, podemos despejar $\bar{\epsilon}_r \equiv \bar{\epsilon} = \epsilon_{re} - i\epsilon_{im}$ para dar:

$$\bar{\varepsilon} = \sin^2 \theta_i \left[1 + \tan^2 \left(\frac{1 - \bar{\rho}}{1 + \bar{\rho}} \right) \right] \quad (20)$$

Esta ecuación y la Ec. (18) permiten obtener $\bar{\varepsilon}$ frente a λ midiendo Ψ y δ para cada longitud de onda y cada ángulo de incidencia θ_i . Finalmente el índice de reflexión n y el coeficiente de adsorción k pueden calcularse como:

$$\bar{\varepsilon} = \bar{n}^2 = (n - ik)^2 = n^2 - k^2 - 2nki \quad (21)$$

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{re} &= n^2 - k^2 \\ \varepsilon_{im} &= 2nk \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

O:

$$n = \sqrt{\frac{|\varepsilon| + \varepsilon_{re}}{2}} \quad (23)$$

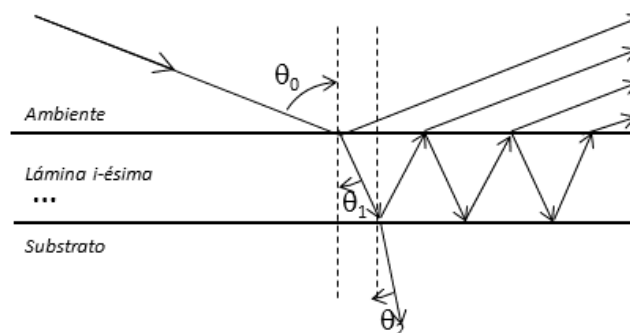
y:

$$k = \sqrt{\frac{|\varepsilon| - \varepsilon_{re}}{2}} \quad (24)$$

donde $|\varepsilon| = \sqrt{\varepsilon_{re}^2 + \varepsilon_{im}^2}$

Materiales multicapa

Usualmente el material debe ser considerado como una multicapa. El software DeltaPsi2 software de Horiba permite variados ajustes multicapa para la caracterización elipsométrica de láminas delgadas [Horiba Jobin Yvon, 2006]. Estos procedimientos utilizan las ecuaciones de Fresnel como se muestra en la Figura 11.



Ecuaciones de Fresnel's aplicadas iterativamente

Figura 11.- Multicapas en elipsometría.

Cada lámina corresponde a una ley de dispersión, que debe ser elegida adecuadamente si se desean obtener parámetros característicos del material y su comportamiento óptico, y puede ser seleccionada entre las que se presentan en las librerías disponibles [Horiba Jobin Yvon, 2006].

Refractrometría

De acuerdo con la relación de Lorentz-Lorenz [Taylor et al., 1998; Tena et al., 2014], la polarizabilidad efectiva B_m por unidad de volumen de un material compuesto (consistente, en nuestro caso, en un sólido con inclusiones gaseosas, los poros) puede escribirse en términos de los respectivos índices de refracción n_f y n_s ("filling" y "solid", respectivamente) y la fracción de volumen ocupada por los huecos (porosidad), Θ :

$$B_m = \sum N_i \alpha_i = \frac{3}{4\pi} \left[\Theta \frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 2} + (1 - \Theta) \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} \right] \quad (25)$$

y también con n_m el índice de refracción del material compuesto (sólido + huecos):

$$B_m = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2} \right) \quad (26)$$

que es la ecuación de Clausius-Mossotti basada en la suposición del campo local de Lorentz para una dispersión de huecos esféricos. Si los huecos están vacíos $n_f = 1$, entonces Θ será:

$$\Theta = 1 - \frac{B_m}{B_p} = 1 - \frac{\frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2}}{\frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2}} = 1 - \frac{n_m^2 - 1}{n_s^2 - 1} \left(\frac{n_s^2 + 2}{n_m^2 + 2} \right) \quad (27)$$

Esta ecuación es del tipo Maxwell-Garnett y es generalmente aplicable para Θ no muy grandes [Tena et al., 2014]. Esta corresponde a una regla de mezcla lineal para la polarizabilidad. La ecuación, en cuestión permitiría obtener la porosidad, conocido el índice de refracción del material no poroso.

Taylor y colaboradores [Taylor et al., 1998] propusieron substituir la Ec. (27) por:

$$\Theta = \frac{n_m - n_s}{1 - n_s} \quad (28)$$

que, en este caso, corresponde a una regla lineal de mezcla pero para el índice de refracción. Yoldas [Yoldas, 1980] sugirió:

$$\Theta = \frac{n_m - n_s}{1 - n_s} \left(\frac{n_m + n_s}{1 + n_s} \right) = \frac{n_m^2 - n_s^2}{1 - n_s^2} = 1 - \frac{n_m^2 - 1}{n_s^2 - 1} \quad (29)$$

Esta expresión es lineal en la permitividad dieléctrica. Díaz-Parralejo y colaboradores [Díaz-Parralejo et al., 2004] mostraron que las propuestas comentadas corresponden todas a:

$$F(n_m) = (1 - \Theta)F(n_p) + \Theta F(n_f) \quad (30)$$

con

$$\begin{aligned}
 F(n_i) &= n_i \\
 F(n_i) &= n_i^2 - 1 \\
 F(n_i) &= (n_i^2 - 1) / (n_i^2 + 2)
 \end{aligned}
 \tag{31}$$

Para Taylor, Yoldas y Lorentz-Lorenz, respectivamente.

En este trabajo no emplearemos la refractometría que se explicó por su utilidad en otros casos para medir cambios en la porosidad.

5. CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA

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. Sólo esta última corresponde a experimentos realizados como parte de este trabajo. 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. El análisis de imagen subsiguiente se ha realizado empleando el software (“open source”) ImageJ.

5.1 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 imágenes que se muestran aquí son SEM para las tres membranas y FESEM únicamente para la A01. Después, directamente de estas imágenes, hemos 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 12.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. Ello nos permite ver la estructura interna de la membrana, comprobando la conexión que existe entre los poros al penetrar en la membrana.

Por otro lado, en las imágenes de SEM de la capa porosa de las 3 membranas (ver Figuras 13.A-C) se aprecia la diferencia de tamaños entre la A002¹ (Figura 13.A) por un lado y las A01 y A02 (Figuras 9.B-C, respectivamente) por otro. Sin embargo hay una mayor diferencia en la capa activa de estas de la membrana A002, como se distingue tanto en las imágenes de SEM (en la Figura 14) como en las de AFM que se muestran más adelante (Figuras 16-17).

¹ Hay que reseñar que, aunque se ha intentado hacer microfotografías SEM de la capa activa de la A002, sin embargo, no se han conseguido con suficiente resolución. Cosa que ocurre también con las imágenes AFM, lo cual impide hacer un análisis de imagen, adecuado para calcular la porosidad, para la capa activa de la A002.

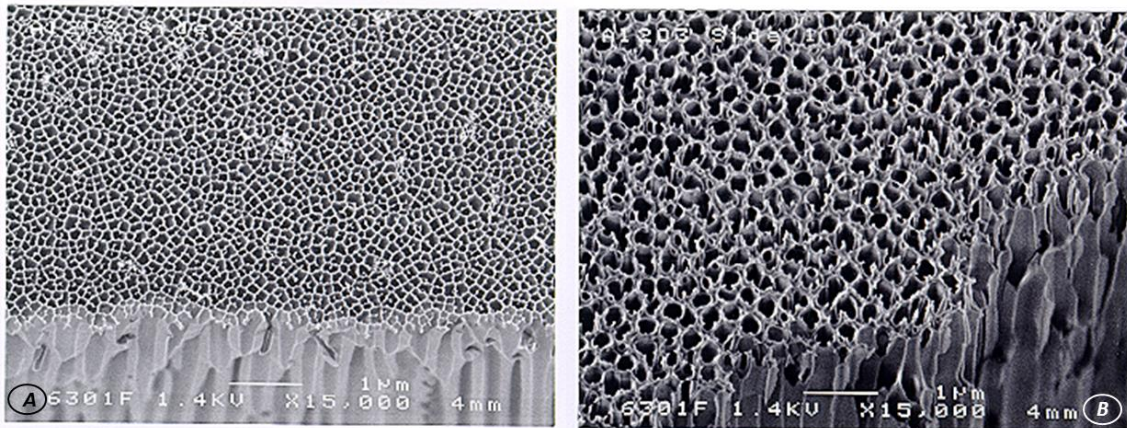


Figura 12. Imágenes de FESEM de ambas caras de la membrana A01, activa (A) y soporte (B).

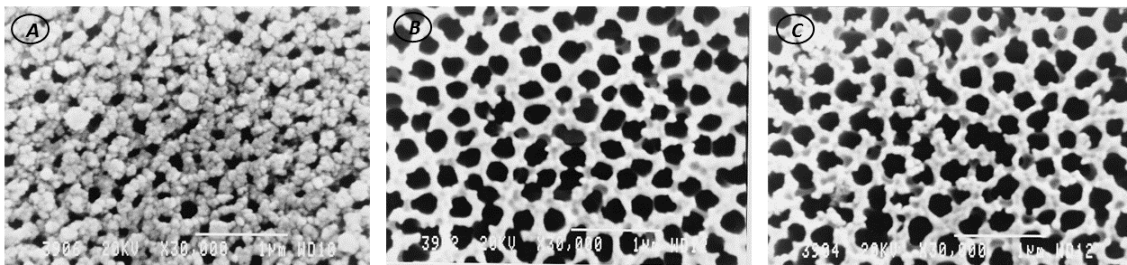


Figura 13. Imágenes de SEM del soporte de las membranas Anopore: A002 (A), A01 (B) y A02 (C).

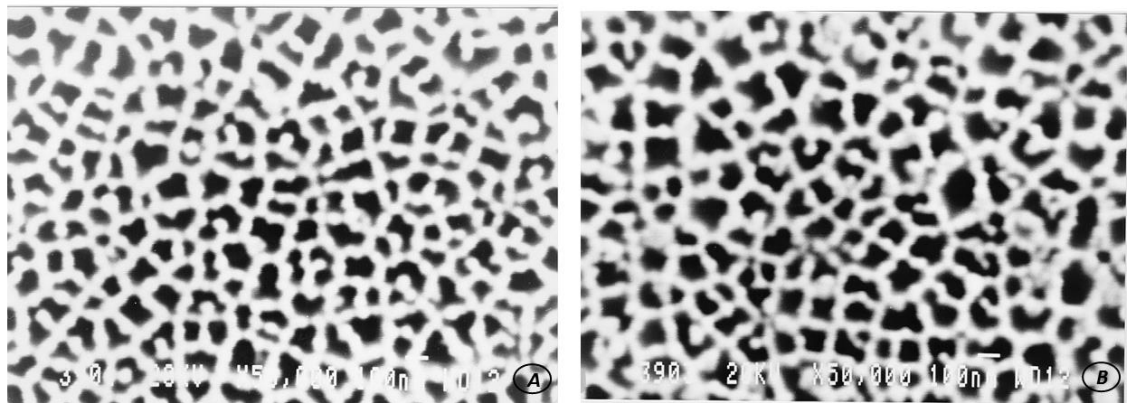


Figura 14. Imágenes de SEM de la cara activa de las membranas A01 (A) y A02 (B).

5.2 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 (Figuras 15-17 como ya se ha comentado). 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 16 y 17 las similitudes entre las dos caras de la membrana A02 (considérese que el fabricante define tanto a la A01 como la A02 como simétricas), mientras que la A002 es claramente asimétrica.

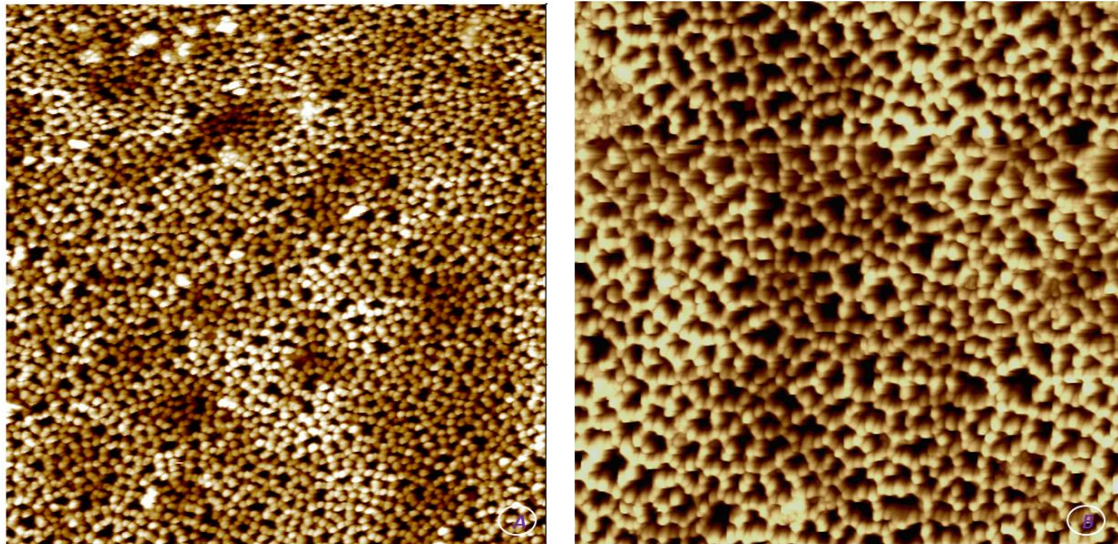


Figura 15. Imágenes de AFM de la cara activa de las membranas A01 (A) y A02 (B) (área barrida: $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$).

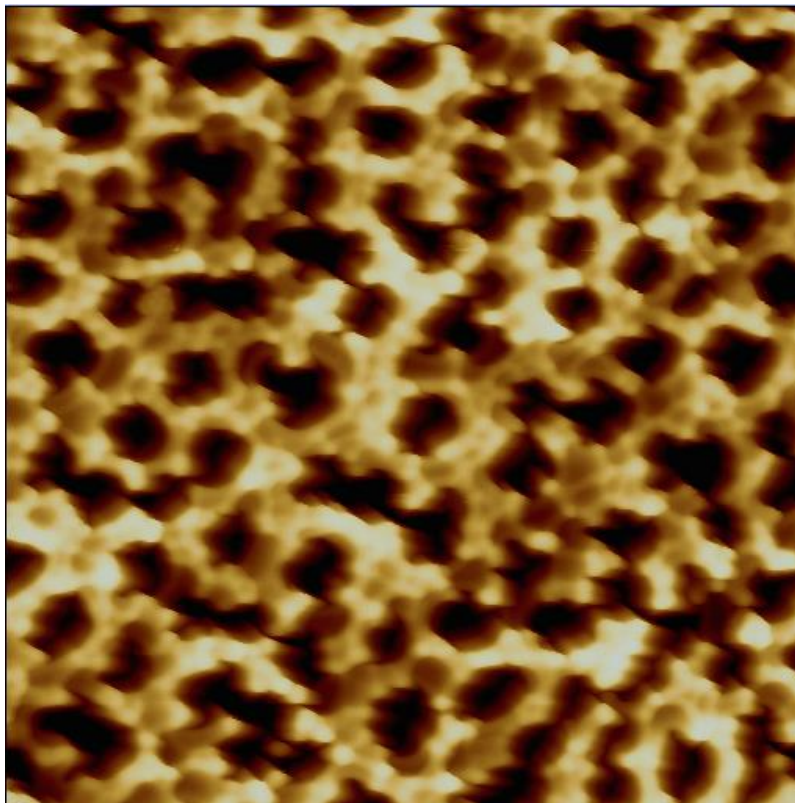


Figura 16. Imagen de AFM del soporte de la membrana A02 (área barrida: $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$).

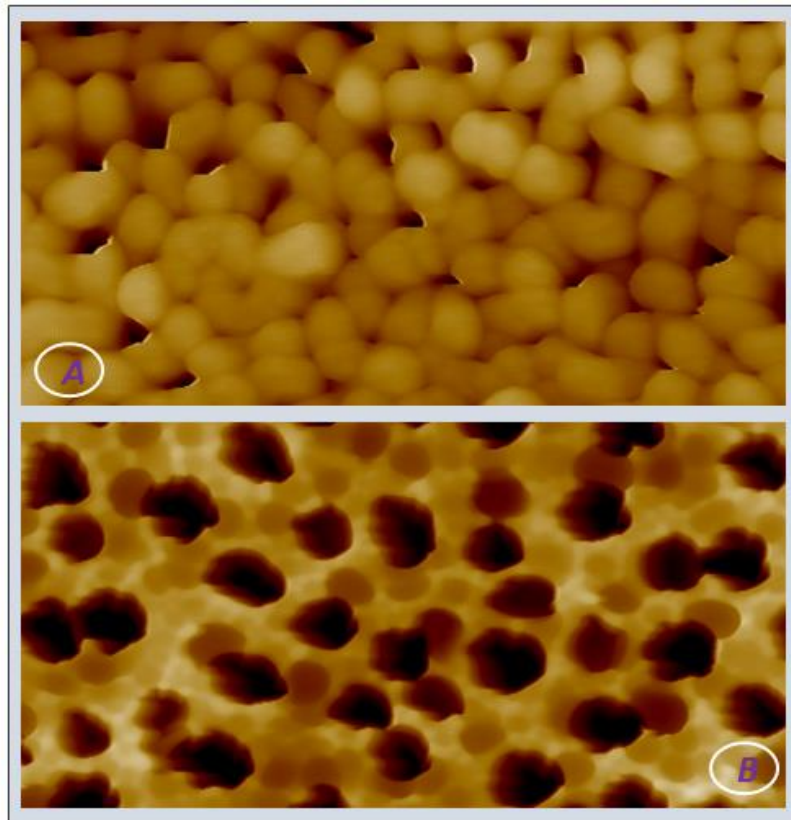
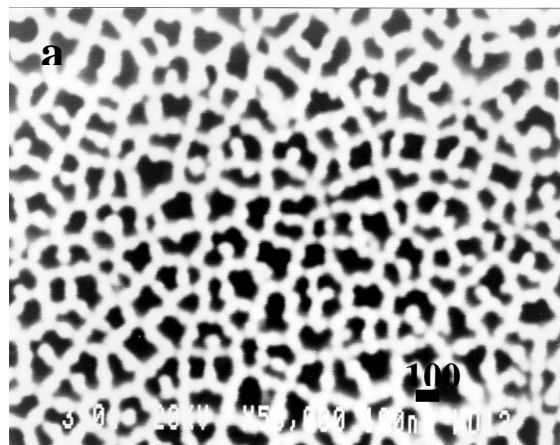


Figura 17. Imágenes de AFM de la membrana A002, tanto de la cara activa (a) como del soporte (b).

En la Figura 18 mostramos, como ejemplo de las tres técnicas, el caso de la cara activa de la membrana A01. La diferente 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 subestimar el tamaño de poro debido a la convolución de la forma del poro con la forma del “tip” [Hansma & Tersoff, 1987].



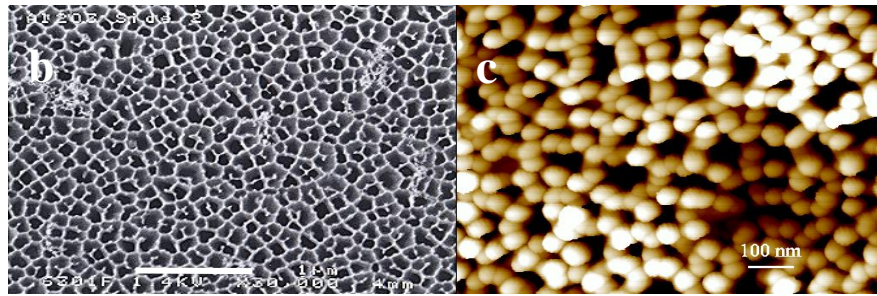


Figura 18. Imágenes de SEM (a), FESEM (b) y AFM (c) de la cara activa de la membrana A01.

Esa relación se puede ver en la Figura 19 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. [Kim et al., 1992] 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, sobre todo cuando se utiliza un “tip” de radio de curvatura adecuado.

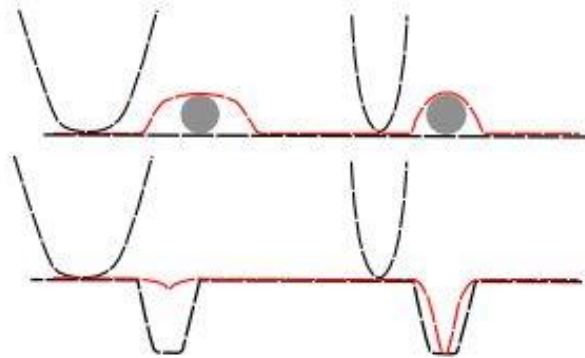


Figura 19. Interacción entre el “tip” y la estructura del poro; las imágenes de AFM de los poros de membranas se tiene que interpretar como una convolución entre las formas del “tip” y del poro.

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 (Θ) 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 5 recoge la rugosidad media (R_a) medida en imágenes de ($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$) de área barrida para capa activa y soporte de las membranas A01 y A02, y soporte de la membrana A002, las únicas que se han podido medir con suficientes garantías.

| | R_a (nm) |
|------|--------------------|
| A002 | (S) 86 ± 5 |
| A01 | (A) 21 ± 3 |
| | (S) 97 ± 4 |
| A02 | (A) 50.2 ± 0.1 |
| | (S) 88.6 ± 0.1 |

Tabla 5. Rugosidad media, a partir de las imágenes de AFM ($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$) de las membranas Anopore.

6. 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 [Hernández *et al.*, 1995 & 1997].

Los tres procedimientos empleados han sido: análisis de las imágenes obtenidas por las tres técnicas microscópicas que se han expuesto anteriormente; y porometría de desplazamiento gas-líquido líquido-líquido. Algunos resultados anteriores de porosimetría de mercurio y de adsorción-desorción de nitrógeno, se muestran también para su comparación. Para seguir un orden vamos a ir analizando cada una de las técnicas por separado.

6.1 Análisis de imagen

El análisis de imagen (CIA, “computerized image analysis”) se ha hecho tanto para microfotografías obtenidas por microscopía electrónica como las que hemos realizado, como parte de este trabajo, 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 6 están recogidos los valores obtenidos en cada caso:

| d _p (μm) | AFM | | SEM | | FESEM | |
|---------------------|-------------------|-----------------|---|----------------------------|-------------|----------------------------|
| | Activa | Soporte | Activa | Soporte | Activa | Soporte |
| A002 | 0.0109 ±0.0006 | 0.015 ±0.003 | ----- | 0.020±0.003 0.110±0.005 | ----- | ----- |
| A01 | 0.054 ±0.003 | 0.163 ±0.004 | 0.06±0.01 0.085±0.011 0.113±0.007 | 0.228±0.004 | 0.120±0.002 | 0.103±0.003 0.223±0.006 |
| A02 | 0.063 ±0.002 | 0.108 ±0.003 | 0.068±0.016 0.12±0.02 | 0.209±0.006 0.433±0.008 | ----- | ----- |

Tabla 6. Diámetros de poro medio obtenidos por análisis de imagen de microfotografías electrónicas y de fuerza atómica para las membranas Anopore.

Comparando los resultados del análisis de las microfotografías de AFM y de SEM 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. Fijándonos en las gráficas que se muestran en el apartado en que se comparan las distintas técnicas para cada una de las membranas, podemos señalar que el valor estimado a partir del análisis de las imágenes de AFM está siempre 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. 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.

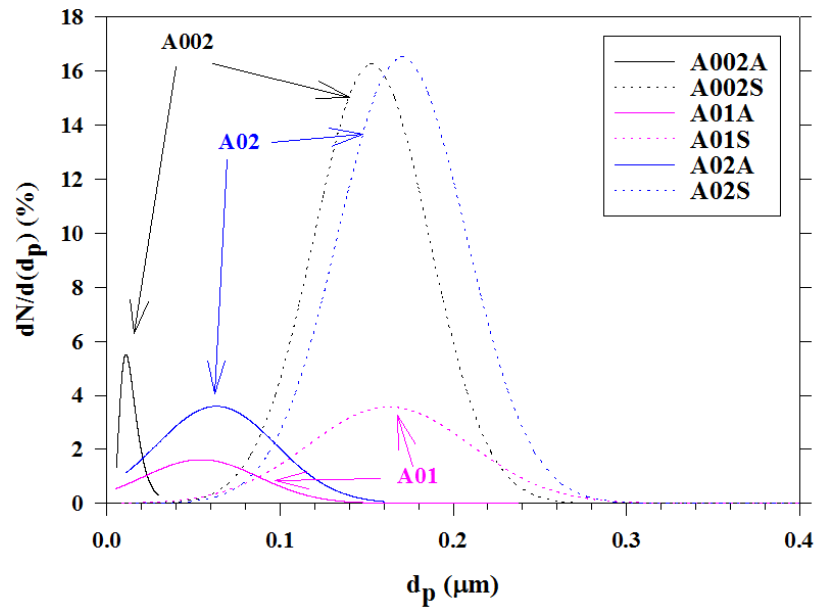


Figura 20. Distribución de tamaño de poro de las membranas Anopore a partir del análisis de las imágenes de AFM.

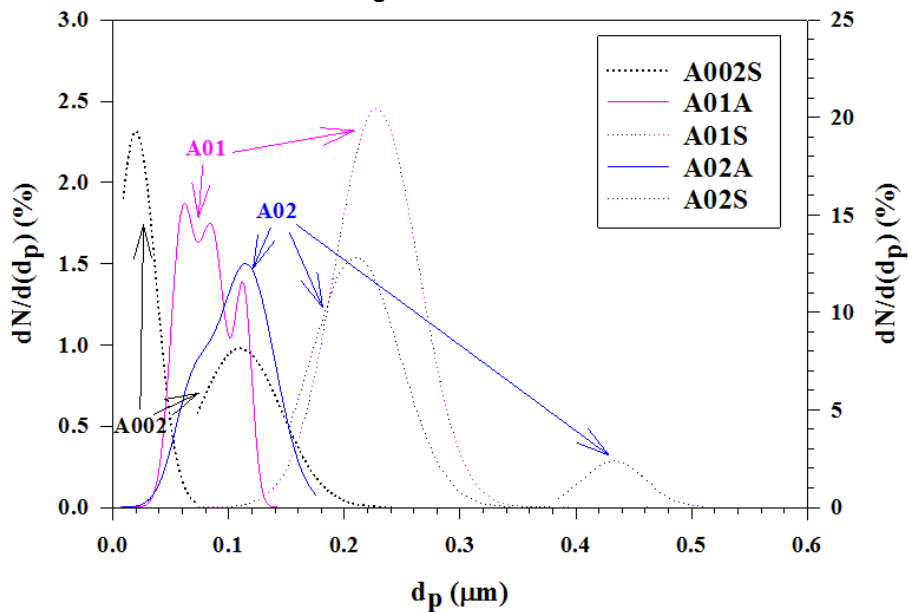


Figura 21. Distribución de tamaño de poro de las membranas Anopore a partir del análisis de las imágenes de SEM. Para más claridad en la gráfica se han usado escalas diferentes en ordenadas, de forma que el eje izquierdo corresponde a las membranas A002 y el derecho a la A01 y la A02.

6.2 Porometría de desplazamiento aire-líquido

En la Figura 22 se muestran sendos programas para las membranas A01 y A02 y sus correspondientes distribuciones medias de poro, tanto atendiendo al reparto de flujo como al correspondiente número de poros.

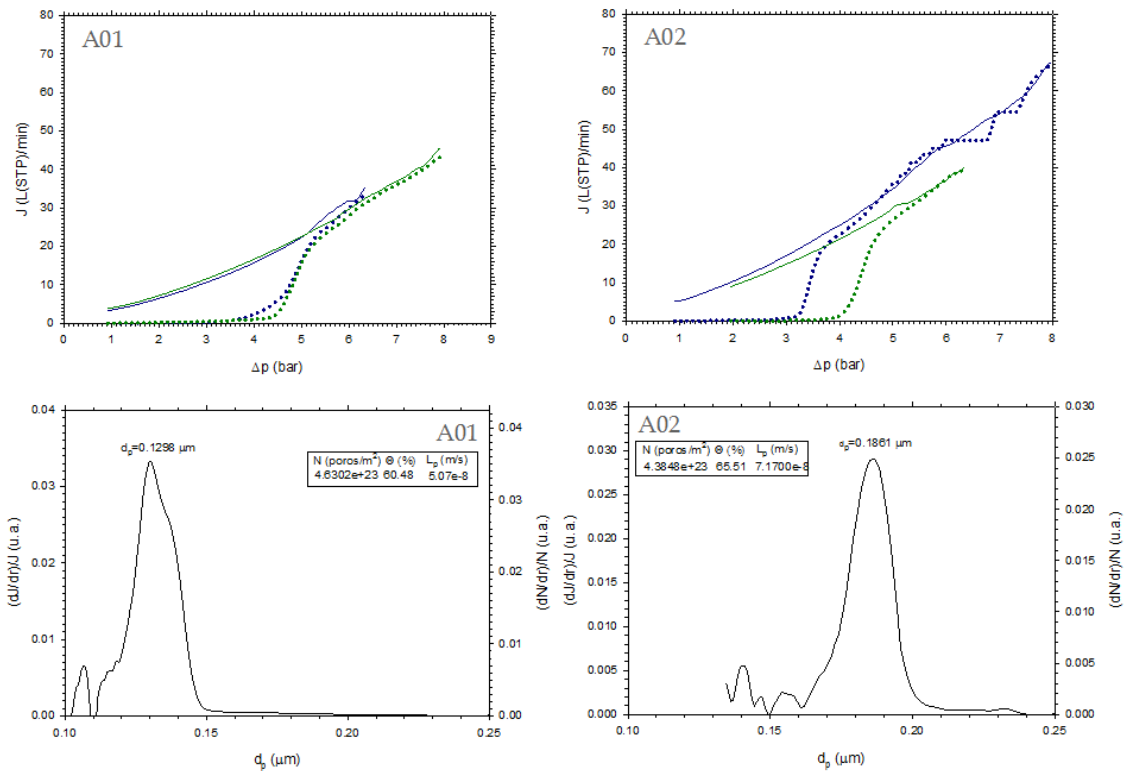


Figura 22. Porogramas y distribuciones de tamaños de poro obtenidos mediante la técnica de desplazamiento aire-líquido para las membranas A01 y la A02. Se muestran también las porosidades correspondientes.

Las porosidades que aparecen en la Figura (22) se han calculado suponiendo los espesores medidos usando el DUALSCOPE® MP0R.

6.3 Porometría de desplazamiento líquido-líquido

Los resultados para la membrana A002, la única que encaja en el rango de medida de la porometría de desplazamiento líquido-líquido se muestran en las Figuras 23 y 24.

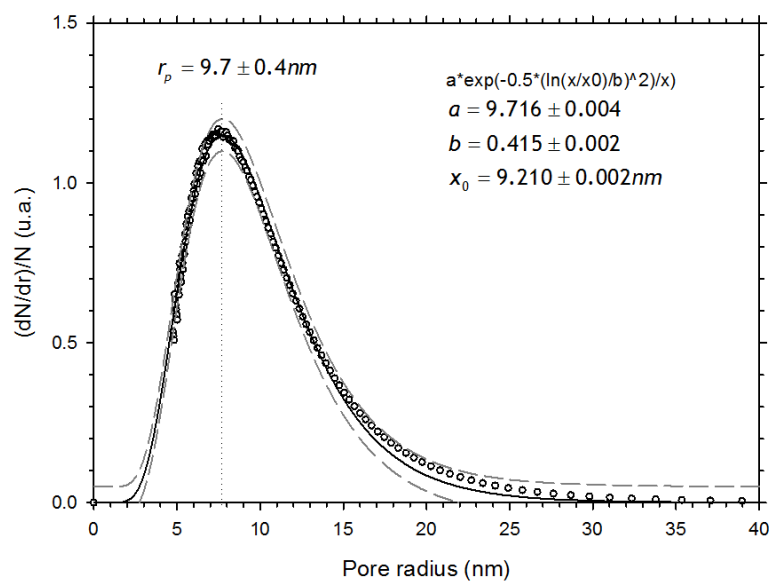


Figura 23. Distribución de tamaños de poro obtenidos mediante la técnica de desplazamiento líquido-líquido para la membrana A002 atendiendo al número de poros.

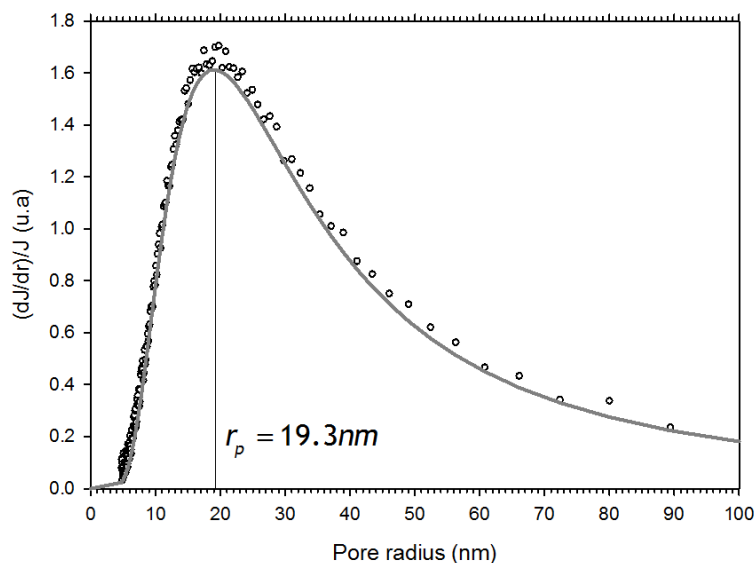


Figura 24. Distribución de tamaños de poro obtenidos mediante la técnica de desplazamiento líquido-líquido para la membrana A002 atendiendo al flujo.

Considerando que la porometría de desplazamiento líquido-líquido detecta las secciones más estrechas a lo largo de cada poro se concluye que el espesor de la capa activa es el que necesitamos. Si se suponen espesores para la capa activa del orden de 0.5 μm , de acuerdo con lo indicado por Thomas, la porosidad de esa capa resultaría ser del orden del 1%.

6.4 Comparación

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 (Figuras 20, 21 y 23), comparados con otros métodos en la Figura 25 (algunos utilizados previamente a este trabajo [Palacio *et al.*, 1999], y por eso no descritos aquí), vemos 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 $d_p = 10.9 \text{ nm}$, mientras que el más próximo a éste (obtenido por adsorción-desorción) sería bimodal ($d_{p1} = 11 \text{ nm}$ y $d_{p2} = 36 \text{ nm}$); por otra parte, la porosimetría de mercurio da un valor ligeramente mayor por la incertidumbre en el ángulo de contacto.

En cuanto a la porometría de desplazamiento líquido-líquido vemos que el tamaño de poro (activo o abierto al flujo) es $r_p = 9.7 \text{ nm}$, obtenido a partir de la distribución diferencial de número de poros, que es del orden de la mitad de los obtenido por los otros métodos. Esto podría ser debido al hecho de que aquellos se refieren a poros no necesariamente abiertos al flujo y a sus diámetros medios o en su apertura al exterior, mientras que la metodología de desplazamiento líquido-líquido detecta la sección más estrecha de los poros por cuanto hasta que esta no queda expedita no hay flujo. Sin embargo si consideramos la distribución de permeabilidades el poro más probable tendría un diámetro de $d_p = 19.3 \text{ nm}$ que está muy cerca del mayor tamaño detectado por adsorción desorción. Sin embargo esta similitud es engañosa ya que los poros de tamaño mayor dan contribuciones mayores a la permeabilidad.

Si nos fijamos en los picos correspondientes a la parte porosa, vemos la gran coincidencia entre las correspondientes a SEM y a AFM. 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 con las imágenes obtenidas por AFM que dan distribuciones mono-modales.

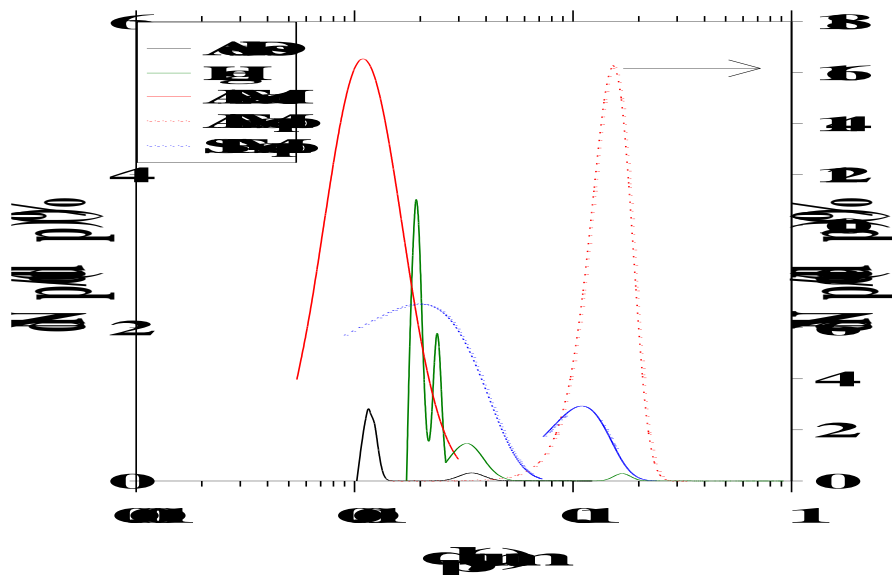


Figura 25. Gráfica comparativa de las distribuciones de tamaño de poro para la membrana A002 por los distintos métodos empleados.

Para la membrana A01 (la comparación con otros métodos se muestra en la Figura 26), 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. 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.

En cuanto a los valores determinados por porometría de desplazamiento aire-líquido, para esta membrana se obtiene un tamaño de poro más probable de $d_p=0.13 \mu\text{m}$. Como se ha indicado para la membrana A002, hay que considerar que las metodologías de desplazamiento (aire-líquido, en este caso) detectan sólo poros activos.

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 efecto 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.

En el caso de la membrana A02 (Figura 27) 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 en el que la membrana A02 se obtiene de forma similar a la A01, pero con una mayor disolución de la γ -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. En cuanto a los valores determinados por porometría de desplazamiento aire-líquido, para esta membrana se obtiene un tamaño de poro más probable de $d_p=0.19 \mu\text{m}$. Como se ha indicado ya, hay que considerar que las metodologías de desplazamiento (aire-líquido, en este caso) detectan la sección menor correspondiente a los poros abiertos al flujo.

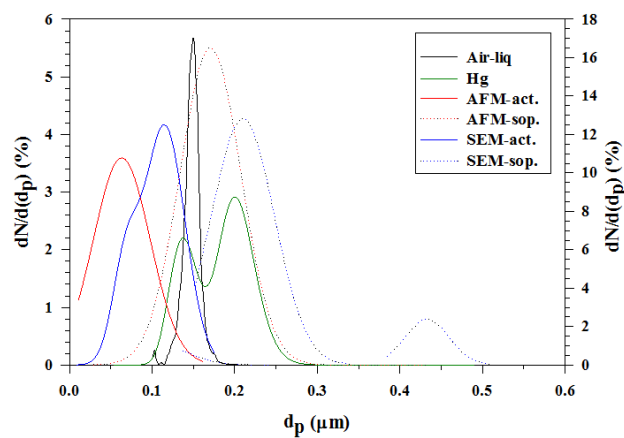


Figura 26. Gráfica comparativa de las distribuciones de tamaño de poro para la membrana A01 por los distintos métodos empleados. Para más claridad en la gráfica se han usado escalas diferentes en ordenadas, de forma que los resultados de FESEM-soporte y SEM corresponden a la escala derecha.

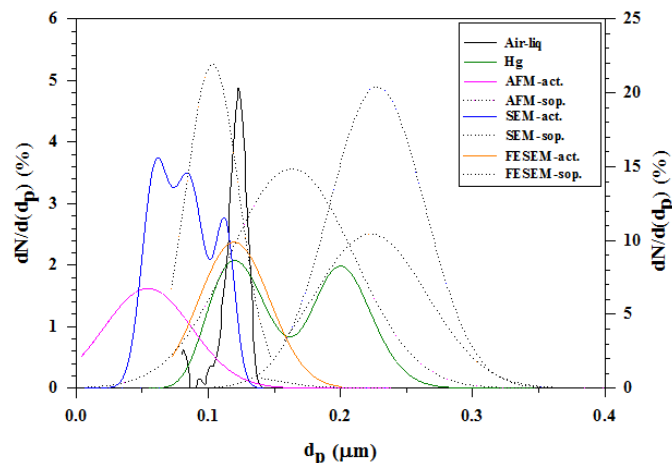


Figura 27. Gráfica comparativa de las distribuciones de tamaño de poro para la membrana A02 por los distintos métodos empleados. Para más claridad en la gráfica se han usado escalas diferentes en ordenadas, de forma que los resultados de AFM-soporte y SEM corresponden a la escala derecha.

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 la membranas A01, en la cual

tenemos más tipos diferentes de imágenes, encontramos (ver Tabla 7) que la densidad es mayor para las imágenes de AFM que para las de SEM.

| N_p (m ⁻²) | | AFM | SEM | FESEM |
|--------------------------|---------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| A002 | Activa | $17.40 \cdot 10^{13}$ | ----- | ----- |
| | Soporte | $3.36 \cdot 10^{13}$ | $2.97 \cdot 10^{13}$ | ----- |
| A01 | Activa | $7.78 \cdot 10^{13}$ | $5.08 \cdot 10^{13}$ | $5.15 \cdot 10^{13}$ |
| | Soporte | $1.09 \cdot 10^{13}$ | $0.93 \cdot 10^{12}$ | $1.38 \cdot 10^{13}$ |
| A02 | Activa | $4.10 \cdot 10^{13}$ | $3.52 \cdot 10^{13}$ | ----- |
| | Soporte | $1.24 \cdot 10^{13}$ | $1.01 \cdot 10^{12}$ | ----- |

Tabla 7. 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.

7. POROSIDADES

7.1 Métodos no elipsométricos

En este capítulo, se presentan los resultados de porosidades de estas membranas, las cuales han sido estudiadas por varios métodos: incluyendo densidades aparentes, picnometría de agua, desplazamiento gas-líquido y líquido-líquido, todos ellos métodos directos, y análisis de imagen como método indirecto. Resultados obtenidos anteriormente en el grupo SMAP [Palacio *et al.*, 1999] (Porometría de mercurio), se muestran también para su comparación. El análisis de imagen ha sido posible ya que la estructura de la membrana es bastante regular, pudiéndose ajustar al modelo de poros cilíndricos. En la Tabla 8 aparecen recogidos los resultados medios obtenidos para una cantidad de muestras suficientes.

| | A002 | A01 | A02 |
|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Nominal | 25-30 | 40 | 50 |
| Densidades aparentes | 46.69 | 62.73 | 61.22 |
| Mét. picnométrico | 33 ± 5 | 52 ± 4 | 51 ± 5 |
| Porometría de Hg | 20 ± 6 | 31 ± 3 | 31 ± 3 |
| Penetración de gases | 29.3 ± 0.5 | 60.48 ± 0.7 | 65.51 ± 0.5 |
| SEM-CIA | -(²)- | (A) 29.0 ± 1.9 | (A) 35.9 ± 1.7 |
| | (S) 15.7 ± 1.8 | (S) 30.5 ± 1.6 | (S) 43.0 ± 1.7 |

Tabla 8. 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 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 28, 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.

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 (ρ_m) no son conocidas. No obstante, el error debido a la

² Como ya se comentó en su momento, de la A002 activa no es posible obtener dicho análisis.

presencia de contaminantes o a la hidratación de las muestras, se intentó minimizar ya que para la determinación de la densidad, las muestras se sometieron a alto vacío ($\sim 10^{-6}$ torr) durante varias horas (~ 3 horas).

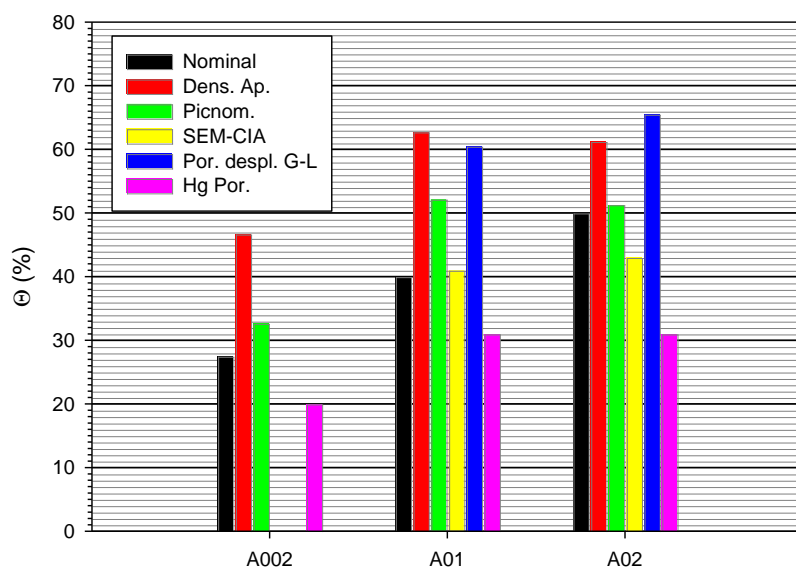


Figura 28. Gráfica comparativa de los resultados de porosidad por los distintos métodos para las membranas Anopore.

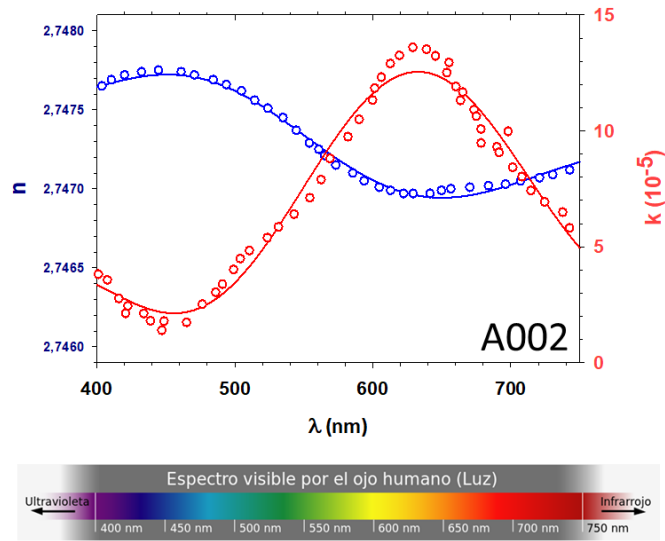
También se observa que la picnometría da valores más altos que la porosimetría de mercurio, probablemente debido a la alta hidratación de la γ -alúmina. Los valores obtenidos por picnometría son mayores que los de mercurio; posiblemente, debido a la dificultad de penetración del mercurio en poros pequeños.

Por otro lado, para las dos membranas en las que se ha podido hacer análisis de imágenes SEM, los resultados son similares a los nominales. No obstante, la porometría de desplazamiento gas-líquido da siempre 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.

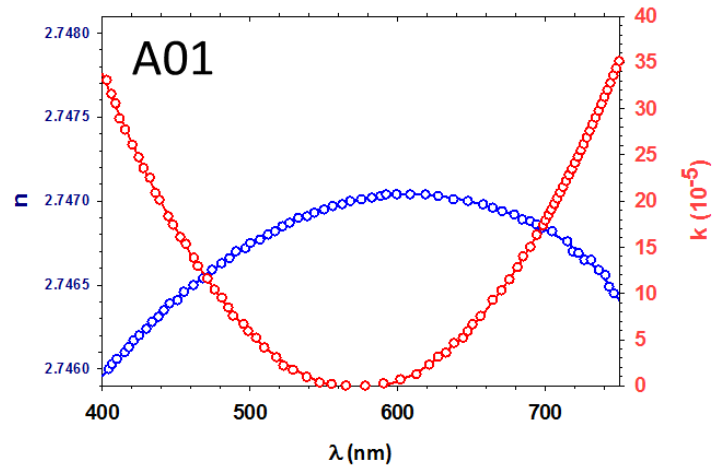
7.2 Métodos elipsométricos

En las figuras 29, 30 y 31 se observan los resultados de índice de refracción y coeficiente de dispersión para nuestras membranas. Se indican también las capas que se suponen como constituyentes de las membranas. Las F indican las magnitudes que se ajustan. Nótese que las capas de rugosidad de soporte (abajo) y capa activa (arriba) se modelizan siempre como constituidas por un 50% de aire y un 50 por ciento de vacío, mientras que su espesor (la rugosidad) se ajusta sólo para la membrana A002 (para la cual fue imposible medirla).



| | | | | | | | | | | |
|---|-----------------------------------|----------|------------------------------|---------------|---------|---------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 4 | <input type="checkbox"/> F | 200.0 | <input type="checkbox"/> % | Al2O3_pal.ref | 50.00 % | <input checked="" type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> void.dsp | 50.00 % | <input checked="" type="checkbox"/> X | <input checked="" type="checkbox"/> X |
| 3 | <input type="checkbox"/> F | 5000.0 | <input type="checkbox"/> F % | Al2O3_pal.ref | 95.00 % | <input checked="" type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> void.dsp | 5.00 % | <input checked="" type="checkbox"/> X | <input checked="" type="checkbox"/> X |
| 2 | <input type="checkbox"/> F | 640000.0 | <input type="checkbox"/> F % | Al2O3_pal.ref | 67.00 % | <input checked="" type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> void.dsp | 33.00 % | <input checked="" type="checkbox"/> X | <input checked="" type="checkbox"/> X |
| 1 | <input type="checkbox"/> F | 900.0 | <input type="checkbox"/> % | Al2O3_pal.ref | 50.00 % | <input checked="" type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> void.dsp | 50.00 % | <input checked="" type="checkbox"/> X | <input checked="" type="checkbox"/> X |
| S | <input type="checkbox"/> void.dsp | | | | | | | <input checked="" type="checkbox"/> X | | |

Figura 29. Índice de refracción y coeficiente de dispersión experimentales y ajustados, para la membrana A002. Se indican las capas asumidas para esta membrana.



| | | | | | | | | | | |
|---|-----------------------------------|----------|------------------------------|---------------|---------|---------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 3 | <input type="checkbox"/> F | 210.0 | <input type="checkbox"/> % | Al2O3_pal.ref | 50.00 % | <input checked="" type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> void.dsp | 50.00 % | <input checked="" type="checkbox"/> X | <input checked="" type="checkbox"/> X |
| 2 | <input type="checkbox"/> F | 640000.0 | <input type="checkbox"/> F % | Al2O3_pal.ref | 67.00 % | <input checked="" type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> void.dsp | 33.00 % | <input checked="" type="checkbox"/> X | <input checked="" type="checkbox"/> X |
| 1 | <input type="checkbox"/> F | 970.0 | <input type="checkbox"/> % | Al2O3_pal.ref | 50.00 % | <input checked="" type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> void.dsp | 50.00 % | <input checked="" type="checkbox"/> X | <input checked="" type="checkbox"/> X |
| S | <input type="checkbox"/> void.dsp | | | | | | | <input checked="" type="checkbox"/> X | | |

Figura 30. Índice de refracción y coeficiente de dispersión experimentales y ajustados para la membrana A01. Se indican las capas asumidas para esta membrana.

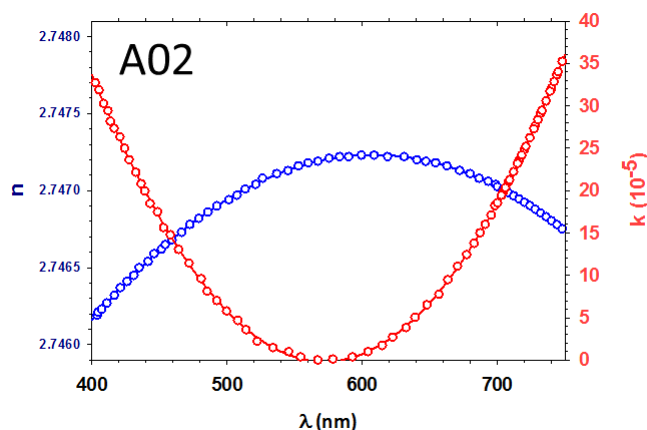


Figura 31. Índice de refracción y coeficiente de dispersión experimentales y ajustados para la membrana A02. Las capas asumidas para esta membrana, son las mismas que para la membrana A01.

En la Tabla 9, se muestran los parámetros ajustados por Elipsometría para las membranas A01 y A02. En la Tabla 10 se muestran los parámetros correspondientes a los ajustes para la membrana A002

| | A01 | A02 |
|---------------|------------------|------------------|
| Espesor (:m) | 64.56 ± 0.13 | 64.12 ± 0.18 |
| Porosidad (%) | 54.5 ± 0.2 | 56.56 ± 0.14 |

Tabla 9. Espesores y porosidades ajustados por Elipsometría para las membranas A01 y A02.

| | | A002 |
|------|-----------------------|--------------------------------|
| (nm) | Rugosidad capa activa | 1.6 ± 0.5 |
| | Esp. capa activa | 450 ± 80 |
| | Espesor | $(64.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$ |
| | Rugosidad soporte | 85.6 ± 5.1 |
| (%) | Porosidad capa activa | 1 ± 0.5 |
| | Porosidad membrana | 33.28 ± 0.08 |

Tabla 10. Parámetros ajustados por Elipsometría para la membrana A002.

Observamos, que los espesores calculados mediante Elipsometría se corresponden con los medidos, como ya se indicó, con DUALSCOPE® MP0R de Helmut-Fischer para las membranas completas (incluyendo capa activa). Recordemos que esos valores eran: $64.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$ para la A02, $55.3 \pm 0.2 \mu\text{m}$ para la A01 y $63.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$ para la membrana A002. Lo cual correspondería a un espesor de la capa activa de la membrana A002 de $1 \pm 0.5 \mu\text{m}$ si la membrana A002 se fabricara, en realidad, a partir de una A02.

Las rugosidades están de acuerdo, dentro de los márgenes de error con las medias mediante imágenes de AFM, que se indicaron en la Tabla 5. En cuanto a las porosidades, están bastante cercanas a las correspondientes al método picnométrico. La porosidad para la capa activa está de acuerdo con la obtenida por el método de desplazamiento líquido-líquido.

8. CONCLUSIONES

Se han caracterizado estructuralmente una familia de membranas de deposición anódica de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cubriendo un rango de tamaños de poro desde los típicos de microfiltración (A01 y A02) a los de ultrafiltración (A002).

Se han analizado:

- Distribución de tamaños de poro y
- Porosidades

Se han utilizado diversas técnicas:

- Microscopía de Fuerza atómica y análisis computerizado de imágenes.
- Porosimetría picnométrica
- Porometría de desplazamiento aire-líquido
- Porometría de desplazamiento líquido-líquido y
- Elipsometría

Se han comparado estos resultados con otros métodos realizados previamente en el grupo de Superficies y Materiales Porosos de la UVA (SMAP), incluyendo:

- Microscopía SEM y FESEM
- Porosimetría de Adsorción-desorción
- Porosimetría de intrusión de mercurio

Se ha demostrado que las técnicas estudiadas son complementarias. En particular refiriéndonos a la Elipsometría:

- Los espesores obtenidos mediante Elipsometría se corresponden con los medidos, como ya se indicó, con DUALSCOPE® MP0R.
- El espesor de la capa activa de la membrana A002 es de aproximadamente 0.5 μm de acuerdo con lo indicado por Thomas
- Las rugosidades están de acuerdo, dentro de los márgenes de error con las medias mediante imágenes de AFM.
- En cuanto a las porosidades, están bastante cercanas a las correspondientes al método picnométrico y a los de las porometría de desplazamiento.
- Las porosidades son muy próximas algo interiores a las
- La porosidad para la capa activa de la A002 está de acuerdo con la obtenida por el método de desplazamiento líquido-líquido.

9. REFERENCIAS

Abaticchio, P., Bottino, A., Roda, G.C., Capannelli, G., Munari, S., *Characterization of ultrafiltration polymeric membranes, Desalination, 78(1990)235–255.*

Antón, E., Calvo, J.I., Álvarez, J.R., Hernández, A., Luque, S., *Fitting approach to liquid-liquid displacement porosimetry based on the log-normal pore size distribution, J. Membr. Sci., 470(2014)219–228.*

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.*

Aw, M.S., Kurian, M., Losic, D., *Non-eroding drug-releasing implants with ordered nanoporous and nanotubular structures: concepts for controlling drug release. Biomater. Sci. 2 (2014)10–34.*

Beanland, R., Goodhew, P. J., Humphreys, J., *Electron Microscopy and Analysis. Taylor and Francis, London, UK, (2001).*

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.*

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.*

- 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.
- Calvo, J.I., Bottino, A., Prádanos, P., Palacio, L., Hernández, A., Porosity, in: E.M. V. Hoek, V.V. Tarabara (Eds.), *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, USA, (2014).
- Carpintero-Tepole, V., Brito-de la Fuente, E., Torrestiana-Sánchez, B., Microfiltration of oil in water (O/W) emulsions: Effect of membrane microstructure and surface properties, *Chemical engineering research and design* 126 (2017) 286–296.
- Chen, J., Wu, X., Huang, Y.W., Zhao, Y., Detection of *E. coli* using SERS active filters with silver nanorod array, *Sensors and Actuators B* 191 (2014) 485–490.
- Dalvie, S.K., Baltus, R.E., Transport studies with porous alumina membranes *J. Memb. Sci.*, 71 (1992) 247.
- Díaz-Parralejo, A., Caruso, R. Ortiz, A.L., Guiberteau, F., Densification and porosity evaluation of ZrO₂–3 mol % Y₂O₃ sol–gel thin films, *Thin Solid Films* 458 (2004) 92–97.
- Escosura-Muñiz, A. de la, Merkoçi, A., Label-free voltammetric immunosensor using a nanoporous membrane based platform, *Electrochem. Comm.* 12 (2010) 859–863.
- Escosura-Muñiz, A. de la, Merkoçi, A., A nanochannel/nanoparticle-based filtering and sensing platform for direct detection of a cancer biomarker in blood, *Small*, 7 (2011) 675–682.
- Fujiwara, H., *Spectroscopic ellipsometry. Principles and applications*, Maruzen Co. Ltd, Tokyo, Japan, 2003.
- Furneaux, R.C., Rigby, W.R., Davidson, A.P., The formation of controlled porosity membranes from anodically oxidized aluminum, *Nature*, 337 (1989) 147.
- Gehrmann, S., Bunjes, H., Influence of membrane material on the production of colloidal emulsions by premix membrane emulsification, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 126 (2018) 140–148.
- Gloukhovski, R., Freger, V., Tsur, Y., A Novel Composite Nafion/Anodized Aluminium Oxide Proton Exchange Membrane, *Fuel Cells* 16-4 (2016) 434–443.
- Grabar, P., Nikitine, S., Sur le diamètre des pores des membranes en collodion utilisées en ultrafiltration, *J. Chem. Phys.* 33 (1936) 722–741.
- Hansma, P.K., Tersoff, J., Scanning tunneling microscopy, *J. Appl. Phys.*, 61 (1987) R1.
- Haugstad, G., *Atomic Force Microscopy: Understanding the Basic Modes and Advanced Applications*. Wiley & sons, Hoboken, NJ, USA, (2012).
- 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.
- 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. Membr. Sci.*, 112 (1996) 1-12.
- 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. Membr. Sci.*, 137 (1997) 89.
- Kim, K.J., Fane, A.G., Fell, C.J.D., Joy, D.C., Fouling mechanisms of membranes during protein ultrafiltration, *J. Membr. Sci.*, 68 (1992) 79.
- Horiba Jobin Yvon, DeltaPsi2 Software. Reference Manual. France. Part Number: 31 087 091, (2006).
- 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. Membr. Sci.*, 54 (1990) 89.
- Kumeria, T., Santos, A., Losic, D., Nanoporous anodic alumina platforms: engineered Surface chemistry and structure for optical sensing applications, *Sensors* 14(2014)11878–11918
- Lee, W., Park, S.J., Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional

nanostructures. *Chem. Rev.*, 114 (2014) 7487.

Losic, D., Santos, A., Eds., *Nanoporous Alumina Fabrication, Structure, Properties and Applications*, Springer Series in Materials Science 219, Springer, Heidelberg, Alemania, 2015.

Losurdo, M., Hingerl, K., (Eds), *Ellipsometry at the Nanoscale*, Springer Verlag, Berlin, Germany, 2013.

Li, D., Frey, M. W., Joo, Y.L., *Characterization of nanofibrous membranes with capillary flow porometry*, *J.Membr.Sci.*286(2006)104–114.

Manickam, S.S., McCutcheon, J.R., *Characterization of polymeric nonwovens using porosimetry, porometry and X-ray computed tomography*, *J.Membr.Sci.* 407–408 (2012)108–115

Munari, S., Bottino, A., Roda, G.C., Capannelli, G., *Preparation of ultrafiltration membranes. State of the art*, *Desalination*77(1990)85–100.

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*, 348(1-2) (1999) 22-29.

Palod, P.A., Singh, V., *Improvement in glucose biosensing response of electrochemically grown polypyrrole nanotubes by incorporating crosslinked glucose oxidase*, *Materials Science and Engineering C* 55 (2015) 420–430.

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.

Santos, A., Aw, M.S., Bariana, M., Kumeria, T., Wang, Y., Losic, D., *Drug-releasing implants: current progress, challenges and perspectives*. *J Mater Chem B*, 2 (2014) 6157–6182.

Taylor, D.J., Fleig, P. F., Hietala, S. L., *Technique for characterization of thin film porosity*, *Thin Solid Films* 332 (1998) 257-261.

Tena, A., de la Viuda, M., Palacio, L., Prádanos, P., Marcos-Fernández, A., Lozano, A.E., Hernández, A., *Prediction of Gas Permeability of Block-Segregated Polymeric Membranes by an Effective Medium Mode*, *J. Membr. Sci.*, 453 (2014) 27-35.

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.

Tompkins, H., Irene, E.A., *Handbook of Ellipsometry*, William Andrew, Inc. & Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2005.

Venkataraman, K., Choate, W.T., Torre, E.R., Husung, R.D., Batchu, H. R., *Characterization studies of ceramic membranes. A novel technique using a Coulter Porometer*, *J. Membr. Sci.*, 39 (1988) 259.

Wenman, R.A., Miller, B.V., *A novel automatic instrument for por size distribution*, en P.J. Lloyd (Ed.) *Particle size Analysis*, Wiley, New York, 1987.

Yoldas, B.E., *Investigations of porous oxides as an antireflective coating for glass surfaces*. *Applied Optics* 19. Pages 1425-1429, (1980).

