



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

ANÁLISIS DE IMÁGENES DE AFM DE MEMBRANAS MIXTAS PARA SEPARACIÓN DE GASES

Autor: David López Diego

Tutor/es: Laura Palacio Martínez y Pedro Prádanos del Pico



Universidad de Valladolid

Departamento de Física Aplicada

Valladolid, a fecha de firma electrónica

D. Pedro Prádanos del Pico y D^a. Laura Palacio Martínez, profesores del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Valladolid,

CERTIFICAN

Que la presente memoria, titulada "**Análisis de imágenes de AFM de membranas mixtas para separación de gases**", ha sido realizada bajo su dirección por **D. David López Diego**, 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 fecha de firma electrónica.

Fdo. Pedro Prádanos del Pico

Fdo. Laura Palacio Martínez

Departamento de Física Aplicada – Facultad Ciencias – Universidad de Valladolid
C/ Paseo de Belén, 7, 47011 Valladolid – Tfno.: 983 423739 – 983 423943 e-mail: pradanos@termo.uva.es – laura.palacio@uva.es

Código Seguro De Verificación:	0hc9+83GBvr7CoKeC50AWg==	Estado	Fecha y hora	
Firmado Por	Pedro Lourdes Pradanos Del Pico	Firmado	11/09/2020 10:55:36	
	Laura Palacio Martinez - Dir.dpto.fisica Aplicada	Firmado	11/09/2020 09:37:33	
Observaciones		Página	1/1	
Url De Verificación	https://sede.uva.es/Validacion_Documentos?code=0hc9+83GBvr7CoKeC50AWg==			

ÍNDICE

1. RESUMEN / ABSTRACT	2
2. INTRODUCCIÓN	3
2.1 Membranas	3
2.1.1 Clasificación	4
2.1.2 Procesos de membrana	7
2.2 Membrana estudiada	8
3. CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS POR MICROSCOPIA	12
3.1 Microscopía electrónica	13
3.1.1 Microscopía electrónica de Barrido (SEM)	13
3.1.2 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)	14
3.2 Microscopía de sonda de Barrido (SPM)	15
3.2.1 Microscopía de Efecto Túnel (STM)	15
3.2.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	16
4. EQUIPOS UTILIZADOS	24
4.1 Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental	24
4.2 Microscopio de Fuerza Atómica	24
4.3 Generador de plasma	28
5. RESULTADOS	30
5.1 Microscopía Electrónica de Barrido Ambiental	30
5.2 Microscopía de Fuerza Atómica	33
6. CONCLUSIONES	54
7. BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS	57

1 RESUMEN / ABSTRACT

En este trabajo se han estudiado los cambios estructurales sufridos por membranas densas de matriz mixta para separación de gases, a las que se someten a diferentes tratamientos con plasma de Argón y de aire. Estas membranas están formadas por una matriz polimérica (6F6F-6FpDA) a las que se añaden nanopartículas inorgánicas de óxido de aluminio (γ -Al₂O₃). Uno de los tratamientos consiste en tratar las membranas con plasma de Argón durante un tiempo de 30 minutos. En el segundo tratamiento se somete a la muestra durante 30 minutos a plasma de Argón; pasados esos 30 minutos se abre la cámara a la atmósfera, reaccionando el aire con la superficie de la muestra de polímero y, continuación, se somete de nuevo a un tratamiento de plasma de Argón, esta vez durante 60 minutos. Finalmente se realiza un tratamiento durante el cual las membranas son tratadas durante un tiempo de 60 minutos con plasma de aire a baja presión.

Usando las técnicas de microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM), se han analizado los cambios producidos en la rugosidad de la superficie de las membranas y se ha visualizado la distribución superficial de las nanopartículas presentes en el polímero. Los tratamientos aplicados a membranas permiten modificar propiedades como la adhesión, la hidrofiliidad o humectabilidad y en consecuencia, la selectividad de diversas mezclas de gases debido a su diferente afinidad a la superficie.

In this work, we have studied the structural changes underground by dense mixed matrix membranes as a consequence of Argon and air plasma treatments. These membranes are formed by a polymeric matrix (6F6F-6FpDA) to which inorganic aluminum oxide (γ -Al₂O₃) nanoparticles are added. One of the treatments consists of treating the membranes with Argon plasma during 30 minutes. In the second treatment, the membrane is subjected to Argon plasma for 30 minutes; after 30 minutes, the chamber is opened to the atmosphere, the air reacting with the surface of the polymer sample, and then it is again subjected to an Argon plasma treatment, now during 60 minutes. Finally, in the third treatment, the membranes are treated for 60 minutes with low pressure air plasma.

To perform the study, an environmental scanning electron microscope (ESEM) and atomic force microscope (AFM) has been used, we have analyzed the changes produced in the surface roughness of the membranes and surface distribution of the nanoparticles in the polymer has been visualized. The treatments applied to the membranes allow modifying properties such as adhesion, hydrophilicity or wettability and consequently the selectivity of various gas mixtures as a result of their different affinity to the surface.

2 INTRODUCCIÓN

2.1 MEMBRANAS

Durante nuestro día a día usamos constantemente membranas y generalmente no somos conscientes de ello. Nuestro cuerpo está formado por membranas, desde el recubrimiento de nuestros órganos hasta la piel y las mucosas. A nivel tecnológico e industrial las membranas están en un desarrollo constante ya desde los primeros seres humanos. El hombre aprendió a purificar el agua con tierra o arena para posteriormente comenzar a usar pieles o partes del cuerpo de animales, como la vejiga de cerdo, o incluso ciertos vegetales o resinas (1).

A lo largo del tiempo, las membranas han ido evolucionando según avanzaba el desarrollo tecnológico y el descubrimiento de nuevos materiales con propiedades específicas. Hoy en día es de gran importancia la reducción de los problemas medioambientales y la mejora de la eficiencia energética. El desarrollo de los procesos separadores permite por un lado un mejor aprovechamiento de los recursos y por lo tanto disminución de los costes y, por otra parte, tiene un papel importante en la reducción de los residuos. El desarrollo tecnológico de las membranas se prevé como una de las técnicas con mejores perspectivas en aplicaciones medioambientales. Las aplicaciones de las membranas en la actualidad son muy amplias y variadas. Por ejemplo, los procesos que tienen como fuerza impulsora la presión, microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI), pueden ser usados para concentrar un agente contaminante o para producir agua purificada (1-3).

También encontramos aplicaciones importantes en la industria alimentaria. Procesos como la pervaporación (PV) son usados para extraer selectivamente determinados componentes. Estos componentes pueden ser a su vez contaminantes, y por lo tanto, se desean eliminar. Y no podemos olvidar las aplicaciones en medicina, donde son utilizadas, por ejemplo, para la recreación de órganos. Para cada aplicación y proceso se precisa de membranas específicas. No podemos olvidarnos del reto que, en la actualidad, representan las membranas de separación gases. En estos últimos años ha pasado a ser una de las tecnologías más esperanzadoras a la hora de combatir el cambio climático. Desde el enriquecimiento del gas natural, a la captura de CO₂ en los procesos de postcombustión. Sin olvidarnos de la purificación y recuperación de H₂ (un combustible que no produce CO₂) en diversas corrientes gaseosas

Aunque generalmente encontramos membranas formadas principalmente por el mismo material, estas pueden ser modificadas de formas distintas: técnicas de composición e integración de modificadores, tratamientos con plasma y resinas, procesos de combinación, etc. (2-6).

A pesar de todo el desarrollo tecnológico y la importancia que tienen hoy en día las membranas no existe una definición exacta y sin ambigüedades de esta palabra. En

base a lo visto anteriormente se puede definir membrana como una barrera o película permeoselectiva entre dos medios, es decir, es una barrera que separa o conecta dos regiones diferentes y que controla el intercambio de energía y materia entre las dos regiones (2-4).

2.1.1 CLASIFICACIÓN

Generalmente es necesario separar unas especies de otras con el objetivo de purificarlas, analizarlas o seleccionarlas para una determinada reacción química. La anterior definición permite hacer una amplia clasificación de las membranas según el criterio que se decida priorizar. Estas clasificaciones se fundamentan en diferentes técnicas y sistemas de fragmentación en función de la finalidad del estudio. Basándonos en esto, podemos clasificar las membranas atendiendo a varios criterios: su propia naturaleza, su estructura o el transporte (Tabla 1).

NATURALEZA	Biológicas		
	Sintéticas	Inorgánicas	Metálicas De vidrio Cerámicas
		Orgánicas	Porosas Densas
	Mixtas		
ESTRUCTURA	Estructura	Porosidad	Densas Porosas (homo y heteroporosas)
	Microscopía	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 (2).

En base a su origen, las membranas se pueden clasificar en biológicas y sintéticas.

a) BIOLÓGICAS

Se denominan membranas biológicas a aquellas membranas que forman parte de los seres vivos, ya sea a nivel celular o a nivel pluricelular, formando el recubrimiento de los órganos y permitiendo el intercambio con el exterior. Exceptuando las membranas celulares, las membranas biológicas son láminas finas de tejido que cubren los órganos del cuerpo de los seres vivos. El comportamiento y las funciones son muy variadas, como consecuencia de la diversidad de órganos y niveles en los que están presentes (7).

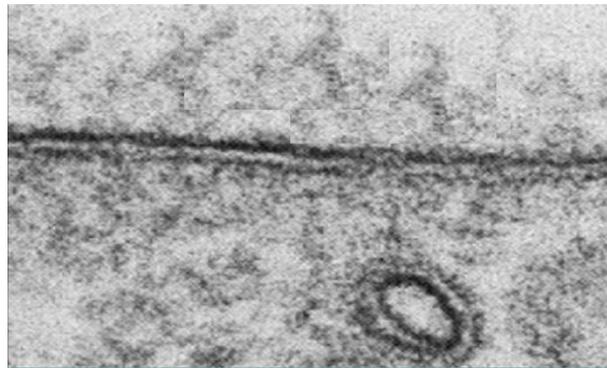


Fig. 1. Membrana biológica (8).

b) SINTÉTICAS

Existen una gran variedad de membranas sintéticas que, en muchos casos, se modifican con el objetivo de mejorar su comportamiento para una determinada operación. Las membranas sintéticas se pueden clasificar en varias categorías según su composición, función, estructura y forma. Si realizamos una clasificación según su composición, encontramos tres grupos: inorgánicas, orgánicas y mixtas. Estas últimas serán las usadas para el desarrollo de este trabajo.

- **Inorgánicas**

Son especialmente estables térmica y químicamente, son resistentes a variaciones de presión y son inertes frente a la degradación microbiológica (9, 10). Existen tres tipos distintos de membranas inorgánicas: membranas metálicas, membranas vítreas y membranas cerámicas.

Las membranas metálicas se obtienen principalmente por sinterizado de polvos metálicos de níquel, hierro, cobre, aluminio, etc. Su principal aplicación es la purificación o la separación de gases con alta capacidad de difusión (hidrógeno). Si se quieren membranas de ultrafiltración (ver apartado 2.1.2.a) se recubren las paredes de los poros con óxido de aluminio (11).

Por su parte, las membranas cerámicas se caracterizan por tener una elevada resistencia a los disolventes, por lo que son especialmente interesantes para procesos de separación de fluidos no acuosos en condiciones extremas. Son muy estables mecánica y térmicamente (4, 12). Por lo que se refiere a su preparación, suelen confeccionarse membranas microporosas por combinación de un metal con un no metal, como óxidos de aluminio, titanio o silicio, seguida de una sinterización a alta temperatura. El proceso de sinterización consiste en aglutinar un material granulado o en forma de polvo por efecto de la presión y la temperatura. Algunos de los inconvenientes más importantes de este tipo de membranas son su fragilidad y su baja relación superficie/volumen. Debido al elevado aporte energético implicado en su preparación, el coste de estas membranas es relativamente alto.

Por último, 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, sodio, etc.) varían sus propiedades (9). Las membranas de vidrio se pueden obtener por varios métodos, entre ellos mediante prensado, donde las partículas de vidrio se sintetizan por efecto de la presión mecánica. La ventaja de las membranas de vidrio es que pueden formar fácilmente capilares (fibras huecas), pudiéndose modificar como se hace con las fibras huecas porosas (4).

- **Orgánicas o poliméricas**

La mayor parte de las membranas comercializadas hoy en día están hechas de polímeros, a excepción de aquellas procedentes de derivados de la celulosa. Esto es debido principalmente a la versatilidad que tienen los polímeros y que una gran mayoría de ellos no tienen un alto coste. Los polímeros son sustancias que se producen por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas (13). La gran variedad de polímeros existentes permite escoger los más apropiados para diseñar una membrana con características específicas. Encontramos numerosas ventajas: se puede ejercer cierto control sobre las configuraciones moleculares de los polímeros, lo que influye en la permeabilidad de las membranas; los polímeros pueden formar diferentes formas físicas, tienen una fuerza mecánica elevada para evitar la ruptura de la membrana, adquieren una elevada porosidad para garantizar un flujo suficiente, resisten las altas temperaturas, alta cristalinidad, etc. (13-17).

Además, si atendemos a su estructura, existen dos tipos de membranas: porosas y densas.

- En el caso de las membranas porosas, son los parámetros característicos definidos por la estructura los que determinan principalmente el tipo de transporte que pueden ejercer y los que decidirán su grado de selectividad. Algunos de estos parámetros son la medida de los poros, su distribución y su estructura interna.

- En las membranas densas, la naturaleza del polímero será el aspecto fundamental que determina el transporte ya que las propiedades de solubilidad y difusividad

dependen del material de la membrana, de la naturaleza de los fluidos en contacto y de las interacciones que pueden darse (4).

- **Membranas mixtas**

Las membranas mixtas son aquellas fabricadas con materiales inorgánicos y orgánicos. Entre las más usadas hoy en día están las membranas de matriz mixta, donde el polímero forma la matriz y en él se incrustan materiales inorgánicos. Este material inorgánico se usa básicamente por sus características de resistencia térmica, mecánica y química.

2.1.2 PROCESOS DE MEMBRANA

Existe una gran variedad de procesos de membrana. En este apartado realizamos la clasificación atendiendo a la fuerza impulsora. Podemos decir que los procesos de separación de interés son aquellos que presentan un flujo significativo de alguna sustancia presente en la alimentación (1, 4, 18).

a) GRADIENTE DE PRESIÓN HIDROSTÁTICA

Una diferencia de presión hidrostática entre dos fases separadas por una membrana produce un flujo de volumen y una separación de especies químicas cuando la membrana se muestra más permeable a unos componentes que a otros.

Los procesos principales son la microfiltración, la ultrafiltración, la nanofiltración y la ósmosis inversa (2, 3). Los tres primeros procesos, principalmente, se diferencian en el tamaño de las partículas a separar. En estos procesos una mezcla de componentes químicos se sitúan en contacto con la superficie de una membrana y bajo la fuerza impulsora de un gradiente de presión, los elementos de menor tamaño atraviesan la membrana, mientras que otros son retenidos (19, 20).

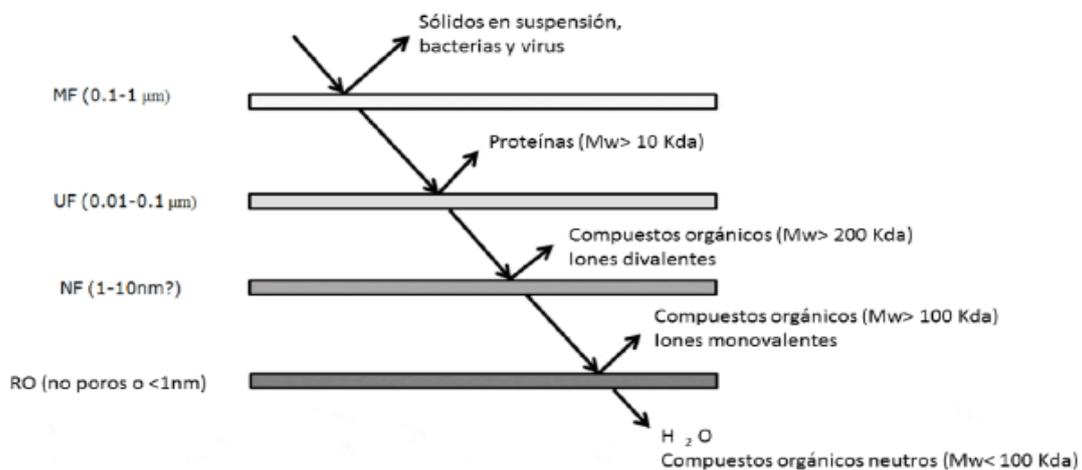


Fig. 2. Procesos controlados por un gradiente de presión (1).

Se habla de microfiltración cuando las membranas usadas son simétricas con tamaños de poro de 0,1-10 μm , y las diferencias de presión son de 0,1 a 2 bares. Se trata de ultrafiltración si separan moléculas o partículas pequeñas, inferior a 0,3 μm de diámetro, empleándose presiones de 2 a 10 bares. Este tipo de membrana es asimétrico. En el caso de la nanofiltración, el tamaño es del orden del nanómetro, siendo necesarias presiones entre 3 y 14 bares. Cuando las partículas a separar son de bajo peso molecular, entre 2000 y 3000 g/mol, el mecanismo es la ósmosis inversa. Las disoluciones tienen altas presiones, por lo que es necesario aplicar presiones capaces de superar estas presiones, entre 20 y 100 bares (20, 21).

Existen otros procesos por gradiente de presión que no son tan ampliamente utilizados. Un ejemplo es la piezodiálisis, la cual consiste en enriquecer una disolución salina acuosa haciéndola pasar bajo presión a través de una membrana cambiadora de iones del tipo mosaico (absorbe iones selectivamente). Se hace uso de la presión y de una membrana selectiva. Las regiones de la membrana mosaico, alternativamente aniónicas y catiónicas, deben tener dimensiones del orden de algunas micras (1).

b) DIFERENCIA DE CONCENTRACIÓN

Estos procesos se generan a través de una membrana que separa dos disoluciones con diferente concentración, produciéndose procesos de difusión de las especies a través de ella. Esta difusión se produce en sentido contrario al gradiente. La ósmosis es un caso de esta diferencia de concentración que tiene lugar entre especies electrolíticas. La transferencia del electrolito va desde la solución más concentrada a la más diluida y la del disolvente de la solución más diluida a la más concentrada (1).

c) DIFERENCIA DE POTENCIAL ELÉCTRICO

Si se aplica un campo eléctrico a un sistema separado por una membrana puede generarse una corriente a través de ésta debido al movimiento de los iones, incrementándose si la membrana es conductora (4).

Se pueden destacar los siguientes procesos:

- Electrodiálisis: movimiento de iones a través de la membrana.
- Electroósmosis: además de la transferencia de iones hay un transporte de disolvente.

2.2 MEMBRANAS ESTUDIADAS

Estas membranas, diseñadas para la separación de gases, han sido desarrolladas y modificadas por el grupo de investigación SMAP (Superficies y materiales porosos), UA-

CSIC-UVa. Las membranas empleadas están formadas de polímero 6F6F-6FpDA (poliimida aromática) al que se añade un 20 % de nanopartículas inorgánicas de óxido de aluminio (γ - Al_2O_3) (22).

Se trata, por tanto, de una membrana de matriz mixta donde el polímero que constituye la matriz polimérica es el 6FDA-6FpDA, formado por 4,4'-(hexafluoroisopropilideno) anhídrido diftálico (6FDA) y 4,4'-(hexafluoroisopropilideno) dianilina (6FpDA). Esta poliimida es sintetizada mediante el método de sililación de la diamina 6FpDA y el dianhídrido 6FDA (22). La viscosidad intrínseca del polímero es 0,62 dL / g. En la figura 3 podemos ver la estructura química.

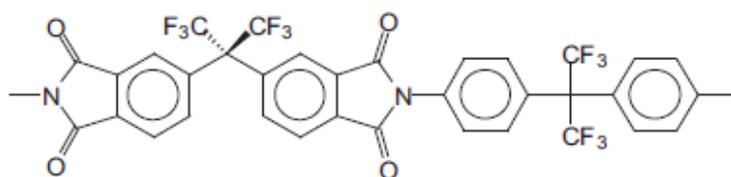


Fig. 3. Estructura química 6FDA-6FpDA (22).

Es una poliimida fluorada con buenas propiedades mecánicas, térmicas y de transporte para la separación de gases. Las nanopartículas de alúmina utilizadas (γ - Al_2O_3) son no porosas con diámetros promedio de 45 a 50 nm según las especificaciones del fabricante (Sigma, CAS 1344-28-1).

Las membranas se fabricaron usando tetrahidrofurano (THF) como disolvente, estabilizado con 250 ppm de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT). Se mezcló una solución al 15% w / v del polímero en THF, con el mismo volumen de una suspensión al 7,5% w / v de las nanopartículas en THF, obteniendo membranas de matriz mixta con un 20% w/w de nanopartículas. La solución de polímero se filtró con una membrana de 1 mm (Titan, PTFE). Las láminas de membrana se obtienen mediante la deposición y extensión en una placa de vidrio nivelada mantenida a 25 ° C. Posteriormente se mantienen a 60 ° C durante 12 h y luego a 80 ° C durante 1 h para eliminar completamente el disolvente. Las películas así obtenidas se separaron del vidrio por inmersión en agua destilada y se introducen en un horno de vacío a 180 ° C, durante un periodo de 24 h (22).

Al realizar modificaciones en las membranas se obtiene una mejora de las propiedades y características que optimizan sus funciones. La incorporación de nanopartículas de alúmina en la matriz polimérica 6FDA-6FpDA permite mejorar la permeabilidad frente a la selectividad, con lo que se potencian propiedades favorables a la separación de gases (22, 23, 24). El principal objetivo de desarrollo de este tipo de membranas es el de separación de gases como: N_2/CH_4 , CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 o O_2/N_2 .

Hoy en día, las separaciones de gases comentadas de CO_2/CH_4 y N_2/CH_4 son de gran importancia para actividades como la extracción del gas natural. La separación de

gases de CO_2/CH_4 también tiene un papel muy importante en el transporte de gas natural a través de tuberías donde los gases ácidos pueden ser muy problemáticos. Otras aplicaciones de las separaciones de gases las encontramos en procesos de refinería, procesamiento petroquímico, etc. También interviene en ámbitos tan importantes en la actualidad como es el del calentamiento global, teniendo como objetivo eliminar el CO_2 de las emisiones, lo cual requiere varios procesos de separación de gases.

Las membranas de este tipo, también se pueden usar para recuperar metano a partir de biogás de zonas como los vertederos. Por otro lado, tienen gran desarrollo industrial y médico para la separación de O_2/N_2 para obtener aire enriquecido con nitrógeno y/o aire enriquecido con oxígeno, para, por ejemplo, mejorar la eficacia en la quema de carbón en centrales térmicas (22).

Estas membranas de matriz mixta, que ya han demostrado su efectividad en la separación de diversas parejas de gases mencionados anteriormente (22), se someterán a diferentes tratamientos con plasma de gas Argón y aire generado por radiofrecuencia. Finalmente, los resultados de esta modificación superficial se analizarán con microscopía de fuerza atómica (AFM).

Tratamiento con plasma

Mediante el tratamiento con plasma se obtiene una modificación de la estructura molecular de la superficie, permaneciendo invariante el seno de la membrana (5, 25, 26). Con esto se consigue una superficie más hidrofílica, la cual será más afín a gases polares como el CO_2 , frente a los no polares, como el CH_4 . Además, este estudio, nos permite analizar con más detalle la distribución de las nanopartículas de alúmina en el seno de la matriz polimérica. La efectividad de la separación de las membranas de matriz mixta está íntimamente relacionada con la interfase nanopartícula-polímero. Por tanto, el estudio de si las nanopartículas están inmersas en la matriz como agregados o como nanopartículas aisladas es esencial para dilucidar el mecanismo de permeación del gas a través de la matriz.

Un gas puede ionizarse a través de una descarga eléctrica a altas frecuencias, y cualquier gas puede ser excitado al estado plasma (mezcla de iones, electrones, especies excitadas y radicales libres). Generalmente, gases como argón, nitrógeno u oxígeno se han utilizado para generar plasma para la modificación de membranas con diferentes objetivos como, por ejemplo, incrementar su hidrofilia.

A diferencia del oxígeno y el hidrógeno, el argón no es reactivo. Aunque es químicamente inerte, los iones pesados que se crean en la generación de plasma de argón son capaces de bombardear superficies y eliminar impurezas del material. El plasma de argón no reacciona con la superficie, pero deja una zona de radicales altamente reactivos que, debido a su elevada conductividad, incrementan la capacidad de adhesión de las superficies (6, 16, 26).

El tratamiento con plasma puede ser agresivo con la membrana polimérica, provocando daños en esta. Esto dependerá también del tipo de gas empleado o del tiempo y potencia del tratamiento.

Se obtienen, por este tratamiento, una infinidad de modificaciones y alteraciones en las membranas poliméricas: modificación superficial, injertos superficiales generados por el propio plasma o incluso generando polimerización. De esta forma se pueden preparar películas poliméricas ultradelgadas, con alto grado de entrecruzamiento, alta resistencia química, gran permeabilidad a gases, mejor adhesión hacia el sustrato en el que se depositan, etc. (6, 16, 27) dando lugar a una cantidad inmensa de aplicaciones en todos los ámbitos.

- La modificación superficial consiste en la alteración de las características superficiales por la sustitución de grupos químicos por otros grupos presentes en la cadena polimérica modificada. Se crean radicales libres y acoplan a especies activas del ambiente del plasma. Dependiendo del gas seleccionado, en la superficie se pueden incorporar una gran variedad de grupos químicos. Con esta técnica la energía y la reactividad química de la superficie del polímero pueden ser modificadas sin afectar las propiedades en masa del polímero (28).
- La técnica de injerto generado por plasma permite también la modificación de una superficie polimérica. Un ejemplo de esto lo encontramos en el uso de un gas noble, como el argón, ya que así se crean un gran número de radicales libres a lo largo de la cadena polimérica. Si el plasma es extinguido antes de la introducción de aire y se introduce en la cámara de reacción un monómero insaturado, este puede reaccionar con los radicales libres produciendo así un polímero injertado.
- En cuanto a la polimerización con plasma, se utilizan gases que se fraccionan y experimentan polimerización bajo la influencia de energía de radio frecuencia (6).

3 CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS POR MICROSCOPIA

Existen una gran variedad de membranas con características muy distintas. El conocimiento de la estructura es importante para describir los efectos de filtrado o las interacciones entre el material y el soluto. En el caso de membranas porosas es importante conocer la geometría y distribución de los poros para así correlacionarla de forma adecuada con sus efectos en el flujo. En el caso de membranas densas de separación de gases, la estructura de la capa superficial puede estar relacionada con sus propiedades permoselectivas (29). Y como ya se ha mencionado anteriormente, en el caso de membranas densas de matriz mixta, la distribución de las partículas dentro de la matriz polimérica condiciona sustancialmente sus propiedades de flujo y selectividad. Por ello es necesario caracterizar las membranas y, en función de las propiedades que queramos analizar, tendremos que seleccionar la técnica más adecuada.

El término caracterización de una membrana hace referencia al conocimiento de su constitución, estructura y comportamiento funcional, obtenido a través del empleo de métodos y técnicas adecuadas (4). Para determinar las distintas propiedades se usan una serie de técnicas experimentales de caracterización que nos permiten evaluar las diversas propiedades de las membranas. Entre las técnicas y métodos experimentales más importantes y utilizados en la caracterización son: microscopía electrónica, porosimetría de mercurio, métodos de adsorción-desorción, termoporometría, microscopía de fuerza atómica, permoporometría, etc.

Para seleccionar una determinada técnica, se debe conocer cuáles son las características de la membrana a estudiar con el fin de elegir aquella que sea la más adecuada. Un factor importante es el tamaño de poro de la membrana, ya que cada técnica será efectiva en rangos de tamaño distintos. En el caso de más membranas de matriz mixta será importante el tamaño y la distribución de estas en el polímero.

De entre las numerosas técnicas de caracterización, las técnicas microscópicas son aquellas que proporciona un conocimiento de la estructura de una membrana más inmediato, tanto de la superficie de esta como de su interior si se aplican a cortes a las muestras (30). Estas técnicas microscópicas serán las utilizadas en este trabajo.

Las técnicas de microscopía óptica dan una información macroscópica de la membrana, con una resolución máxima de $0,2\ \mu\text{m}$. Este límite se debe a la longitud de onda de la luz visible ($0,4\text{-}0,7\ \mu\text{m}$) (31, 32). Sin embargo, no es posible realizar la caracterización de membranas ya que no alcanzan la resolución necesaria. Es necesario el uso de otras técnicas microscópicas no ópticas, como la microscopía electrónica o la microscopía de sonda de barrido.

Este tipo de técnicas permiten la obtención de imágenes de la superficie o de diferentes cortes en la membrana. A partir de esas imágenes se puede determinar estadísticamente el tamaño medio de poro o partícula y su distribución, el espesor de la

membrana o de sus diversas capas constitutivas. En el caso de membranas porosas se puede analizar la porosidad superficial y volumétrica, así como la forma y estructura del poro (33 - 41).

3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

Esta técnica permite la obtención de imágenes de la superficie o de cortes transversales y/o longitudinales en la membrana. Estas se obtienen mediante el bombardeo del sólido con electrones con alta energía. Se producen interacciones las cuales permiten identificar los diferentes materiales presentes en la muestra y la caracterización de los poros y orificios de la superficie.

Con esta técnica, por lo tanto, podemos realizar una caracterización de defectos en los sólidos reales, no solo la frontera de grano y discriminar entre fases, sino también para entender los defectos en un rango muy amplio de distancias, desde el orden de micras hasta escala casi atómica (nm). Se pueden medir propiedades como la conductividad superficial, distribución de carga estática, campos magnéticos, topografía o propiedades viscoelásticas (4, 35-38, 42, 43).

Los tipos de microscopía electrónica más utilizadas hoy en día son la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La SEM es la técnica de microscopía electrónica más utilizada en el estudio de membranas. Entre sus principales ventajas: tienen una elevada resolución, permite operar en diferentes medios (vacío, aire, líquido...), tienen una amplia profundidad de campo (los equipos de SEM son capaces de conseguir aumentos desde 20X hasta 105X), proporcionando información sobre la textura de las partículas, también permite la posibilidad de combinarla con técnicas de análisis espectroscópico, como rayos X. Para las imágenes SEM se usan los electrones secundarios resultantes de las interacciones del haz con la muestra. La energía oscila entre 5 y 50 keV (4).

Hace unos años, era necesario que la muestra fuera conductora y que en la cámara se hiciese el vacío. Generalmente se cubría la superficie de la muestra con una capa de unos cientos de angstroms de oro, aumentando así la producción de electrones secundarios. Hoy en día mediante la microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM), ya no es necesario metalizar la muestra para obtener una imagen de alta resolución ni se tiene la necesidad de trabajar en vacío. Incluso se puede disponer de analizadores de gases incorporados (Fig. 5). En lugar del vacío donde opera la SEM, puede utilizarse vapor de agua, aire, oxígeno, helio o nitrógeno (38, 42). Este microscopio también es capaz de operar con una temperatura hasta los 1500 °C en la cámara de ensayo. Además, esta microscopía permite ejercer fuerzas mecánicas sobre la muestra para así analizar cómo reacciona a esfuerzos mecánicos (42).

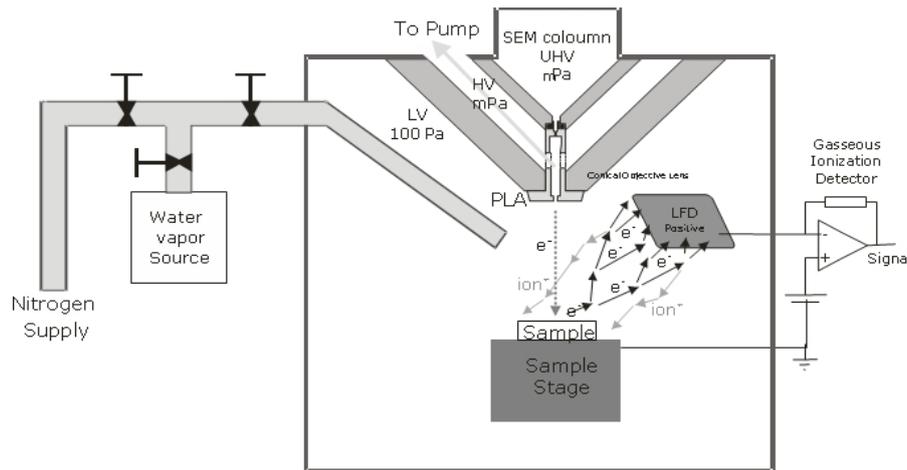


Fig. 4. Esquema funcionamiento ESEM (44).

3.1.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (TEM)

Otra de las microscopías electrónicas más utilizadas es la TEM, cuya resolución máxima es de 0,2-0,5 nm. Un haz de electrones acelerado impacta con la muestra delgada preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que varía según el grado de dispersión de los electrones incidentes. Si la muestra es cristalina (estructura periódica de plano) puede darse que varias familias de planos periódicos cumplan la ley de Bragg y difracten de forma coherente la onda electrónica incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción el cual nos aporta información sobre la orientación y estructura de la muestra (45).

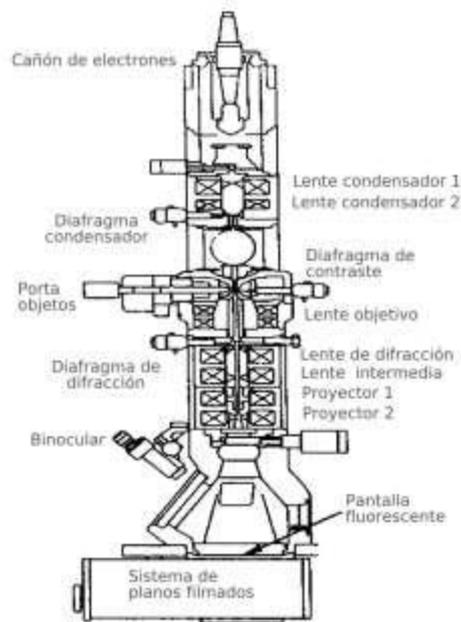


Fig. 5. Esquema funcionamiento TEM (46).

La preparación de la muestra es algo más complejo que en el caso del SEM, ya que la muestra primero se empapa y después, si es necesario se corta. El espesor de la muestra debe ser del orden de $0,05 \mu\text{m}$ (4).

3.2 MICROSCOPIA DE SONDA DE BARRIDO

Dentro de las técnicas de microscopía de sonda de barrido, las más conocidas son la microscopía de Efecto Túnel (STM) y la microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

3.2.1 MICROSCOPIA DE EFECTO TÚNEL (STM)

La STM es una técnica que usa el efecto túnel para producir imágenes tridimensionales de superficies de materiales. Son necesarias muestras eléctricamente conductoras ya que lo que se detecta son las corrientes creadas por efecto túnel. La corriente de efecto túnel es función exponencial de la distancia. Esta dependencia proporciona una gran sensibilidad. La STM puede tener dos modos de operación: altura constante o corriente constante (43, 47).

- En el modo de altura constante (Fig. 6) el tip se desplaza en el plano horizontal sobre la muestra y la corriente varía dependiendo de la topografía y de las propiedades eléctricas de esa superficie que se está analizando. Este modo es un proceso relativamente rápido, pero sólo será útil cuando necesitemos analizar muestras con superficies planas a nivel atómico.
- En el modo de corriente constante (Fig. 7) se usa un proceso de retroalimentación para mantener la corriente constante y para ello se va ajustando la altura del escáner en cada medida. Este modo permite analizar superficies más irregulares y el proceso de medida será algo más largo que en el modo anterior.

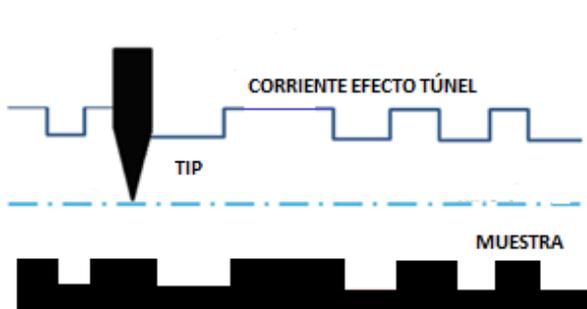


Fig. 6. STM altura constante (4).

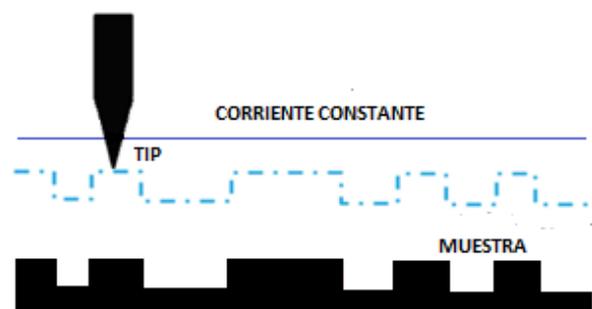


Fig. 7. STM corriente constante (4).

3.2.2 MICROSCOPÍA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

En AFM, al igual que para la STM, una pequeña punta (tip) recorre la superficie al mismo tiempo que se mueve de manera vertical de acuerdo con sus interacciones con la muestra, sin necesidad de que la muestra sea conductora (34, 39, 48, 49).

Una de las grandes ventajas del AFM es que puede analizar tanto materiales conductores como no conductores ya que no precisa de la conducción de electrones para la obtención de imágenes. Otra de las ventajas de esta técnica es que sus medidas son no invasivas, es decir, la muestra no resulta dañada durante el proceso, ya que no genera cambios ni alteraciones en la estructura (34, 50, 51).

Cuando se pretende analizar una muestra, la cual no necesita de una preparación previa, se registra continuamente la altura sobre la superficie de una sonda o punta de forma piramidal (tip). El tip está situado en el extremo de un brazo flexible (el cantiléver) cuya deflexión, debida a fuerzas intermoleculares, puede ser detectada por la reflexión de un rayo láser debidamente focalizado que incide sobre un fotodetector, el cual recibe una luz láser que se refleja en la superficie del cantiléver y es recogida por el fotodetector (Fig. 8). Esta señal nos permite obtener una imagen de la superficie de la muestra. Con este láser es posible medir flexiones en el rango de los 0,1 angstroms hasta algunos micrómetros (29, 34).

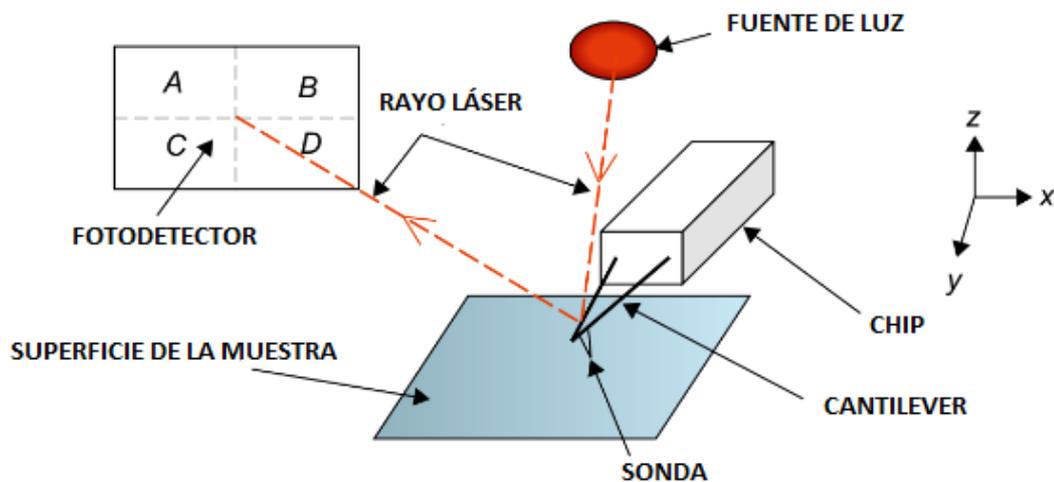


Fig. 8. Esquema funcionamiento AFM (48).

La resolución que el dispositivo puede obtener dependerá también de las características propias de la muestra, así como las vibraciones externas. Tendrá también gran influencia los efectos de la velocidad a la que se realice el barrido de la muestra.

Las distancias entre el tip y la muestra son del rango de 0,1 a 100 nm. En este intervalo existen diferentes tipos de fuerzas. A medida que se aproxima la punta a la muestra, la sonda percibe fuerzas de largo alcance, principalmente fuerzas de Van der Waals. Según se va aproximando la sonda a la superficie de la muestra, intervienen fuerzas de corto alcance. Cuando la distancia es pequeña aparecen fuerzas de repulsión basadas en el principio de exclusión de Pauli.

En la figura 9 podemos ver el modo de actuación del AFM en función de la distancia que hay entre el tip y la muestra y, así, el potencial de interacción. Los dos intervalos de operación son: contacto y no contacto. Para el primer intervalo de operación, el cantilever se mantiene a pocos angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre el cantilever y la muestra es repulsiva. Para el segundo, el cantilever se mantiene a decenas de angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica es atractiva.

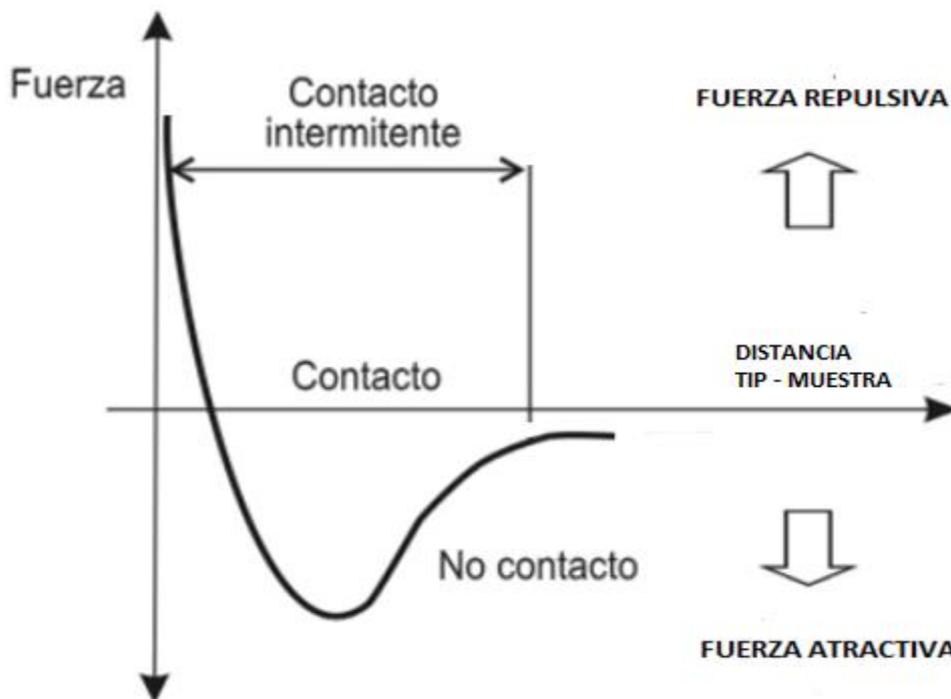


Fig. 9. Relación entre las fuerzas de interacción y la distancia entre el tip y la muestra.

Esto permite que, además de obtener imágenes de las muestras, también podamos realizar medidas de las fuerzas de interacción. Esta es otra ventaja del uso de esta técnica frente a otras. Esto se conoce como espectroscopía de fuerzas.

a) MODO CONTACTO

Las medidas de la topografía se obtienen a través del contacto (deslizado) entre el tip y la muestra controlando el movimiento en las direcciones x e y, mientras se toman datos en la dirección z. Así obtenemos los datos en tres dimensiones.

En este modo predominan las fuerzas repulsivas de corto alcance entre la punta del tip y la muestra. A medida que se desplaza la punta sobre la superficie, el cantilever (en el que se sustenta el tip) se flexiona, adaptándose a la superficie de la muestra. Se detecta esta deflexión del cantilever mediante métodos ópticos, donde un detector recoge la información (4). Aparece, además, una fuerza de capilaridad, ejercida por la fina capa de agua u otros contaminantes presentes en la superficie debido a la humedad del ambiente, y la fuerza ejercida por el propio cantilever.

La resolución obtenida por este modo es bastante elevada, del orden atómico. Este modo nos permite hacer medidas de fuerza y de la topografía. Se pueden distinguir dos tipos de medidas de fuerza: las de fuerza vertical y lateral (4, 52). En las de fuerza vertical actúan las fuerzas de repulsión que ejerce la muestra sobre el cantilever. Estas fuerzas pueden ser medidas ya que durante el barrido se mantiene la posición del instrumento en el eje z constante manteniendo el contacto con la superficie.

La señal recibida será diferente según las propiedades elásticas de la muestra. Esta señal de deflexión es un parámetro para poder generar la imagen. Además de datos de la topografía de la superficie, se obtiene información de las propiedades del material como es la dureza.

MODO CONTACTO

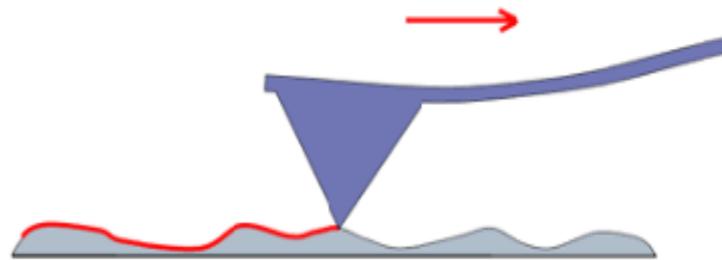


Fig. 10. Modo contacto AFM

Se debe tener un cuidado exhaustivo durante este procedimiento ya que cualquier irregularidad en la superficie de la muestra podría causar la rotura del tip o daños estructurales en la propia muestra.

Al mismo tiempo que el AFM se encuentra en modo contacto, se puede realizar microscopía de fuerza lateral, con la que se mide la torsión del cantilever mientras se mueve por la superficie, dando así información tanto por una deformación topográfica en el barrido lateral como por la diferencia de fricción que hay en la superficie. Estas imágenes permiten diferenciar la existencia de muestras con igual topografía pero en las que hay presentes distintos materiales.

Se puede dar una combinación de estos dos tipos de fuerzas, lo que produciría una menor resolución y, además, dañar las muestras blandas. Cuanto mayor sea la fuerza aplicada mayor será la fuerza lateral, por lo que cualquier método de medida que implique el contacto de la muestra con el tip, implica la aparición de fuerzas laterales. Si se quieren reducir estas fuerzas, debemos minimizar en lo posible la fuerza normal.

El tip usado, en general, tendrá forma piramidal o cónica para, de este modo, tener una elevada resistencia como característica fundamental, ya que va a sufrir fuerzas de fricción de manera continua. El cantiléver que sostiene el tip, está formado por dos brazos en forma triangular (Fig. 11).

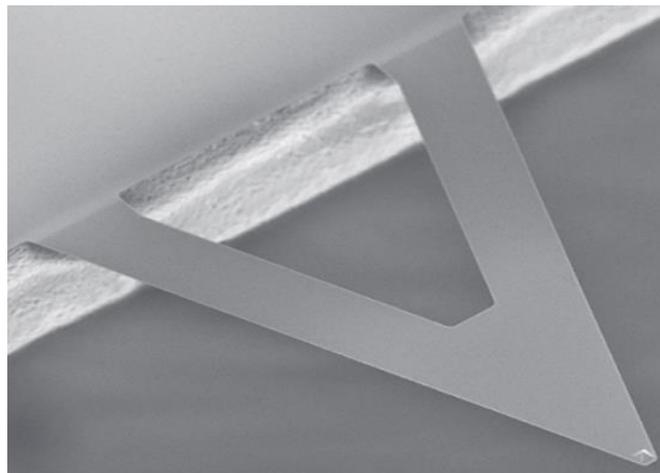


Fig. 11. Cantilever modo contacto (53).

b) MODO NO CONTACTO

En este modo estamos en el rango de fuerzas atractivas entre la superficie y el tip, ya que la sonda no entra en contacto con la muestra, evitando así dañar la muestra, o al menos, reducir las posibilidades de que esto ocurra (4, 32, 48). La deflexión del cantiléver es generalmente hacia abajo. El análisis en este modo es de manera dinámica, es decir, el cantiléver realiza un movimiento oscilatorio con su frecuencia de resonancia.

En este modo la resolución es algo peor que en el modo contacto. La distancia entre la muestra y el tip suele estar entre 10 y 100 nm.

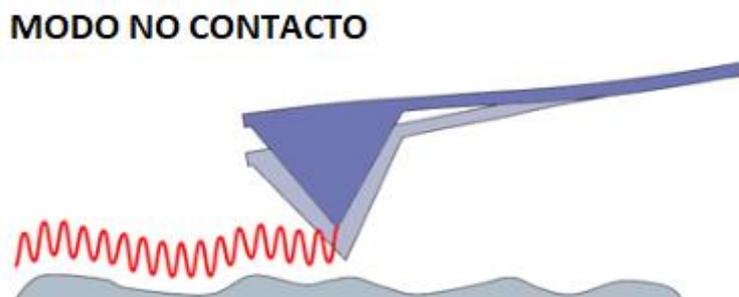


Fig. 12. Modo no contacto AFM.

Las principales fuerzas que aparecen son las fuerzas de Van der Waals, así como otros tipos de fuerzas de largo alcance que se extienden desde la superficie. Estas fuerzas actúan sobre el tip provocando cambios en la frecuencia de oscilación (4). Esta variación es registrada y se envía una señal desde el sistema de retroalimentación al piezoeléctrico de manera que la muestra se mueva en la dirección del eje z hasta que la frecuencia de oscilación vuelva a ser la inicial propia. Si se requiere analizar las fuerzas de campo lejano mediante una imagen, la distancia en el eje z se debe mantener constante para así poder medir la deflexión del cantiléver ya sea debido a, por ejemplo, fuerzas eléctricas o magnéticas.

La gran ventaja de este modo es que se pueden analizar muestras más irregulares que en modo contacto, pudiendo evitar en gran medida daños tanto en las muestras como en el tip, aunque perdamos así resolución de las imágenes. El mayor inconveniente de esta técnica es que también se analiza la capa de moléculas gaseosas adsorbidas en la superficie y solo tiene una buena resolución cuando se utiliza en sistemas que permiten trabajar a alto vacío.

c) MODO CONTACTO INTERMITENTE

Ambos modos anteriores tienen cada uno sus ventajas y desventajas. El modo contacto puede dañar la muestra ya que la punta del tip se arrastra sobre la superficie, y el modo no contacto, al estar a una cierta distancia, no tiene resolución suficiente. La solución encontrada a estos problemas es una variación del modo de contacto, operando de forma similar al no contacto, de manera que presenta las mejores características de ambos métodos.

En este modo se hace oscilar al cantiléver en una frecuencia próxima a la de resonancia. Cuando el cantiléver llega a su máxima amplitud (sobre 100 nm), la punta del tip, toca la muestra, pasando del modo no contacto, al modo contacto, obteniendo una señal alterna. Esta señal se analiza de tal manera que se pueden medir los cambios de fase de las oscilaciones debido a las fuerzas de interacción que actúan sobre el cantiléver (29, 34). Este cambio de fase nos permite obtener imágenes de contraste de fase de la muestra junto con las imágenes topográficas (48). Por ejemplo, el contraste de fase da información sobre los cambios en la adhesión y la viscoelasticidad entre las distintas zonas de la muestra.

MODO CONTACTO INTERMITENTE

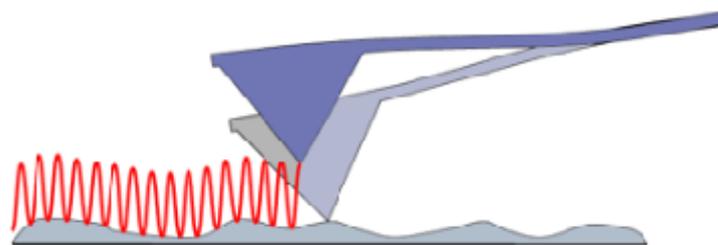


Fig. 13. Modo tapping AFM.

La resolución de este modo es alta, disminuyendo el daño en la superficie y eliminando las fuerzas laterales de fricción. Se pueden obtener otras propiedades de las superficies analizando las diferentes fuerzas que hay entre la muestra y el tip. También se puede medir el gradiente en la distribución de fuerzas eléctricas o magnéticas.

Cuando se utiliza el modo tapping en aire, pueden aparecer otras fuerzas como son las fuerzas capilares debido a capas delgadas de agua absorbida en las superficies. En este caso debemos utilizar el cantiléver con unas constantes elásticas determinadas.

Para este modo, igual que en los anteriores, por lo general, el tip tiene forma cónica o piramidal. El cantiléver está formado, en este caso, por un único brazo (Fig. 14).

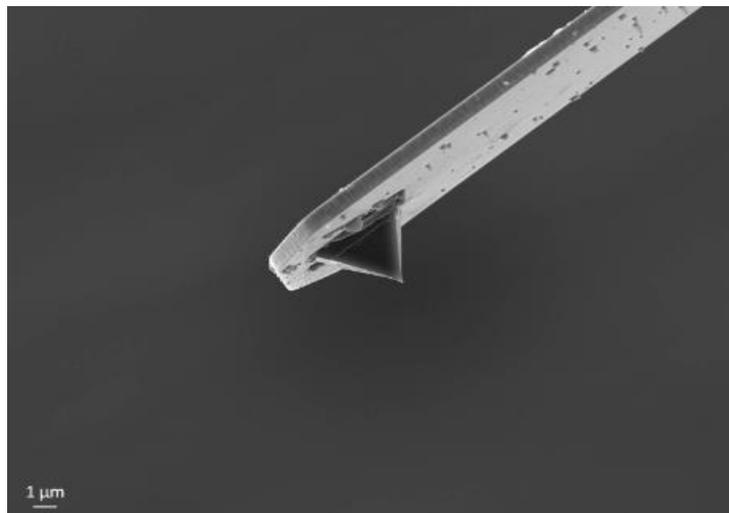


Fig. 14. Cantiléver modo tapping y no contacto (54).

Hoy en día, la microscopía de fuerza atómica presenta numerosos modos de medida distintos, cada uno de los cuales ofrecerá distintas ventajas y será usado según la aplicación o información requerida. Entre ellos encontramos: microscopía de fuerza magnética (MFM), microscopía de fuerza eléctrica (EFM), microscopía de fuerza lateral (LFM), microscopía de fuerza modulada (FMM), microscopía de barrido térmico, microscopía de barrido de campo, etc.

RUGOSIDAD SUPERFICIAL

Durante el desarrollo de este trabajo se han analizado un conjunto de imágenes obtenidas a través de un microscopio de fuerza atómica (AFM). Mediante estas imágenes se han obtenido los distintos parámetros estructurales de las membranas, con el fin de analizar la evolución de la superficie de una membrana que ha sido sometida a una serie de modificaciones con plasma.

Se analiza cómo ha cambiado directamente la superficie de la membrana en cada una de las caras, con cada uno de los tratamientos aplicados mediante las imágenes y datos de topografía y de contraste de fase. Se ha medido la rugosidad cuadrática media (R_q) y la media aritmética de la rugosidad (R_a) de las muestras, así como el tamaño y distribución de las nanopartículas de alúmina en la superficie del polímero.

El valor R_a consiste en la media aritmética de los valores absolutos de las desviaciones de altura de la superficie medidas desde el plano medio, es decir, de las coordenadas de los puntos del perfil de rugosidad con relación a la línea media (Fig. 15):

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |Z_j| \quad (1)$$

Siendo N el número total de puntos considerados en el área estudiada (55).

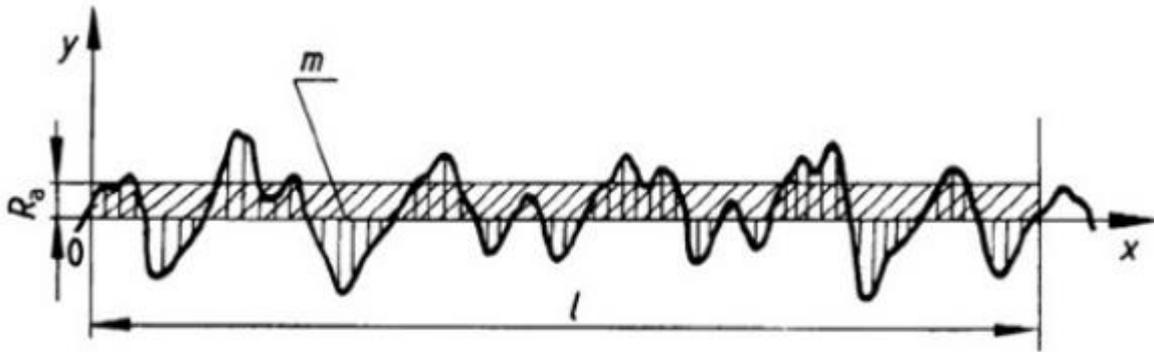


Fig. 15. Esquema representación rugosidad media aritmética (56).

En cuanto a la rugosidad cuadrática media (R_q), es la media estadística de la muestra, que representa la desviación estándar entre la altura de cada punto considerado de la superficie respecto la media aritmética de altura (55):

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum(Z_i)^2}{N}} \quad (2)$$

DENSIDAD ESPECTRAL DE POTENCIA (PSD)

También se estudia la función densidad espectral de potencia (PSD, Power Spectral Density) de las imágenes obtenidas por AFM. Esta función es útil especialmente para analizar la evolución de la rugosidad de la superficie. Representa la amplitud de la rugosidad de una superficie en función de la frecuencia espacial de la rugosidad. La PSD da la intensidad con que cada frecuencia espacial contribuye a la rugosidad superficial. El análisis de densidad espectral de potencia proporciona señales laterales y verticales capturadas a partir de imágenes AFM. El comportamiento del escalado en los perfiles

topográficos, extraídos de las medidas de AFM, se puede analizar a través de espectros PSD unidimensionales. En un rango dado de frecuencias espaciales, la potencia total de la superficie es igual a la rugosidad (R_q) de la muestra al cuadrado (25, 55). La distribución de frecuencia para un perfil digitalizado de longitud L , que consiste en N puntos muestreados en intervalos (d) se aproxima por:

$$PSD(f) = \frac{2d}{N} \left| \sum_{n=1}^N e^{i\frac{2\pi}{N}(n-1)(m-1)} z(n) \right|^2 \quad f = \frac{m-1}{Nd} \quad (3)$$

Se suele escoger la PSD unidimensional para poder, así, disminuir la señal del ruido de la dirección de barrido. El espectro PSD unidimensional, en términos prácticos, se obtiene tomando las transformadas rápidas de Fourier (FFT) del barrido de cada línea individual que compone el área de una imagen de AFM, elevando al cuadrado la amplitud de la rugosidad superficial por intervalo de frecuencia espacial, y promediando las secciones transversales de la superficie barrida en cada frecuencia para generar el espectro PSD (25).

La PSD es una función real no negativa de la frecuencia y no depende del espectro de fase de la señal. A partir de la PSD, se puede determinar la potencia media normalizada de una determinada señal ($w(t)$):

$$P = \langle w^2(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} PSD(f) df \quad (4)$$

Las imágenes AFM se pueden analizar utilizando la geometría fractal a partir de la función de densidad espectral de potencia (PSD) para obtener parámetros topográficos como la rugosidad equivalente o la dimensión fractal, las cuales son relativamente independientes de la resolución del instrumento, ciclos de escaneo realizados y escala utilizada en el escaneo (57, 58).

La gráfica logarítmica de la PSD unidimensional frente a la frecuencia espacial, generalmente, produce una gráfica lineal para frecuencias en un rango medio. Un método para la medición de la dimensión fractal, a partir de los datos obtenidos por AFM, aplica la transformada de Fourier a cada línea de imagen para, a continuación, realizar un promedio de todas las transformadas y calcular la potencia del espectro. Se integra la potencia espectral para altas frecuencia y la pendiente se determina mediante una regresión lineal (59, 60). La pendiente (α) de esta región lineal, si existe, está relacionada a con la dimensión fractal de la curva ($D(fr)$) mediante la relación siguiente (25, 60):

$$D(fr) = \frac{5 + \alpha}{2} \quad (5)$$

4 EQUIPOS UTILIZADOS

4.1 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO AMBIENTAL

El equipo utilizado para realizar la caracterización y análisis de las muestras es un FEI Quanta 200 FEG (FEI Company, Model Quanta 200 FEG, EE. UU). Es un microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM, environmental scanning electron microscope) el cual permite el análisis de muestras no conductoras y húmedas. Dispone de un cañón termoiónico, que genera el haz de electrones a partir de un filamento de tungsteno (W), con un voltaje de aceleración entre 0,2 y 30 kV. Ofrece una resolución nominal de 10 nm.

Dispone de tres modos de trabajo:

- Alto vacío (HV): las muestras pueden ser conductoras o semiconductoras, las cuales se deben recubrir con Au, C o Pt entre otros. La presión de trabajo es de $6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ($4,5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$). El detector de electrones secundarios empleado en este modo es de tipo Everhardt-Thornley, además de un detector de electrones retrodispersados de dos sectores (BSED).
- Bajo vacío (LV): las muestras son semiconductoras (biológicas, polímero, etc.) sin la necesidad de recubrimiento. La presión de trabajo es de hasta 130 Pa (1 Torr). El detector de electrones secundarios empleado en este modo es LFD, además de un detector de electrones retrodispersados de dos sectores (BSED).
- Modo ESEM: muestras húmedas y aislantes sin la necesidad de recubrimiento. La presión de trabajo es de hasta 4000 Pa (30 Torr). El detector de electrones secundarios empleado en este modo es GSED.

Cuenta además con algunos accesorios:

- Microanálisis EDS de rayos X EDAX Génesis
- Pletina Peltier, la cual permite realizar medidas de muestras y ambientes húmedos en el modo ESEM.
- Sistema de deceleración del haz, el cual evita la dispersión del haz electrónico para voltajes de aceleración bajos (modo alto vacío).

4.2 MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA

Durante el desarrollo de este trabajo se ha utilizado el microscopio NanoScope MultiModeTM IIIa fabricado por Digital Instruments. Este microscopio ofrece la posibilidad de operar en los tres modos descritos previamente: contacto, no contacto e intermitente o tapping. También permite emplear varios tipos de escáner, acoplándose verticalmente. En este caso se dispuso de un escáner tipo "E" evitando así movimientos

laterales no deseados y permite una localización más fácil del tip en una zona determinada. El área máxima de barrido es de $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$.



Fig. 16. NanoScope MultiModeTM IIIa

El equipo completo se puede distinguir en dos partes, una encargada de la obtención de medidas (Multimode AFM) (Fig. 16), y otra encargada de la visualización de imágenes (ordenador, pantallas...).

En la parte encargada de la obtención de datos podemos distinguir el SPM (Scanning Probe Microscope) y el controlador.

- El SPM consta de los siguientes elementos:
 - La cabeza (Fig.17): donde se encuentra el cantilever (3) donde se coloca el tip, el láser (1), los espejos encargados de dirigir el haz láser desde el cantiléver hacia el detector (2) y el propio detector (4, 5). Además, disponemos de tornillos que permiten ajustar las posiciones de estos elementos.

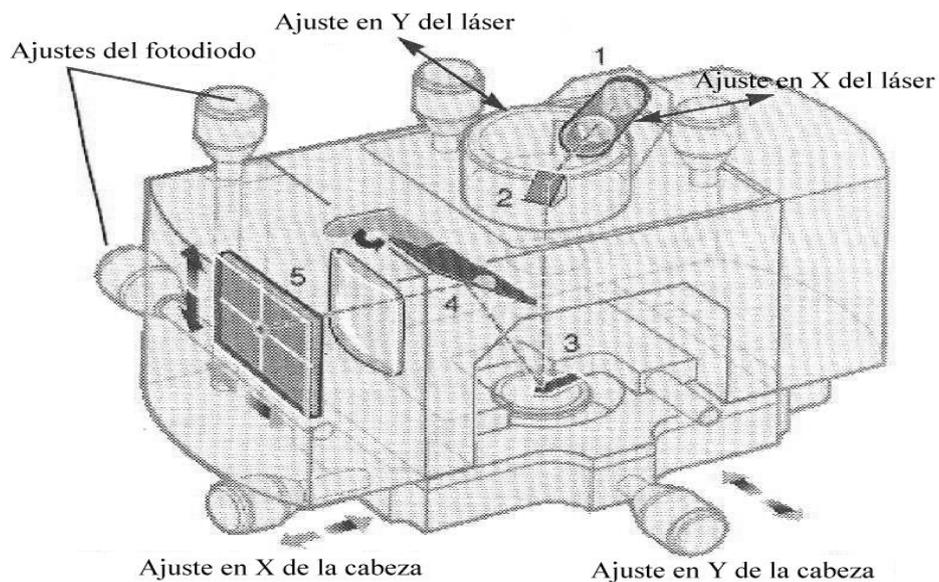


Fig. 17. Cabeza AFM.

Como hemos mencionado previamente, el AFM adquiere una imagen precisa gracias a la interacción entre la punta y la superficie a medida que se mueve en la dirección x e y mediante un tubo piezoeléctrico. Este tubo piezoeléctrico también permite un movimiento en el eje Z. Mediante estos tornillos podemos ajustar la posición de los elementos en cada uno de los ejes. El fotodetector debemos calibrarlo. Esto se hace cuando el cantilever está en equilibrio, antes de poner la muestra. Se busca que el láser incida en la parte central del detector, así cuando el tip se mueva a través de la muestra, el láser no incidirá fuera del detector.

- El escáner (Fig. 16) consta de un cilindro de un material piezoeléctrico que se contrae o dilata para controlar la altura z, y es el que se desplaza en x e y para realizar el barrido. Se ha usado el escáner de tipo E, el cual se encuentra acoplado de forma vertical, siendo el área máxima de análisis de $(15 \times 15) \mu\text{m}^2$. Cuanto mayor sea el escáner, mayor área de análisis permite, pero menor resolución se obtiene.



Fig. 18. Controlador.

- El controlador (Fig. 18) es donde se encuentra toda la parte electrónica del microscopio. El módulo EXTENDER es un módulo electrónico el cual permite recoger hasta tres señales diferentes.

En la parte encargada de la recogida de datos y visualización de imágenes tenemos los siguientes elementos:

- Ordenador: controla la toma de medidas. En él se emplea el software específico para la visualización de imágenes (actualmente Nanoscope V.5.30). Podemos regular diferentes parámetros, que afectan directamente al tip y controlar las distintas variables de la medida, tales como la corriente y la intensidad, que se relacionan con la amplitud de oscilación y la frecuencia de este. También podemos controlar parámetros como la ganancia o la posición (x, y, z). Además, este software permite medir ciertos parámetros característicos de la superficie como la rugosidad o realizar un análisis tridimensional de la muestra, como veremos en los resultados obtenidos.

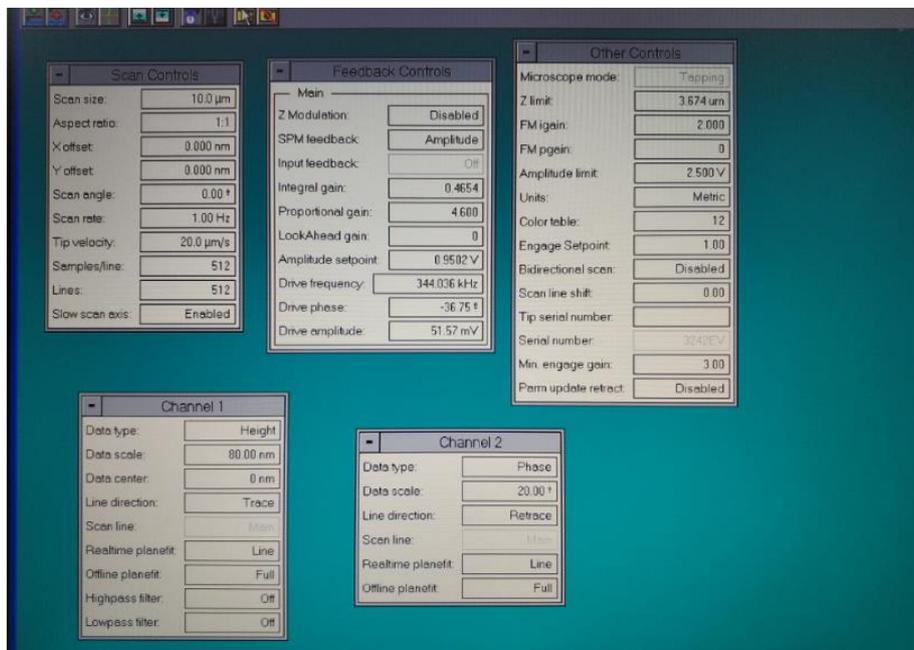


Fig. 19. Aspecto del Software que controla los distintos parámetros de operación del AFM.

- Sistema óptico: NanoScope modelo OMV-PAL (Fig. 20) que acompaña al microscopio, el cual nos permite ver imágenes de la superficie de la membrana por medio de un monitor de televisión al que está conectado. Se sitúa justo encima de la cabeza del AFM con el que se puede desplazar en conjunto. Este sistema nos permite conocer la incidencia del láser sobre el tip para situarlo, seleccionar una zona de análisis y nos da una idea directa previa acerca de la superficie de la muestra.

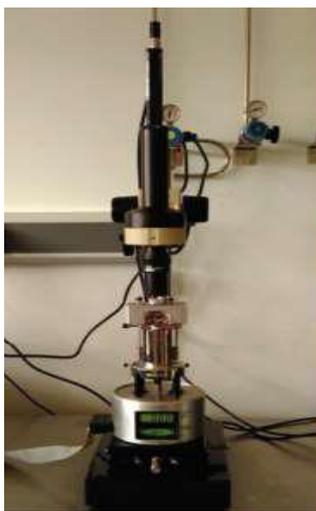


Fig. 20. Sistema óptico.

El microscopio se sitúa sobre una mesa Hidráulica (MICRO- g de TMC –Technical Manufacturing Corporation), la cual es capaz de absorber tanto frecuencias acústicas, como no acústicas, a fin de minimizar las posibles vibraciones que puedan afectar al tip y a la obtención de las imágenes. Dispone de 4 patas neumáticas a las cuales se les suministra aire comprimido de forma continua, con una frecuencia de corte menor a 1 Hz, suficiente para absorber la mayor parte de las vibraciones del edificio.

4.3 GENERADOR DE PLASMA

El tratamiento con plasma se realiza en una cámara de plasma de radio frecuencia Harrick Plasma (modelo Expanded Plasma Cleaner PDC-1). La cámara de plasma se conecta con un mezclador de flujo Harrick Plasma (modelo Plasma Flo PDC-FMG) y a una bomba de vacío (Fig. 21) (39).



Fig. 21. Cámara de plasma y mezclador de flujo Harrick Plasma (61).

El elemento principal es una cavidad de geometría cilíndrica. Por una de las bases del cilindro entra el gas de forma continua y se extrae por el otro. En el exterior se enrolla un cable conductor a la largo de la cavidad. Al aplicarle corriente alterna de radiofrecuencia (8-12 MHz), mediante inducción magnética, se crea el plasma en el gas

de la cavidad. A la hora de generar plasma se aplican potencias de 7,2 W, 10,2 W y 29.6 W. El generador de plasma se conecta al medidor de flujo y presión.

Para el proceso de modificación por plasma se sitúa una muestra sobre un soporte de cuarzo y se introduce en la cavidad del plasma. Se coloca en el soporte de tal forma que toda la superficie de la muestra quede en una región uniforme del plasma. La intensidad del plasma sigue una geometría toroidal dentro del cilindro de la cavidad por lo que la muestra se sitúa en una zona en la parte interior del toro donde el plasma es más intenso, consiguiendo así una modificación lo más homogénea posible de la muestra. De esta forma se consigue una modificación muy lenta. Esto permite tener una mayor precisión en los tiempos de modificación de cada muestra. Una vez situada dentro de la cavidad, se cierra herméticamente y se hace el vacío. A continuación, se introduce gas en la cavidad mientras se extrae por el otro extremo de la cavidad mediante la bomba de vacío. Se mantiene este proceso durante 5 minutos y se vuelve a hacer vacío para eliminar los restos de otros gases dentro de la cámara. Se abre la válvula del gas de trabajo permitiéndole llenar la cámara, mientras se extrae por el fondo de esta para eliminar los posibles residuos de aire. Se mantiene este proceso durante un minuto para asegurar que se llega a un estado estacionario de distribución del gas en la cámara. Esto permite que la presión de la cámara se mantenga constante. A continuación, se conecta el generador de radiofrecuencia y se comienza a contar el tiempo a partir de que se forma el plasma en la cámara, generalmente entre 2 y 10 segundos. Se establece un flujo de gas de tal forma que en el interior de la cámara se tiene una presión de 550 mTorr. Al formarse el plasma aumenta la presión dentro de la cámara, lo que afecta al flujo del gas. Se debe actuar sobre la válvula que controla el paso del gas para mantener la presión constante durante el proceso. Una vez pasado el tiempo deseado de modificación, se apaga el generador de radiofrecuencia, se cierra la llave del gas y se iguala la presión de la cámara con la presión atmosférica antes de extraer la muestra modificada. Las medidas se llevan a cabo para los gases, con varios tiempos de exposición al plasma para cada uno (25). Los gases usados para generar el plasma son Argón y aire, como veremos más adelante. El aire se considera una mezcla de N_2 y O_2 , despreciándose la contribución del CO_2 y de otros gases minoritarios.

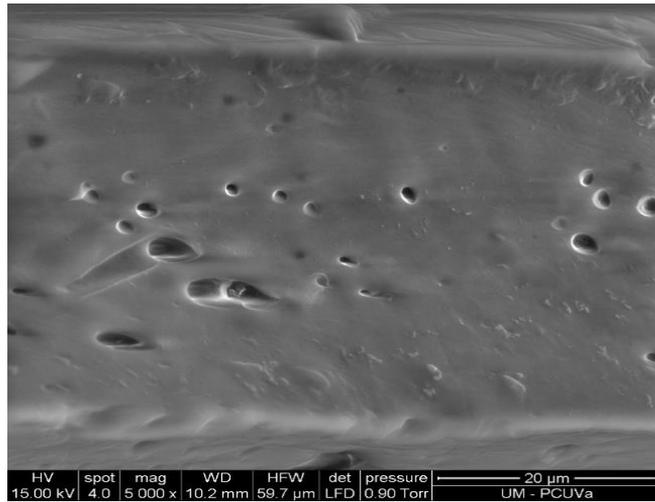
5 RESULTADOS

5.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA (SEM)

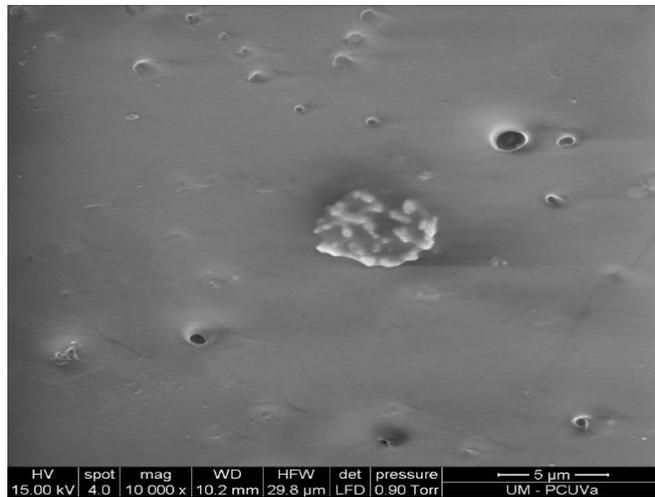
En primer lugar, realizamos el estudio estructural de las membranas a partir de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM). Esta técnica de caracterización nos permite obtener imágenes de cortes transversales de las membranas además de las imágenes de la superficie. Mediante esta técnica analizamos los cambios producidos en las membranas al añadir un 20% de nanopartículas inorgánicas de óxido de aluminio al polímero (6F6F) antes de aplicar el tratamiento con plasma. Es decir, se han obtenidos imágenes de ambas caras de las membranas formadas únicamente de polímero (sin nanopartículas) e imágenes de estas membranas después de añadir las nanopartículas. Como hemos mencionado previamente, las membranas se prepararon sobre una placa de vidrio, por lo que se realizará el análisis tanto de la cara que no estaba en contacto con el vidrio durante su formación (“cara al aire”) como de la cara que si lo estaba (“cara vidrio”).

En la figura 22 se muestran las imágenes ESEM de las dos caras (Fig. 22-B y Fig. 22-C), además de la imagen de corte transversal (Fig. 22-A) de la membrana formada únicamente por el polímero. Podemos ver claramente la homogeneidad de las superficies de las membranas, además de no presentar fracturas. Ambas caras de la membrana no presentan diferencias notables entre sí. Aunque en la figura 22-C se pueden apreciar una serie de rayones superficiales debido al vidrio que actúa como molde de esta superficie. Esta homogeneidad de la matriz polimérica de las membranas también puede observarse en la imagen del corte trasversal (Fig. 22-A), la cual nos permite ver la estructura interna de la membrana.

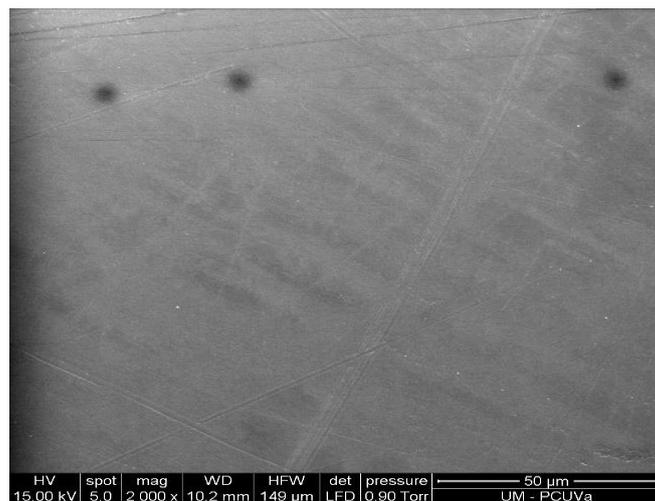
En la figura 23 se muestran las imágenes para las muestras a las que se les ha añadido un 20% de nanopartículas de alúmina. Podemos observar como las nanopartículas se distribuyen sobre la superficie del polímero. Aunque el área barrida para cada cara de la membrana es distinta, podemos ver que la distribución de las partículas sobre la superficie que es desarrollada sobre el vidrio (Fig. 23-C) es más uniforme, lo cual parece indicar una diferencia entre la rugosidad de ambas caras, ya que en la “cara al aire” se pueden observar zonas con acumulaciones de nanopartículas. Esta asimetría entre ambas caras de la membrana es debido a la mayor densidad de las nanopartículas respecto a la disolución polimérica. Cuando esta mezcla, durante su fabricación, se sitúa sobre el vidrio, una gran cantidad de nanopartículas se depositan sobre el propio vidrio, de ahí que la distribución de estas sea mayor en la “cara vidrio”. Esta incrustación de las nanopartículas en la matriz polimérica también se puede ver claramente en la imagen del corte trasversal de la membrana (Fig. 23-A), lo que también nos indica un aumento de la rugosidad respecto a la membrana sin nanopartículas. Esta incorporación de nanopartículas en la matriz polimérica, como vimos previamente, permite mejorar el transporte de uno o varios gases a través de la membrana (22-24). Es importante la distribución regular de las nanopartículas en la matriz polimérica, porque la permeabilidad y selectividad de los gases que van a separar está condicionada por la interfase entre la partícula y el polímero. Cuando una determinada molécula del gas se disuelve y difunde en la matriz polimérica, se busca que, al menos, deba toparse con una nanopartícula y difundir a través de su propia interfase.



(A)

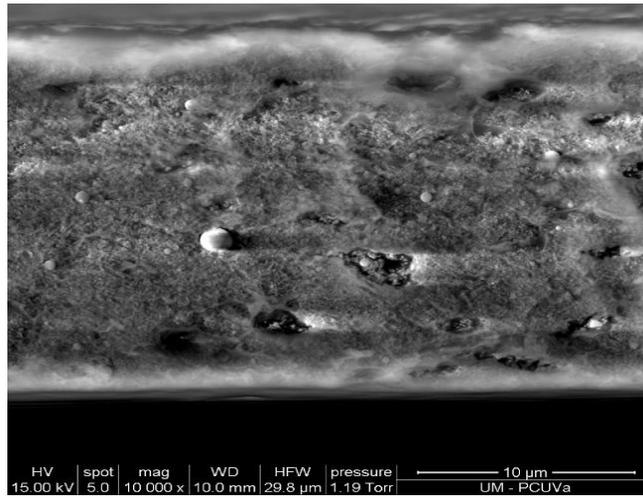


(B)

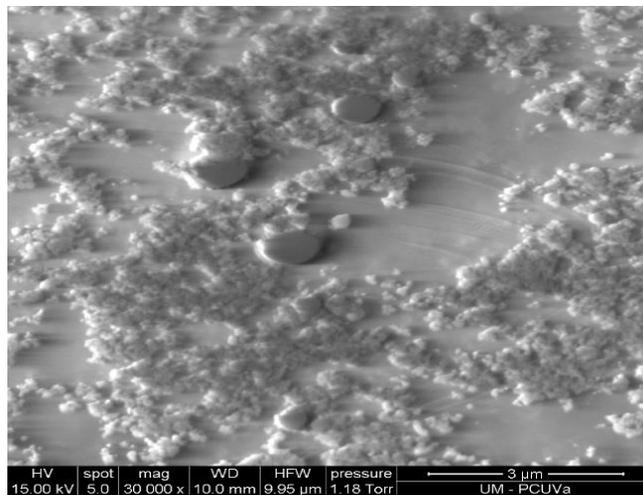


(C)

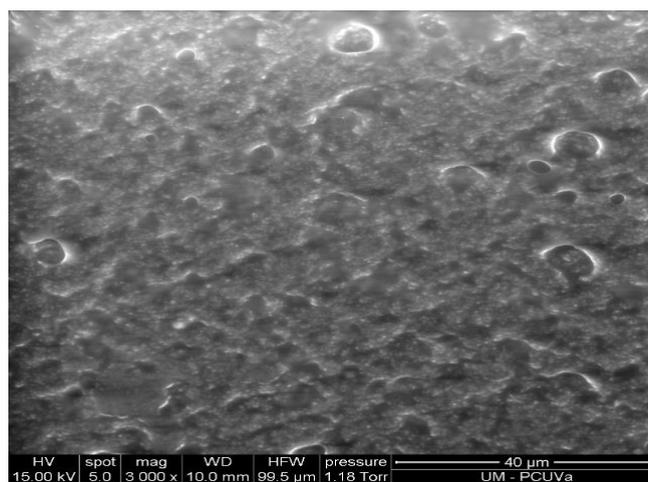
Fig. 22. Imágenes ESEM de corte transversal (A), la cara al aire (B) y la cara sobre el vidrio (C) de la membrana sin nanopartículas.



(A)



(B)



(C)

Fig. 23. Imágenes ESEM de corte transversal (A), la cara al aire (B) y la cara sobre el vidrio (C) de la membrana con nanopartículas.

5.2 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

Como hemos mencionado previamente, para la caracterización de la superficie de las membranas de matriz mixta y sus modificaciones se han analizado un conjunto de imágenes obtenidas a través de un microscopio de fuerza atómica (AFM). De estas imágenes se han obtenido los distintos parámetros estructurales de las membranas. Se analiza la evolución de la superficie de las muestras sometidas a una serie de modificaciones con plasma.

Se emplean las membranas, que como se ha descrito previamente, están formadas de polímero 6F6F a las que se les ha añadido un 20 % de nanopartículas inorgánicas de óxido de aluminio. A continuación, son sometidas a diferentes tratamientos con plasma de argón o de aire.

Se ha medido la rugosidad cuadrática media (R_q) y la rugosidad media aritmética (R_a) de las muestras. También se estudia el tamaño y distribución de las nanopartículas de alúmina en el polímero. Para ello a partir de las imágenes obtenidas, medimos el tamaño de las nanopartículas mediante el programa ImageJ (62). Este es un software libre de análisis de imagen desarrollado por Wayne Rasband (National Institute of Mental Health, Bethesda, USA).

Ya hemos mencionado que estas membranas se prepararon y desarrollaron sobre una placa de vidrio, por lo que se realizará el análisis de los parámetros de rugosidad tanto de la cara que no estaba en contacto con el vidrio durante su formación (“cara al aire”) como de la cara que si lo estaba (“cara vidrio”).

a) CARA DE LA MEMBRANA AL AIRE

En primer lugar, analizamos las imágenes sin realizar el tratamiento con plasma. Se realiza un primer barrido de la “cara al aire” de la muestra con un área $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ (Fig. 24). Se observa la presencia de las nanopartículas de alúmina, formando agregados, recubiertas por el polímero.

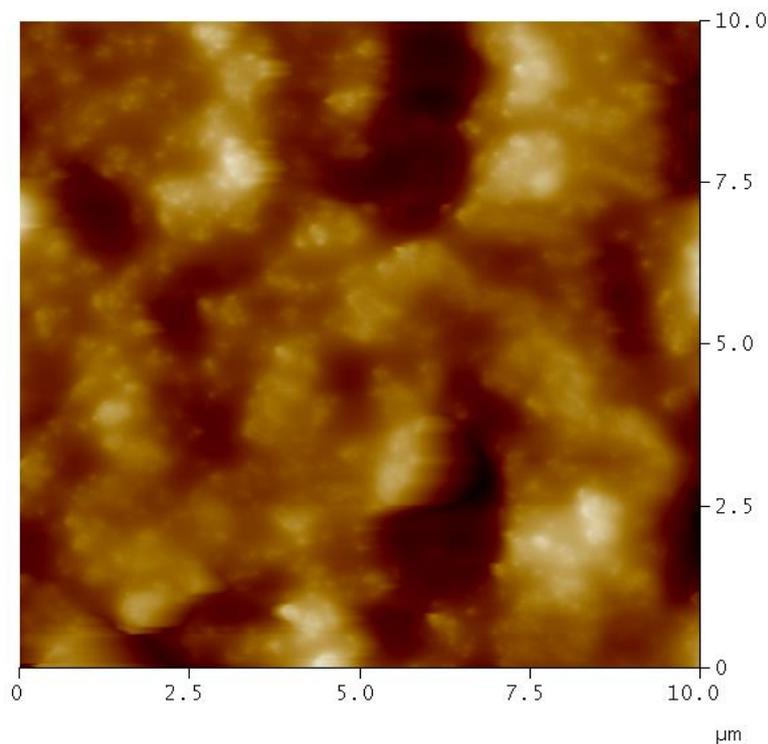


Fig. 24. Imagen topográfica de AFM de la membrana sin modificar, cara al aire (área barrida: $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$).

A continuación, se realiza un segundo barrido de la superficie de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, para así tener una imagen más detallada de la superficie, de la cual se muestra la imagen topográfica y la de contraste de fase (Fig. 25). La imagen de contraste de fase (Fig. 25-B) muestra el desfase de la oscilación respecto a la señal de excitación y son especialmente útiles en polímeros ya que permiten identificar diferentes materiales presentes o distintos estados del mismo polímero. Estas imágenes aportan información sobre la estructura de la superficie, pudiéndose detectar cambios en su composición, fricción o viscoelasticidad entre otras propiedades.

En nuestro caso, se puede ver con nitidez el otro material que compone las membranas, que son las nanopartículas inorgánicas. En este caso se destacan las nanopartículas que se encuentran en la zona más superficial, ya que la elasticidad de estas zonas será menor que cuando la capa de polímero que recubre las nanopartículas es más gruesa.

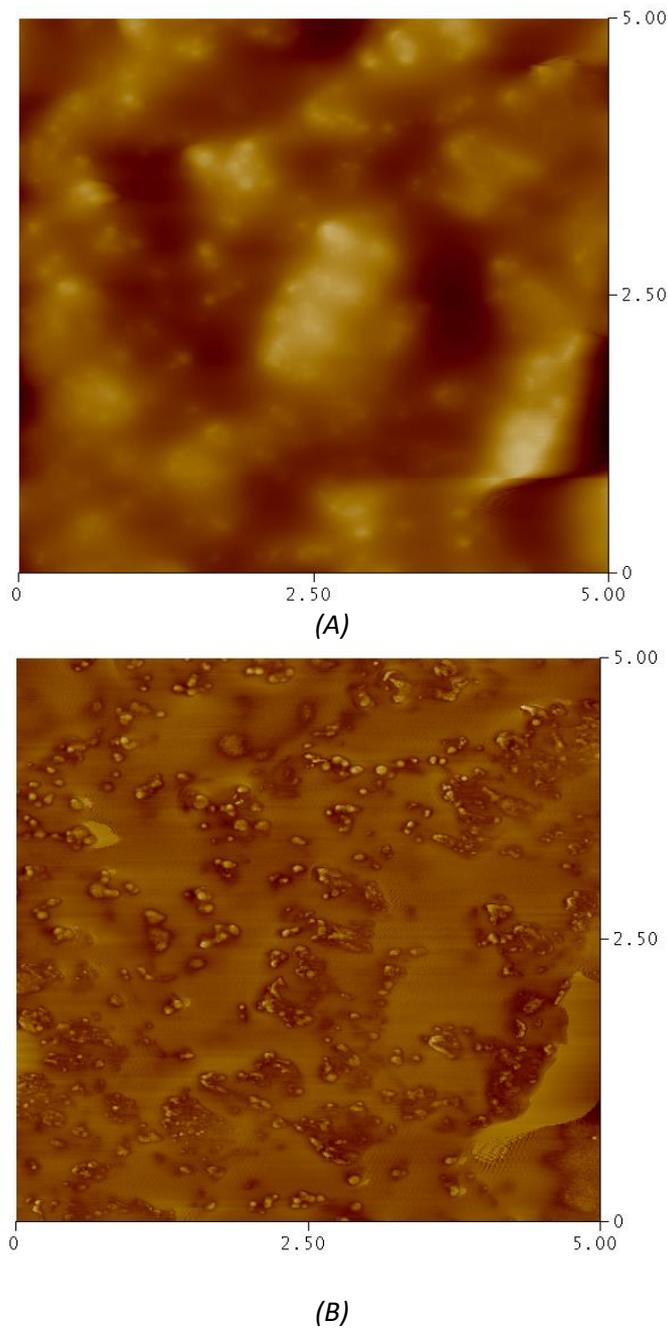


Fig. 25. Imagen de AFM topográfica (A) y de contraste de fase (B) de la membrana sin modificar, cara al aire (área barrida: $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$).

En la figura 26 se presenta una comparativa entre las dos técnicas utilizadas (AFM y ESEM) para caracterizar la superficie de la “cara al aire” de la membrana. Vemos la diferencia en la resolución entre la imagen topográfica obtenida por AFM (Fig. 24-A) y la obtenida por ESEM (Fig. 24-B), obteniendo una mayor resolución para la imagen obtenida por ESEM. Esto nos permite distinguir con mayor facilidad las nanopartículas de alúmina que se encuentran incrustadas en la superficie homogénea de polímero. Observamos claramente la acumulación y distribución de estas nanopartículas por la superficie.

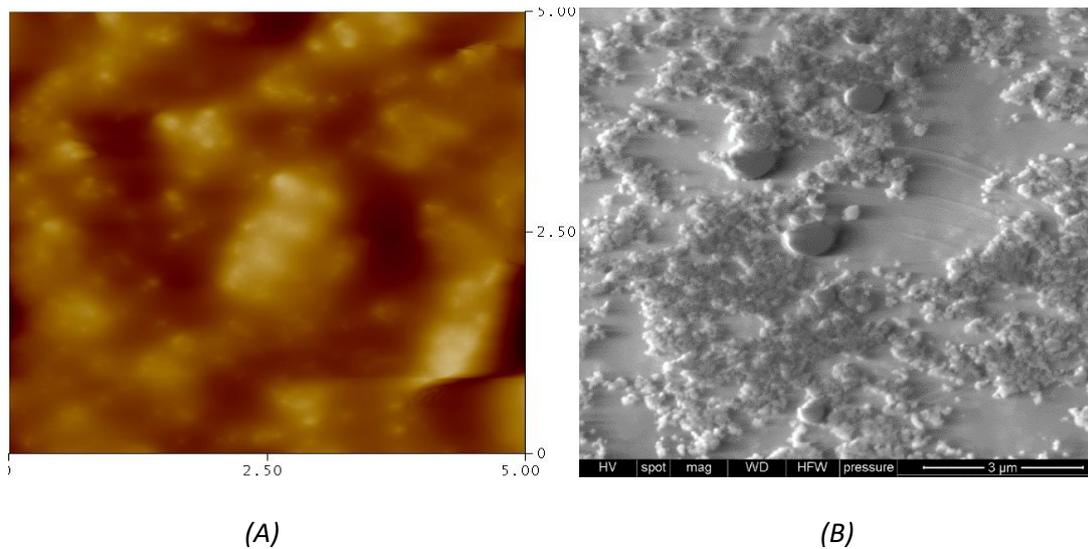


Fig. 26. Imagen de AFM (A) y ESEM (B) de la membrana sin tratar con plasma con nanopartículas de la “cara al aire”.

A continuación, se somete a las membranas a diferentes tratamientos independientes con plasma de Argón y de aire.

I) Las membranas son tratadas durante un tiempo de 30 minutos con plasma de Argón. Para ello se introduce la membrana en la cámara de plasma de radio frecuencia descrita previamente. Posteriormente se hace vacío y se introduce Argón a baja presión y se activa el plasma. Una vez pasados esos 30 minutos se abre la cámara a la atmósfera. La membrana entra en contacto con el aire de la atmósfera y así los átomos de O₂ y N₂ pueden reaccionar con los radicales formados en la superficie de la muestra de polímero.

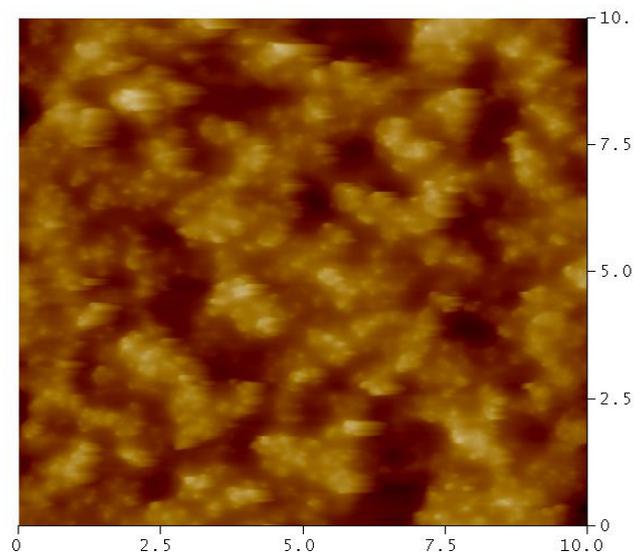


Fig.27. Imagen topográfica de AFM de la membrana con tratamiento de plasma 30 min, cara al aire (área barrida: 10 μm × 10 μm).

De igual forma que para la parte anterior, para las imágenes de AFM se realiza un barrido inicial de un área de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ (Fig. 27), para centrar las imágenes siguientes en zonas más representativas de la superficie.

Se realiza un segundo barrido de la superficie de área $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ de la cual se muestra la imagen topográfica y la de contraste de fase (Fig. 28). Podemos observar cómo, debido al devastado parcial de la superficie por efecto del bombardeo con plasma, la imagen de fase es mucho más contrastada (Fig. 28-B).

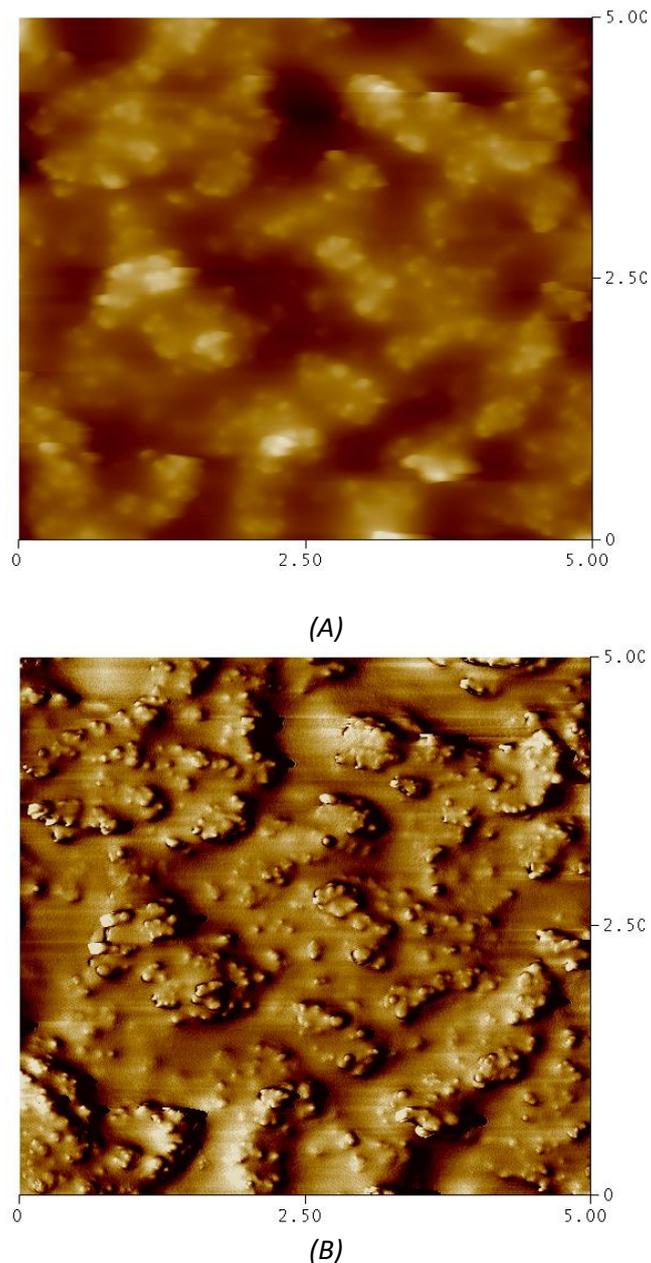


Fig. 28. Imagen de AFM topográfica (A) y de contraste de fase (B) de la membrana con tratamiento con plasma de argón 30 minutos, cara al aire (área barrida: $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$).

II) El segundo tratamiento con plasma consiste en dos fases. Una primera fase igual que la anterior, es decir, se somete a la muestra durante 30 minutos a plasma de Argón. Pasados esos 30 minutos se abre la cámara a la atmósfera, reaccionando el aire con la superficie de la muestra de polímero. A continuación, se somete de nuevo a un tratamiento de plasma de Argón, esta vez durante 60 minutos, y se abre de nuevo la cámara a la atmósfera.

Se realiza un barrido inicial de un área de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ y se obtienen la imagen topográfica de la superficie (Fig. 29). El análisis visual revela una mayor devastación del polímero ya que las nanopartículas están más en la superficie.

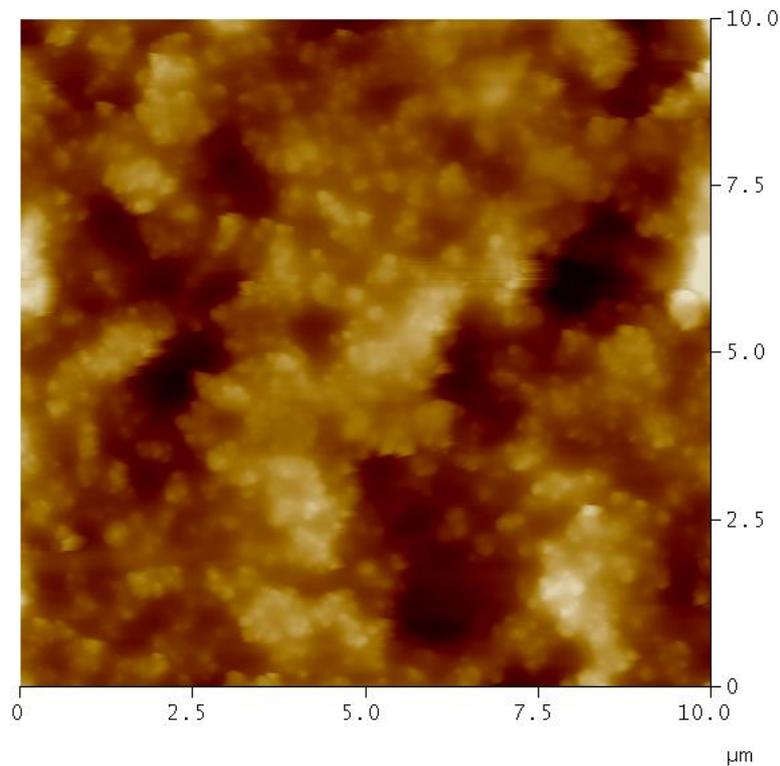
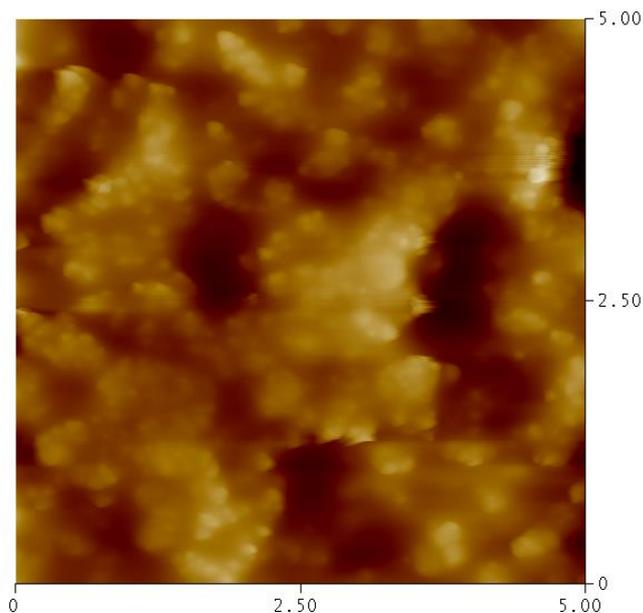
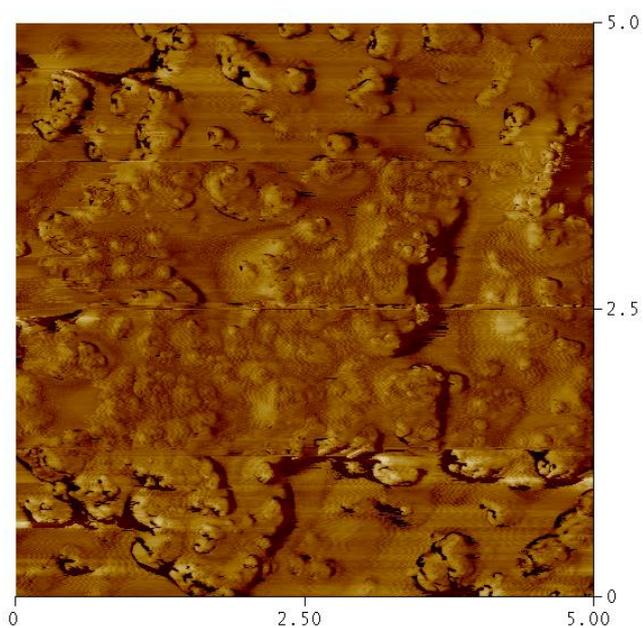


Fig. 29. Imagen topográfica de AFM de la membrana con tratamiento de plasma de argón 30 + 60 minutos, cara al aire (área barrida: $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$).

Se realiza un segundo barrido de la superficie de área $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ de la cual se muestra la imagen topográfica y la de contraste de fase (Fig. 30). Vemos que la imagen de contraste de fase (Fig. 30-B) es mucho más plana que las anteriores. Esto puede ser debido a que la capa superficial de polímero prácticamente haya desaparecido y la superficie esté formada por una capa de nanopartículas (recubierta o no por una capa de espesor uniforme de polímero) con propiedades viscoelásticas similares.



(A)



(B)

Fig. 30. Imagen de AFM topográfica (A) y de contraste de fase (B) de la membrana con tratamiento con plasma de argón 30 + 60 minutos, cara al aire (área barrida: $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$).

III) Finalmente se realiza un tratamiento durante el cual las membranas son tratadas durante un tiempo de 60 minutos con plasma de aire a baja presión. Al finalizar los 60 minutos se abre la cámara a la atmósfera, reaccionando el aire con la superficie de la muestra de polímero. Se realiza un primer barrido de un área de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, obteniendo como resultado la imagen topográfica de la Fig. 31-D.

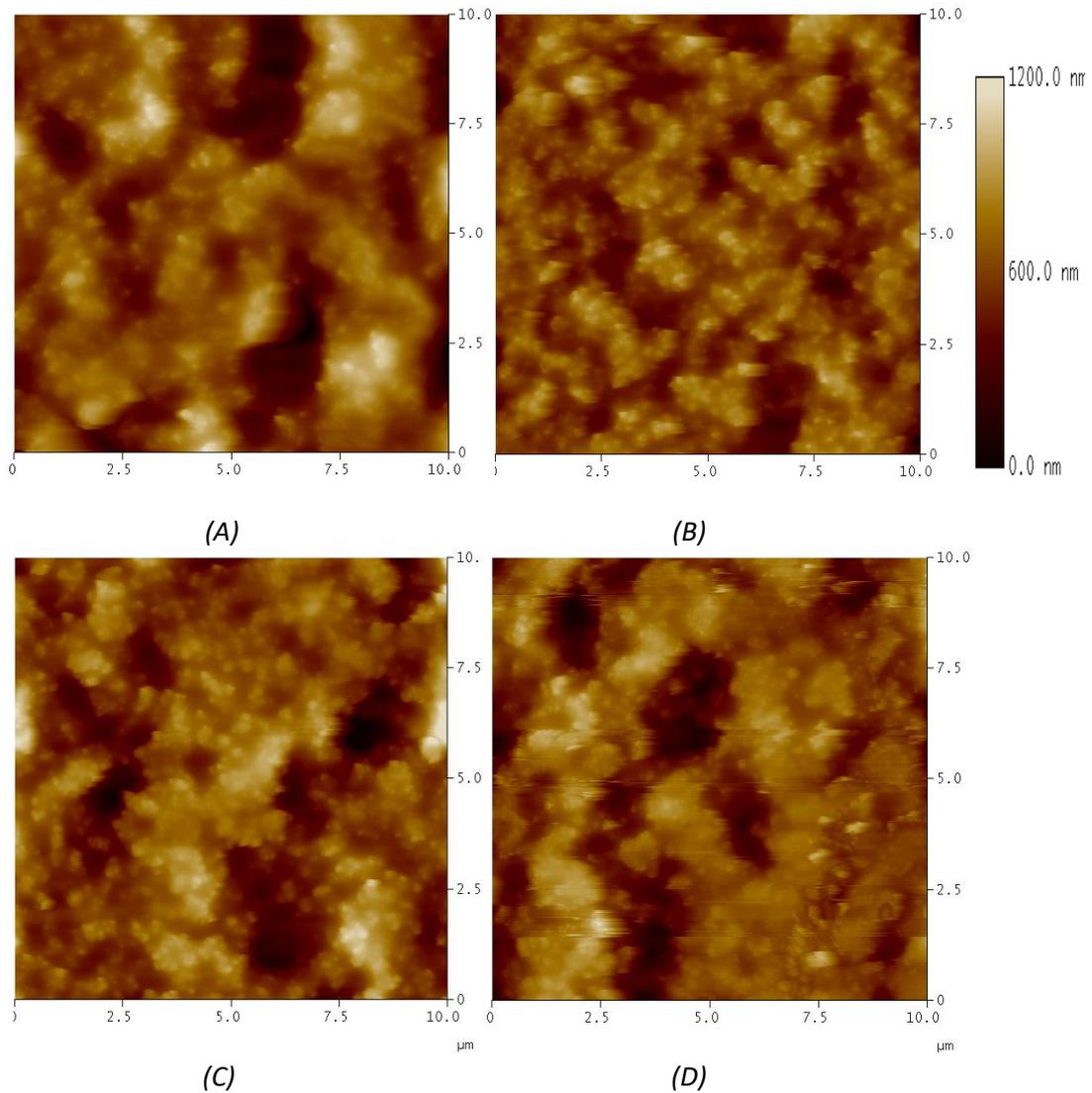


Fig. 31. Imágenes topográficas de AFM de la membrana sin tratamiento (A), con tratamiento de plasma de Argón 30 minutos (B), 30+60 minutos (C) y plasma de aire 60 minutos (D), cara al aire (área barrida: $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$).

A pesar de que la imagen 31-D no se pudo obtener con mejor calidad, podemos apreciar que tiene un aspecto similar a la imagen 31-C. La diferencia de alturas entre picos y valles es similar. Esto parece indicar que la devastación del polímero con plasma de aire en estas condiciones es similar a las de Argón durante 30+60 min.

Se realiza de nuevo un segundo barrido de la superficie de área $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ de la cual se muestra la imagen de contraste de fase de la muestra en la imagen comparativa (Fig. 32-D). Las imágenes de contraste de fase (32-C y 32-D) corroboran una similar devastación y una capa superficial con propiedades viscoelásticas similares, comparadas según su propia escala de z.

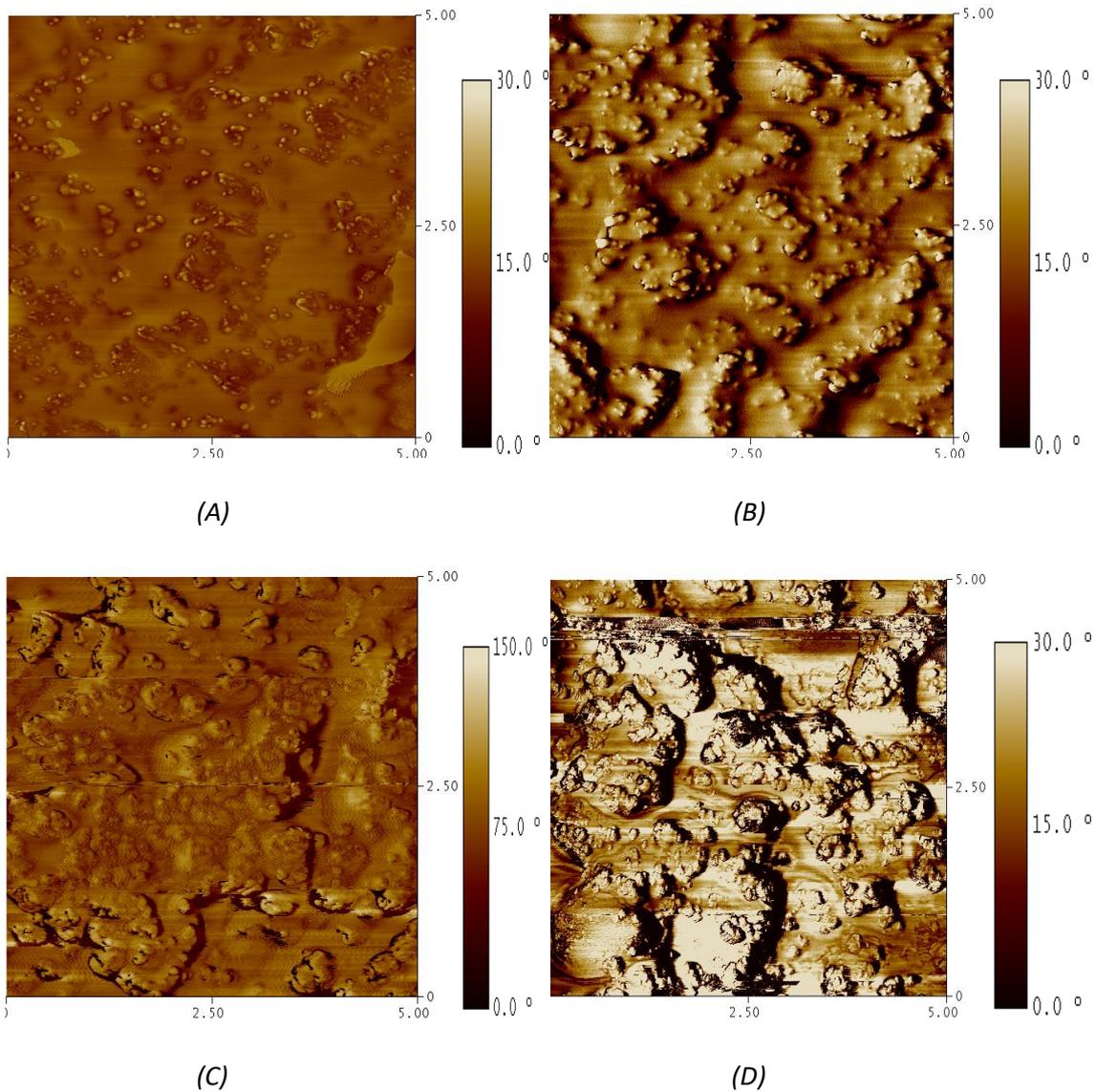


Fig. 32. Imágenes de contraste de fase de AFM de la membrana sin tratamiento (A), con tratamiento de plasma de Argón 30 minutos (B), 30+60 minutos (C) y plasma de aire 60 minutos (D), cara al aire (área barrida: $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$).

En la superficie de la muestra que no ha sido sometida a ningún tipo de tratamiento, se aprecian las nanopartículas de alúmina presentes en el polímero, formando un conglomerado con él. La detección de estas nanopartículas más superficiales (y con menor recubrimiento de polímero) es especialmente clara en la imagen de contraste de fase. A partir de esta imagen, vemos como estas nanopartículas se encuentran sobre una superficie homogénea, correspondiente al polímero que la forma, ya que no se observan cambios de fase significativos a excepción de las propias nanopartículas de alúmina.

En las imágenes de la superficie de las membranas tratadas con plasma de argón durante 30 minutos y 30+60 minutos, la visibilidad de estas nanopartículas aumenta, ya que ahora se aprecian también las acumulaciones que había por debajo de la capa superficial, siendo mayores estos efectos en las muestras con un tratamiento de mayor tiempo de duración. Esto es debido a que el plasma va eliminando el polímero presente en la superficie de la muestra.

Al escoger, en este caso, un gas noble como el argón, debido a su inercia y aunque se encuentra en estado de plasma, éste no se combina químicamente con la superficie del polímero. Actúa como portador de energía, rompiendo así los enlaces en las cadenas del polímero de la superficie. Estas zonas pueden reaccionar y formar nuevos enlaces con otras zonas activas, pudiéndose producir una reestructuración de la superficie.

En las imágenes de topografía y de contraste de fase de las membranas que han sido tratadas con plasma de aire durante un periodo de 60 minutos también se pueden ver cambios en la distribución de las nanopartículas de alúmina y sus agregados, percibiéndose las zonas de gran acumulación de estas que antes estaban en la matriz polimérica, lo que genera una superficie no homogénea e irregular. Al tratar la membrana con un plasma de aire los electrones bombardean la superficie con alta energía. En la superficie de polímeros se crean grupos que contienen oxígeno. Los radicales libres que se forman reaccionan con otros radicales libres, generándose un alto entrecruzamiento. Esto genera un aumento de la energía superficial.

Se muestran las representaciones en 3D de las muestras para un área barrida de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, así como sus valores de rugosidad y diámetro medio de nanopartículas de alúmina presentes en el polímero (Tabla 2).

En la tabla comparativa entre las distintas superficies (Tabla 2) comprobamos como se produce un aumento destacable de la rugosidad media (R_a) y cuadrática media (R_q) de las muestras a las que se les ha realizado algún tipo de tratamiento respecto a las que no son tratadas. Esto se percibe en las imágenes en 3D de cada una de las muestras y en su escala en Z. Como pudimos intuir previamente analizando las imágenes topográficas y de fase de las membranas, la muestra sin tratamiento tiene una menor rugosidad y presenta menores irregularidades en la superficie.

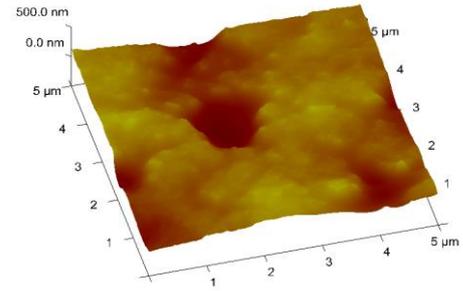
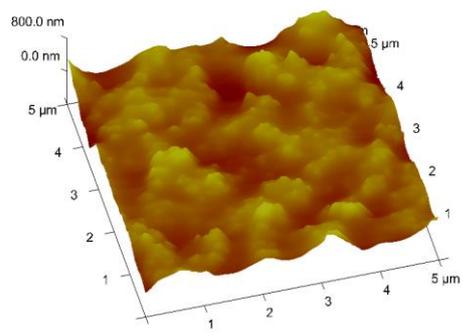
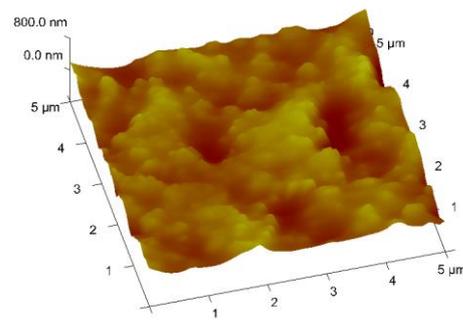
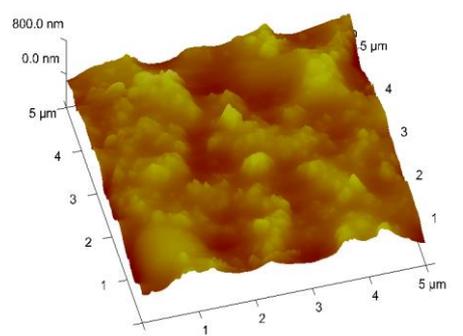
Tratamiento	Imagen 3D	Rugosidad Rq (nm)	Rugosidad Ra (nm)	Diámetro (nm)
Sin tratamiento		76±5	59±4	43±3
Plasma 30 minutos		99±6	78±4	44±2
Plasma 30+60 minutos		100±5	79±4	46±2
Plasma 60 minutos		106±5	84±4	46±2

Tabla 2. Imagen 3D, rugosidad media (Ra), rugosidad cuadrática media (Rq), y diámetro partículas alúmina y agregados muestras "cara al aire".

Se realiza el análisis de la rugosidad media y cuadrática media para un área escaneada de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ya que es el más apropiado para el tamaño de los elementos presentes en la imagen. Sin embargo, según el tamaño del área escaneada, se producen cambios en estos valores de la rugosidad. En general, la rugosidad aumenta con el área escaneada (25). Para evitar este efecto del tamaño del área escaneada estudiaremos más adelante la función densidad espectral de potencia (PSD).

El tratamiento afecta por igual a las distintas partes de la muestra. Se obtiene así una rugosidad similar para las distintas áreas analizadas de la misma muestra.

En cuanto al tamaño de las nanopartículas de alúmina presentes, vemos que no existen elevadas diferencias entre las muestras, lo cual es lógico pues el tratamiento con plasma no debe afectar al tamaño de las nanopartículas. Como hemos mencionado antes al analizar las imágenes topográficas y de fase, la aplicación de los diferentes tratamientos con plasma permite una mayor visibilidad de las nanopartículas percibiéndose zonas de acumulación de estas nanopartículas existentes previamente por debajo de la capa superficial. Esta acumulación dificulta el proceso de medición individual del diámetro de las partículas presentes. Además, esta acumulación es especialmente visible en las muestras tratadas con plasma de argón durante 30+60 minutos y durante 60 minutos, con plasma de aire.

A continuación, se estudia la función densidad espectral de potencia (PSD). Ya hemos comentado anteriormente la utilidad de esta función para analizar la evolución de la rugosidad de la superficie. Representa la amplitud de la rugosidad de una superficie en función de la frecuencia espacial de la rugosidad. Se escoge la PSD unidimensional para poder así disminuir la señal del ruido de la dirección de barrido (Fig. 33).

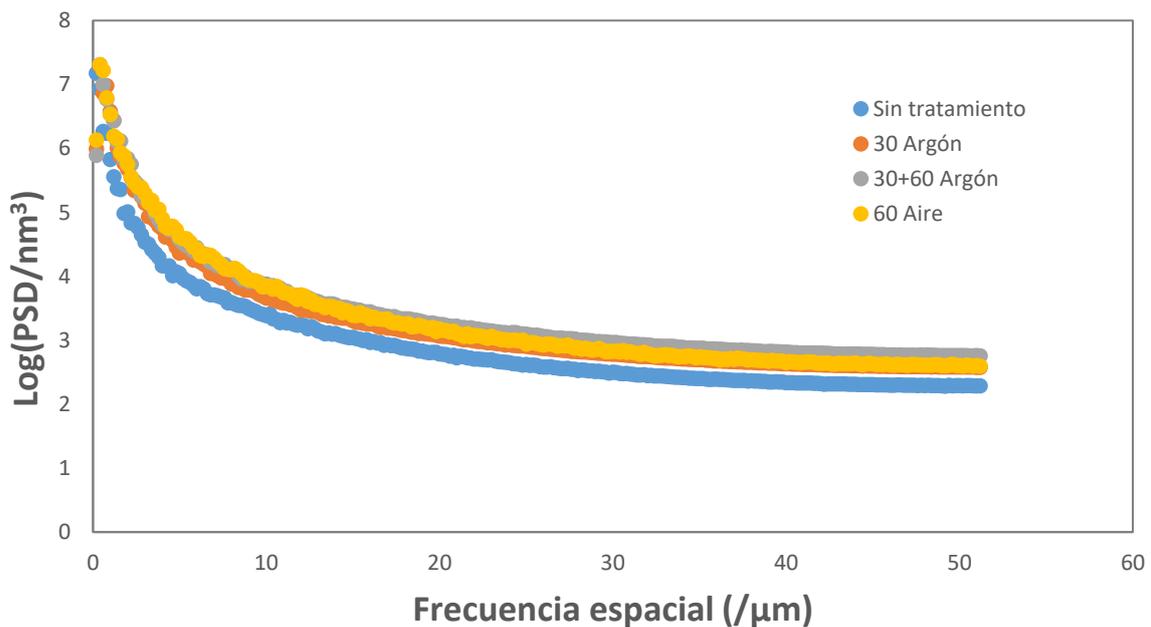


Fig. 33. PSD de la "cara al aire".

Como ya se ha mencionado previamente, una gráfica logarítmica de la PSD unidimensional frente a la frecuencia espacial, generalmente, produce una gráfica lineal en el rango medio de frecuencias. La pendiente de esta zona está directamente relacionada con la rugosidad equivalente, R_q (fr), y la dimensión fractal, $D(\text{fr})$. Para ello debemos acotar la zona media, donde aparezca una cierta linealidad, eliminando así el ruido de la medida (altas frecuencias) y los accidentes que aparecen en la superficie como rasguños o grietas (bajas frecuencias) (Fig. 34).

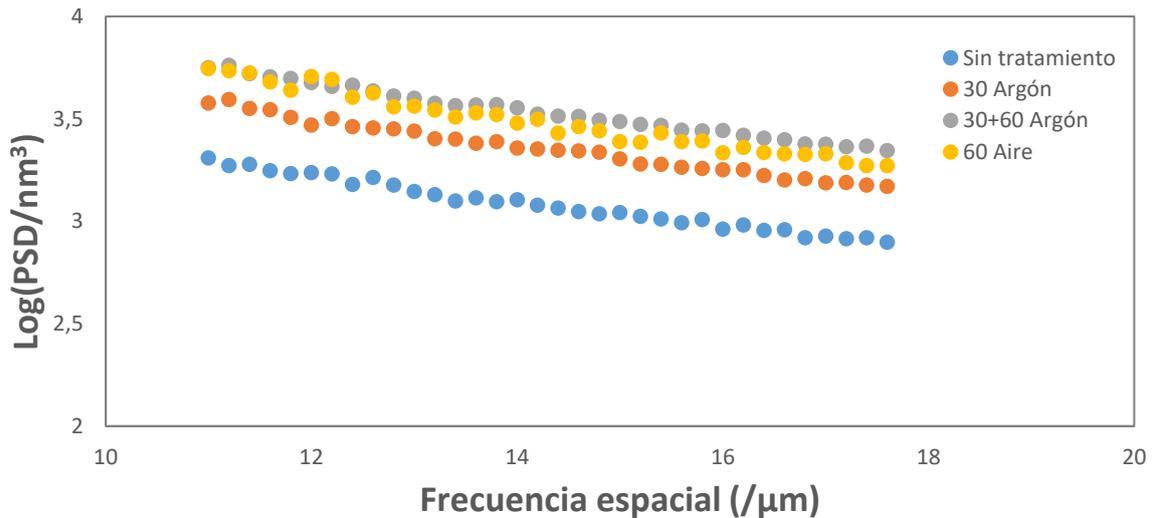


Fig. 34. Acotación PSD de la cara al aire.

Dado que, como hemos mencionado anteriormente, la rugosidad aumenta con el área escaneada, a través de la densidad espectral de potencia podemos analizar la superficie de las membranas con mayor exactitud. Para ello debemos realizar un filtrado adecuado de la señal para eliminar el ruido que afecta a las medidas y nos altera los resultados.

A partir de estos datos en la zona acotada, se obtiene información acerca de la superficie, en este caso, de la rugosidad. Lo comparamos en la Tabla 3, donde también se anota la potencia espectral total de la zona, la pendiente y la dimensión fractal.

Tratamiento	Potencia (nm²)	Rugosidad R_q (fr) (nm)	Pendiente (α)	D(fr) (Ecuación 5)
Sin tratamiento	8,08	2,84	-0,0605	2,470
Plasma 30 minutos	14,9	3,86	-0,0626	2,469
Plasma 30+60 minutos	20,6	4,54	-0,0612	2,469
Plasma 60 minutos	22,1	4,71	-0,0721	2,464

Tabla 3. Potencia, rugosidad R_q(fr), pendiente y dimensión fractal de la zona acotada a partir de PSD de la cara al aire.

La rugosidad de las membranas analizadas varía según los valores anteriormente descritos, obteniendo, como era de esperar, una rugosidad equivalente (R_q (fr)) menor que la rugosidad (R_q) dada anteriormente, ya que se han eliminado ciertos componentes de rugosidad que no corresponden a aspectos relevantes de la morfología de la superficie. El tratamiento con plasma da lugar a un aumento de la rugosidad de la superficie, como ya obtuvimos previamente en el análisis de las imágenes. La superficie a la cual se aplica el tratamiento con plasma de aire durante 60 minutos es la que presenta mayor rugosidad fractal. Sin embargo, la dimensión fractal de todas las muestras tiene un valor similar, en torno a 2,5 (entre 2D y 3D), a pesar de la variación

de su rugosidad. Es decir, se trata de superficies rugosas con un cierto carácter tridimensional.

Finalmente hay que mencionar, que desde el punto de vista de la permeación de gases es importante que las membranas de matriz mixta presenten una distribución regular de las partículas en el polímero. Esto es importante, porque la permeabilidad y selectividad de los gases que van a separar está condicionada por la interfase entre la partícula y el polímero. En este caso hemos visto que, si eliminamos el polímero superficial, en algún punto de la superficie aparece una partícula, como demuestran las imágenes de contraste de fases para las muestras tratadas con plasma de argón 30+60 minutos (Fig. 32-C) o las tratadas con aire 60 minutos (Fig. 32-D).

b) CARA DE LA MEMBRANA PEGADA AL VIDRIO EN SU FABRICACIÓN

A continuación, se analizan, de igual manera, la superficie de la “cara al vidrio” de las muestras de las membranas. En este caso debemos tener en cuenta que las muestras corresponden a un desmolado de la superficie del vidrio, es decir, la membrana toma la forma de la superficie del vidrio sobre el que se ha formado, incluyendo imperfecciones.

En primer lugar, obtenemos las imágenes sin realizar el tratamiento con plasma. Se realiza un primer barrido de la muestra con un área $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ (Fig. 36-A) y, posteriormente, para obtener una imagen libre de defectos con más resolución, se realiza un segundo barrido de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$. Se muestra la imagen de contraste de fase obtenida (Fig. 37-A).

Vemos en la figura 35 una comparativa entre las dos técnicas utilizadas (AFM y ESEM) para caracterizar la superficie de la “cara vidrio” de la membrana. De nuevo, igual que ocurría para la otra cara, se tiene una mayor resolución para la imagen obtenida por ESEM (Fig. 35-B) lo que nos permite ver con mayor claridad la distribución de las partículas de la superficie en comparación a la imagen obtenida por AFM (Fig. 35-A).

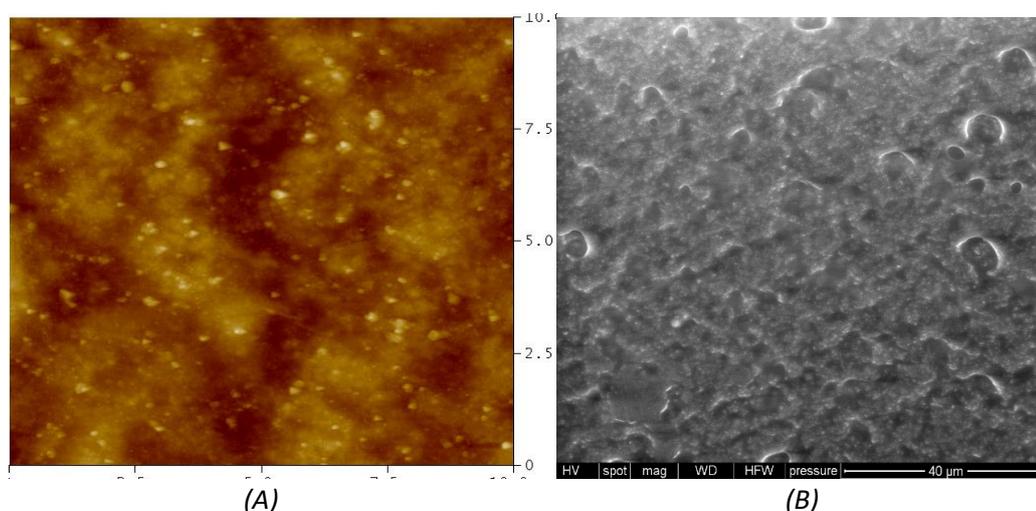


Fig. 35. Imagen de AFM (A) y ESEM (B) de la membrana sin tratar con plasma con nanopartículas de la “cara vidrio”.

Se estudia a continuación las imágenes topográficas y de fase de las muestras una vez aplicado cada uno de los tratamientos con plasma anteriormente mencionados.

I) Membranas tratadas durante un tiempo de 30 minutos con plasma de Argón (Fig. 36-B y Fig. 37-B).

II) Membrana tratada durante 30 minutos con plasma de Argón, e inmediatamente después durante 60 minutos (Fig. 36-C y Fig. 37-C).

III) Membranas tratadas durante un tiempo de 60 minutos con plasma de aire a baja presión (Fig. 36-D y Fig. 37-D).

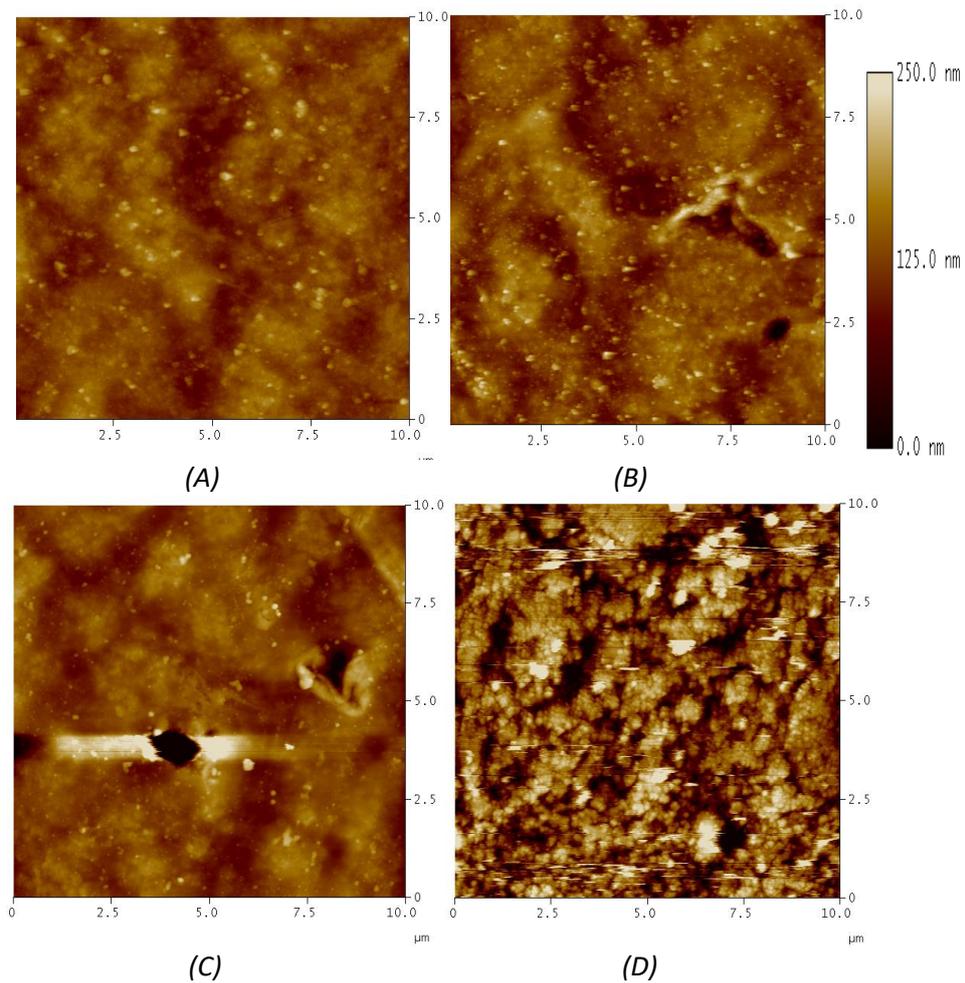


Fig. 36. Imágenes topográficas de AFM de la membrana sin tratamiento (A), con tratamiento de plasma de Argón 30 minutos (B), 30+60 minutos (C) y plasma de aire 60 minutos (D), “cara vidrio” (área barrida: $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$).

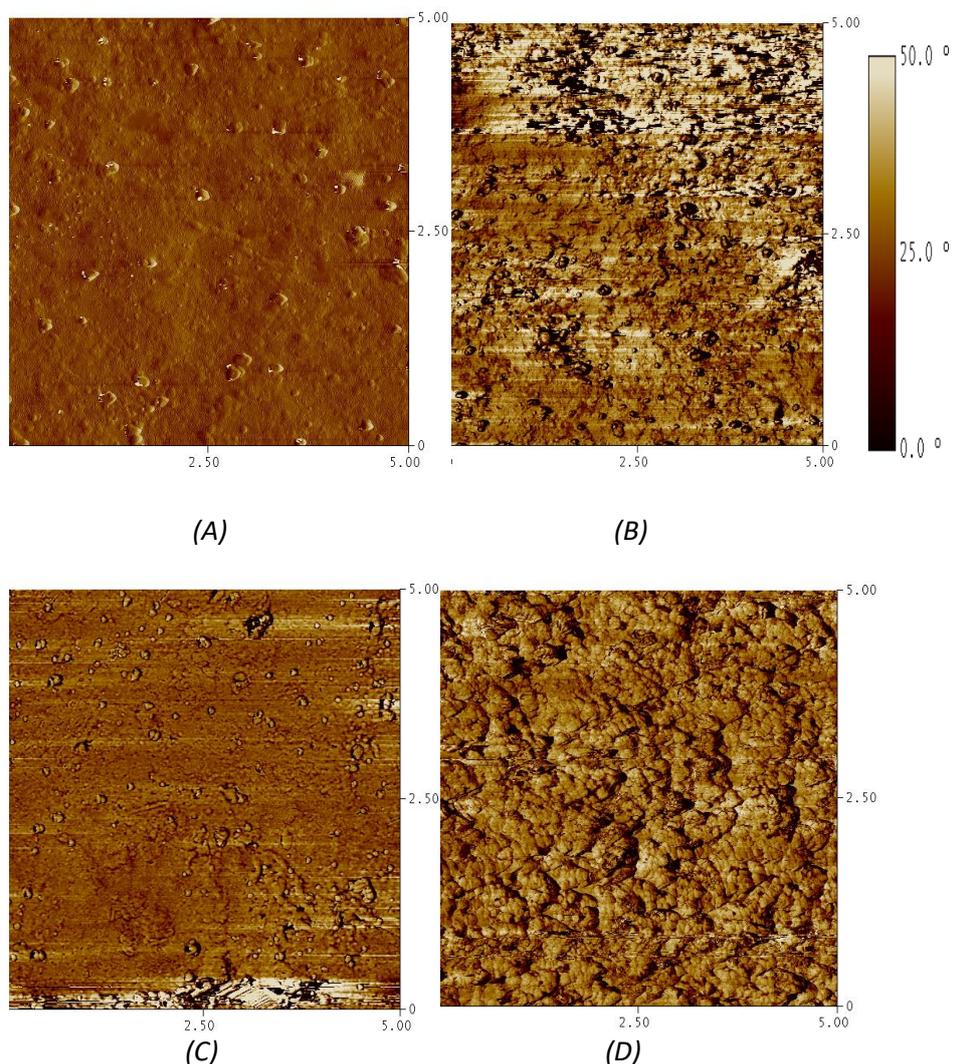


Fig. 37. Imágenes de contraste de fase de AFM de la membrana sin tratamiento (A), con tratamiento de plasma de Argón 30 minutos (B), 30+60 minutos (C) y plasma de aire 60 minutos (D), “cara vidrio” (área barrida: $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$).

En las imágenes de topografía y de contraste de fase de la cara de la membrana que estaba pegada al vidrio (Fig. 36 y Fig. 37), la definición es mejor que las obtenidas para la “cara al aire” de las muestras. Esto permite observar mejor las nanopartículas de alúmina presentes y las diferencias entre las muestras.

Podemos apreciar que, en la superficie de la muestra que no ha sido sometida a ningún tipo de tratamiento (Fig. 36-A, Fig. 37-A), se diferencian claramente las nanopartículas de alúmina en el polímero. Estas nanopartículas se encuentran sobre una superficie homogénea ya que no se observan cambios de fase significativos en la base de la superficie, la cual se corresponde con el polímero. Esto es debido a que, dado que las nanopartículas de alúmina tienen mayor densidad que la disolución polimérica, cuando la mezcla fluida (polímero disuelto en THF/nanopartículas) se deposita en el

vidrio, una gran cantidad de nanopartículas caen sobre el vidrio, de forma que la interfase vidrio membrana tiene una alta densidad de nanopartículas alineadas con el plano del vidrio

En las imágenes donde las membranas son tratadas durante 30 minutos (Fig. 36-B y Fig. 37-B), y 30+60 minutos con plasma de Argón (Fig. 36-C y Fig. 37-C), podemos observar que, como ocurría para la otra cara de la membrana, la visibilidad de estas nanopartículas aumenta en determinadas zonas debido a la eliminación de polímero por parte del plasma percibiéndose acumulaciones de nanopartículas de alúmina que había por debajo de la capa superficial.

También cabe destacar la existencia de una diferencia de altura menor entre las distintas zonas en comparación con la otra cara analizada, de lo cual, a priori, nos indica una menor rugosidad superficial. Esto es normal, ya que en este caso estamos analizando principalmente la geometría del molde donde se ha formado la membrana (lámina de vidrio). Además, la evaporación del disolvente se ha efectuado por la otra cara. Inicialmente, esta cara era menos rugosa como se puede ver si comparamos los datos de las tablas 2 y 4.

En la imágenes de topografía y de contraste de fase de las membranas, que han sido tratadas con plasma de aire durante un periodo de 60 minutos (Fig. 36-D, Fig. 37-D), encontramos una mayor diferencia con respecto a las otras membranas en cuanto a la visibilidad de las nanopartículas de alúmina y sus agregados, formándose zonas de gran acumulación de estas que previamente se encontraban en la matriz polimérica, lo que genera una superficie bastante irregular, y en la cual apenas se aprecia la base de polímero inicial de la membrana. Vemos que, en este caso, el plasma con aire es capaz de eliminar la totalidad del polímero y dejar las partículas desnudas. No obstante, dado que esta cara se ha formado con las partículas en contacto con el vidrio, su rugosidad es menor que la de la situación equivalente de la tabla 2.

En la Tabla 4 se muestran las representaciones en 3D de las muestras anteriores para un área ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$), así como sus valores de rugosidad y diámetro medio de las nanopartículas de alúmina presentes. Cada imagen 3D se ha adaptado la altura en Z a la rugosidad para que se puedan percibir la superficie en todas.

Vemos como en la tabla comparativa (Tabla 4) se produce un aumento ligero de la rugosidad media (R_a) y cuadrática media (R_q) de las muestras a las que se las ha realizado el tratamiento con plasma de Argón durante 30 minutos y durante 30+60 minutos respecto a las que no son tratadas. Pero las diferencias son demasiado pequeñas para considerarlas significativas. La diferencia es mayor en el caso de la membrana tratada con plasma de aire durante 60 minutos, como se aprecia en las imágenes en 3D de cada una de las muestras.

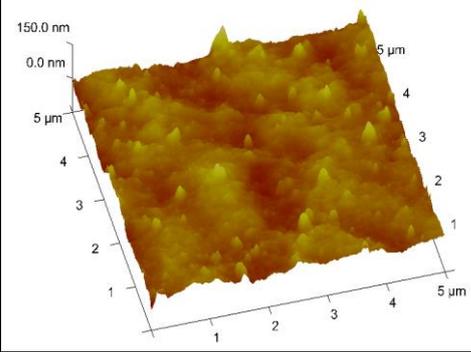
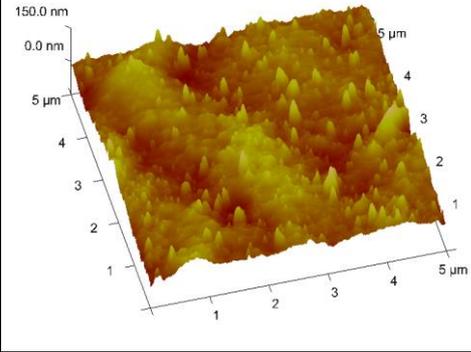
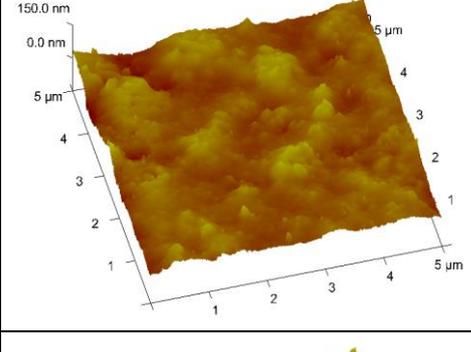
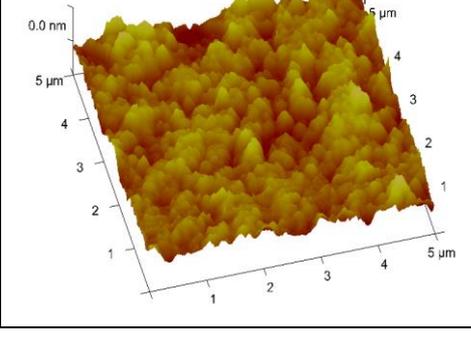
Tratamiento	Imagen 3D	Rugosidad Rq (nm)	Rugosidad Ra (nm)	Diámetro (nm)
Sin tratamiento		15 ± 2	12 ± 2	42 ± 3
Plasma 30 minutos		20 ± 2	16 ± 2	43 ± 3
Plasma 30+60 minutos		19 ± 3	16 ± 3	43 ± 4
Plasma 60 minutos		61 ± 4	48 ± 4	45 ± 3

Tabla 4. Imagen 3D, rugosidad media (Ra), rugosidad cuadrática media (Rq), y diámetro partículas alúmina y agregados muestras cara vidrio.

Pudimos deducir previamente, analizando las imágenes topográficas y de fase de las membranas, que la muestra sin tratamiento tiene una menor rugosidad que el resto, presentando un menor número de irregularidades y diferencias de alturas en la superficie.

La rugosidad de las membranas tratadas con plasma de Argón es similar, con diferencias muy pequeñas que están dentro del rango de error. Sí que encontramos una mayor diferencia en las rugosidades de la membrana tratada durante 60 minutos con plasma de aire, algo que queda claramente patente en la imagen en 3D. No obstante, en este caso se aprecia más claramente que el plasma de aire tiene mayor capacidad de devastar el polímero que el de argón. El plasma de aire es capaz de eliminar prácticamente todo el polímero que recubre las partículas, mientras que el Argón no. En el caso de la “cara al aire”, dada la distribución irregular de las nanopartículas en el plano superior, la devastación parcial de polímero con plasma de Argón produce un incremento grande de rugosidad, similar a la de las muestras tratadas con plasma de aire.

Una vez analizada la rugosidad de cada una de las caras de la muestra podemos ver que existen diferencias destacables entre los valores obtenidos en la “cara al aire” y la “cara vidrio”, siendo menor la rugosidad media y rugosidad cuadrática media de esta última. Esto nos indica que existe una cierta asimetría entre las dos caras, como ya se ha comentado por el proceso de fabricación de la membrana. Además, los efectos de sedimentación de las partículas hacen que su densidad sea mayor en la cara de la membrana que está en contacto con el vidrio en el proceso de fabricación.

En cuanto al tamaño de las nanopartículas de alúmina presentes, obtenemos que no hay diferencias destacables entre las muestras, lo cual es lógico ya que el tratamiento no debe afectar al tamaño de las nanopartículas. Esto nos reafirma en la adecuación del método para medir el tamaño de nanopartícula.

Como era de esperar, entre ambas caras tampoco existen diferencias destacables entre el tamaño de las nanopartículas de alúmina presentes.

También se analiza la función densidad espectral de potencia (PSD). En primer lugar, como ya hicimos anteriormente, se representa la amplitud de la rugosidad de la superficie en función de la frecuencia espacial de la rugosidad (Fig. 38).

A continuación, acotamos la zona media (Fig. 39), donde encontramos una linealidad aceptable, eliminando así el ruido de la medida (alta frecuencia) y los accidentes que aparecen en la superficie (baja frecuencia). La pendiente de esta zona está relacionada con la rugosidad, $R_q(fr)$.

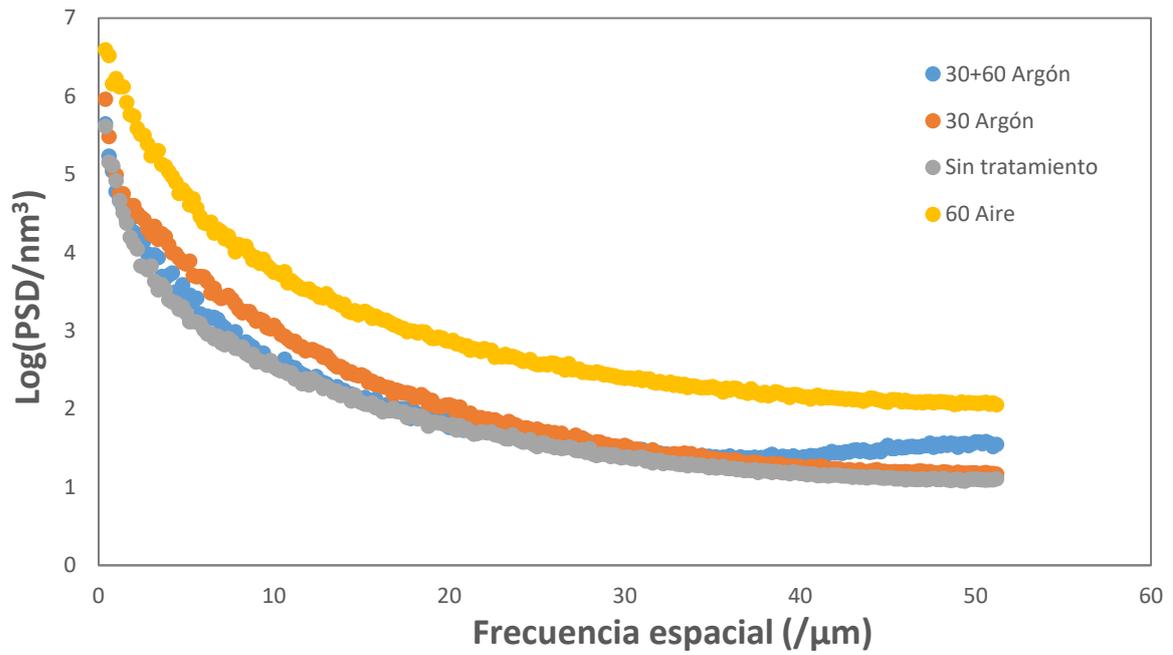


Fig. 38. PSD "cara vidrio".

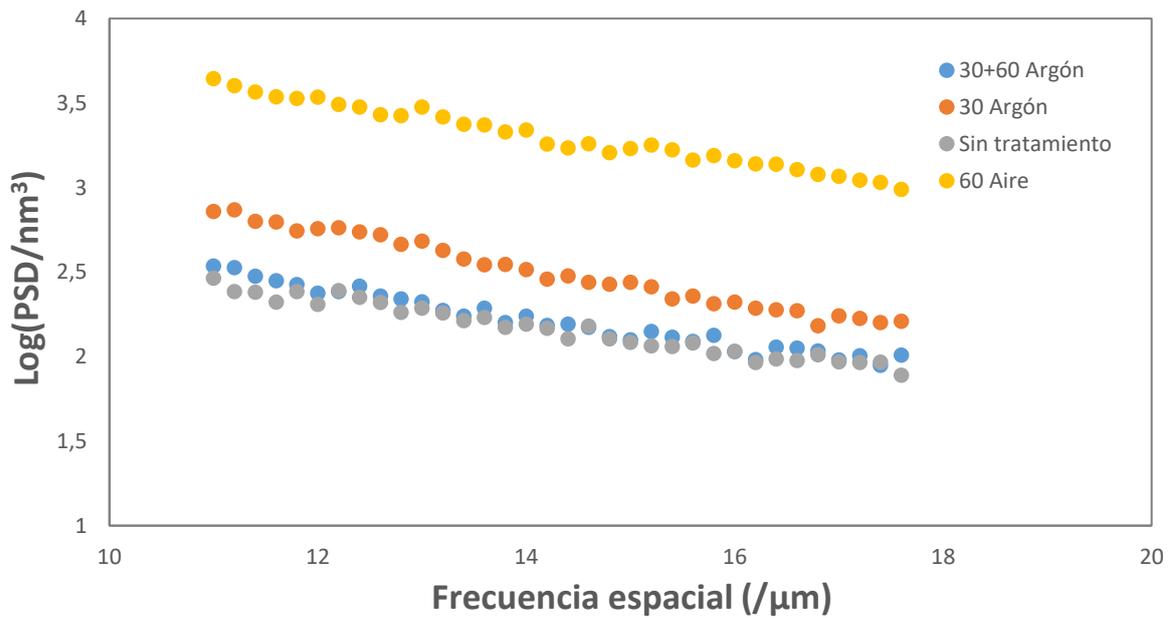


Fig. 39. Acotación PSD de la "cara vidrio".

A partir de los datos en la zona que hemos acotado, podemos extraer la información de la superficie, en este caso de la rugosidad. Lo podemos ver en la Tabla 5, donde también se anota la potencia total, la pendiente y la dimensión fractal de la zona.

Tratamiento	Potencia (nm²)	Rugosidad R_q (fr) (nm)	Pendiente (α)	D(fr) (Ecuación 5)
Sin tratamiento	1,24	1,11	-0,0783	2,461
Plasma 30 minutos	2,54	1,54	-0,1071	2,415
Plasma 30+60 minutos	1,42	1,19	-0,0843	2,458
Plasma 60 minutos	11,6	3,41	-0,0913	2,454

Tabla 5. Potencia, rugosidad R_q(fr), pendiente y dimensión fractal de la zona acotada PSD de la cara de la membrana desarrollada en vidrio.

Podemos comprobar como la rugosidad de las membranas analizadas varía según los valores obtenidos previamente, con valores de la rugosidad equivalente (R_q(fr)) menores que los de la rugosidad (R_q) obtenida previamente, como cabría esperar. El tratamiento de plasma da lugar a un aumento de la rugosidad de la superficie, aunque las diferencias son poco significativas para mostrar tendencias claras. Esto significa que cuando la devastación del polímero no es muy grande y la densidad de nanopartículas es alta, la rugosidad dependerá de la distribución de estas nanopartículas en la superficie. La superficie a la cual se aplica el tratamiento con plasma de aire durante 60 minutos es la que presenta un valor notablemente mayor de la rugosidad, como obtuvimos previamente en el análisis de imágenes. Al igual que en la “cara al aire”, el valor de la dimensión fractal está en torno a 2,5, y la diferencia en la rugosidad no se manifiesta en el carácter dimensional de la superficie.

6 CONCLUSIONES

En este trabajo se han analizado membranas formadas de polímero 6F6F a las que se les ha añadido un 20 % de nanopartículas inorgánicas de óxido de aluminio. Aunque no es objetivo de este trabajo el análisis funcional, la incorporación de estas nanopartículas de alúmina en la matriz polimérica busca mejorar la permeabilidad frente a la selectividad, con lo que se potencian propiedades favorables a la separación de gases. Mediante imágenes obtenidas por ESEM y AFM se ha podido observar la distribución de las nanopartículas en la matriz polimérica. Esta distribución es importante ya que la permeabilidad y selectividad de los gases que van a separar está determinada por la interfase entre la partícula y el polímero. Estas técnicas aportan información relacionada con la morfología, permitiendo conocer la estructura real de las muestras, sobre todo en las imágenes de cortes transversales. También se ha podido comprobar las diferencias en la distribución de las nanopartículas entre ambas caras de la membrana, siendo esta distribución más regular para la “cara vidrio” de la membrana, debido a la sedimentación de las partículas sobre el vidrio, lo cual hace que su densidad sea mayor sobre esta cara.

Estas membranas se han modificado, mediante diferentes tratamientos con plasma de Argón o de aire, buscando así alterar y modificar las características superficiales de la membrana. En este caso, se ha realizado el análisis mediante Microscopía de Fuerza Atómica.

Para el tratamiento con plasma de Argón durante un tiempo de 30 minutos hemos obtenido un aumento de la rugosidad de la superficie, en comparación con la membrana sin tratar. Los valores de la rugosidad de la membrana con este tratamiento muestran diferencias entre las dos caras de la muestra, obteniendo un valor de la rugosidad más bajo para la cara que estaba pegada al vidrio durante la producción de la membrana.

Para el tratamiento con plasma de Argón durante un tiempo de 30+60 minutos hemos obtenido un aumento de la rugosidad de la superficie, en comparación de la membrana sin tratar. Los valores de la rugosidad de la membrana con este tratamiento muestran, de nuevo, diferencias entre las dos caras de la muestra. También en esta ocasión, se obtiene un valor más bajo para la cara que estaba pegada al vidrio durante la fabricación de la membrana.

En cuanto a los resultados para el tratamiento con plasma de aire durante 60 minutos, aparece un aumento de la rugosidad de la superficie, en comparación de la membrana sin tratar para ambas caras. De nuevo obtenemos una menor rugosidad de la membrana para la cara que estaba pegada al vidrio.

Con el tratamiento durante 60 minutos con plasma de aire se obtiene una rugosidad de la superficie mayor respecto a los tratamientos con plasma de Argón,

aunque se obtienen valores muy similares en la rugosidad para la “cara al aire”. Este aumento de la rugosidad del tratamiento durante 60 minutos con plasma de aire respecto a los tratamientos con plasma de Argón es más notable para la cara de la membrana en contacto con el vidrio. Esto nos indica que el plasma de aire tiene mayor capacidad de devastación de polímero que el plasma de Argón.

No han aparecido diferencias notables en la rugosidad, en ambas caras de la muestra, entre el tratamiento durante 30 minutos y el tratamiento durante 30 + 60 minutos.

Para evitar el efecto que tiene el tamaño del área escaneada sobre la rugosidad usaremos la función densidad espectral de potencia (PSD), y así poder analizar la superficie de las membranas con mayor exactitud. Realizando un filtrado adecuado de la señal para eliminar el ruido que afecta a las medidas y nos altera los resultados, se ha obtenido la rugosidad equivalente. Estos valores muestran, de igual forma, un aumento de la rugosidad de la superficie de las membranas una vez aplicados los tratamientos con plasma. Se han obtenido valores de la rugosidad mayores para la “cara al aire” de la membrana. También se ha observado que el carácter dimensional de la rugosidad superficial en este tipo de muestras no se altera con el tratamiento con plasma y es muy similar para las dos superficies.

Como hemos podido comprobar, ambas caras de las membranas presentan diferencias en cuanto a sus valores de rugosidad, siendo más elevado el valor obtenido para la “cara al aire”. Esto nos indica que la membrana no es simétrica. Esto es debido a que la evaporación del disolvente se hizo sólo por la “cara al aire”.

En cuanto al tamaño de las nanopartículas de alúmina y agregados presentes en la muestra, no se han encontrado grandes diferencias entre las distintas muestras y tratamientos, lo que certifica la adecuación del método de análisis. Las pequeñas diferencias que puede haber están dentro del rango del error experimental del método lo cual es previsible ya que el tratamiento no debe afectar al tamaño de las nanopartículas. Este valor estimado a partir del análisis de las imágenes de AFM para ciertas medidas será algo distinto al valor exacto por diferentes motivos. Un motivo es la pérdida de resolución del programa al realizar sucesivos aumentos o aplicar filtros, lo cual dificulta la medida exacta del diámetro de la partícula. Otro motivo también es la convolución. El tip, al tener una forma piramidal, no puede recorrer totalmente el contorno de las nanopartículas, lo que dificulta poder determinar exactamente el diámetro de estas.

Se ha producido, sin embargo, un aumento destacable de la visibilidad de estas nanopartículas en el polímero al aplicar los tratamientos, ya que, como hemos visto, el plasma va eliminando el polímero presente, dejando a la vista zonas con grandes acumulaciones de nanopartículas de alúmina y agregados ya presentes previamente en la muestra, lo que da lugar a una superficie irregular. Esto puede verse reflejado en el aumento de la rugosidad y queda patente en las imágenes obtenidas en 3D de las membranas.

El aumento de la rugosidad de la muestra, como ha sido en nuestro caso, es una de las muchas aplicaciones y posibilidades que ofrecen los tratamientos con plasma de superficies, ya que permite modificar sus propiedades físicas y/o químicas. Además, el aumento de la rugosidad está relacionado con el aumento de la energía superficial del material. Esto permite modificar y mejorar las propiedades del material, entre las que encontramos, por ejemplo, mejoras en las propiedades adhesivas, mayor carácter hidrofílico, mayor humectabilidad, etc. Estas modificaciones en los materiales, hoy en día, son de gran importancia en numerosos aspectos tecnológicos e industriales, dotando al material de ciertas características apropiadas para la función requerida (16, 27).

Se puede concluir que el ESEM y el AFM son buenos instrumentos de análisis de superficies, ya que se pueden detectar cambios en éstas través de imágenes topográficas precisas; además el AFM nos permite obtener imágenes de contraste de fase, mediante las cuales podemos estudiar numerosas propiedades de las superficies como la rugosidad, composición química y estructural, tamaño y distribución de poros y nanopartículas, viscoelasticidad, etc.

7 BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS

1. Aguilar J., *"Fenómenos de Transporte a través de Membranas"* Universidad Complutense Madrid (1983).
2. Calvo J.I., *"Caracterización de membranas de microfiltración. Aspectos estructurales y funcionales"*, Tesis doctoral, Universidad de Valladolid (1995).
3. Hernández A., Tejerina F., Arribas J.I., Martínez L., Martínez F., *"Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa"*, Universidad de Murcia (1990).
4. Palacio Martínez L., *"Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas"* Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (1999).
5. Goddard J.M., Hotchkiss J.H., *"Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds."*, *Prog. Polym. Sci*, 32 (2007) 698-725.
6. Castro E.F., Achete C.A., Simao R.A., Habert A.C., *"Surface modification of porous polymeric membranes by RF-plasma treatment"*, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. With Mater. Atoms* 175 (2001) 732-736.
7. Harrison R., Lunt G.G., *"Biological membranes; their structure and function"*, Blake Ed. Springer, Londres (1980).
8. www.iespando.com, consultada Marzo 2020.
9. Bhave R.R., *"Inorganic membranes: Synthesis, characterization and applications"* Ed. Springer, Nueva York (1991).
10. Larbot A., Guizard C., Julbe A., Cot L., *"Inorganic Membranes: new concepts and developments"*, *"Membranes Processes and Applications"*, Hernández A., ESMST, Valladolid (1993).
11. Ruano Díaz M., *"Fabricación de nanopartículas metálicas por métodos físicos con tamaño, composición química y estructura controlados. Nanopartículas de Co, Au, Ag, aleación Ag-Au y Ag-Au-Pd, y Ag-Au"* Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (2013).
12. McCaffrey R.R., McAtee R.E., Grey A.E., Allen C.A., Cummings D.G., Appelhans A.D. *"Inorganic membranes technology"*, *Sep. Sci. Technol* 22 (1987) 873-887.
13. Young R.J, Lovell P.A., *"Introduction to Polymers"*, Chapman and Hall, London (1991).
14. Chi-Ming Chan, *"Polymer Surface Modification and Characterization"*, Ed. SPE (1994).
15. Basset DC. *"Principles of Polymer Morphology"*, MW Thompson, Ed. Cambridge, Cambridge University (1981).

16. "Polymer Surface Modification: Relevance to adhesión" Ed. K.L. Mittal (2009).
17. Cowie J.M.G., "Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials", Chapman and Hall, London (1991).
18. Strathmann H., "Membrane separation processes", *J. Memb. Sci.* 9 (1981) 121-189.
19. Abaticchio P., Bottino A., Roda G.C., Capannelli G., Munari S., "Characterization of ultrafiltration polymeric membranes", *Desalination and wáter treatment* 78 (1990) 235-255
20. Hurtado C.F, Cancino-Madariaga B., Torrejón C., Torrejón y Pinto V. "Separation of nitrite and nitrate from water in aquaculture by nanofiltration membrane", *Desalination and water treatment* 57 (2016) 1-13.
21. Dietz P., Hansma P.K., Inacker O., Lehmann H.D., Herrmann K.-H., "Surface pore structures of micro- and ultrafiltration membranes image with the atomic forcé microscope", *J.Memb. Sci.* 65 (1992) 101-111.
22. Tena A., Fernández L., Sánchez M., Palacio L., Lozano A.E., Hernández A., Prádanos P., "Mixed matrix membranes of 6FDA-6FpDA with surface functionalized γ -alumina particles. An analysis of the improvement of permselectivity for several gas pairs", *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 2227-2235.
23. Marchese J., Anson M., Ochoa N.A., Prádanos P., Palacio L., Hernández A., "Morphology and structure of ABS membranes filled with two different activated carbons", *Chem. Eng. Sci.*, 61 (2006) 5448-5454.
24. Anson J., Marchese E., Garis N., Ochoa C., "ABS copolymer-activated carbon mixed matrix membranes for CO₂-CH₄ separation" *J. Membr. Sci.*, 243 (2004) 19-28.
25. Sandoval Olvera I., González Muñoz P., Darío Díaz R., Maroto Valiente A., Nelio Ochoa A., Francisco Carmona J., Palacio Martínez L., Calvo J.I., Hernández A, Ávila Rodríguez M., Prádanos P., "Morphological, Electrical, and Chemical Characteristics of Poly(sodium 4-styrenesulfonate) Coated PVDF Ultrafiltration Membranes after Plasma Treatment", *Polymers* 11 (2019) 1689.
26. Sandoval Olvera I. "Tratamiento plasma" Tesis Doctoral, Departamento de Química, Universidad de Guanajuato, México (2016).
27. Fombuena Borràs V., "Investigación en los mecanismos de mejora de la adhesión superficial de polietileno mediante técnicas de alto rendimiento medioambiental basadas en plasma atmosférico", *Universistad Politécnica de Valencia* (2012).
28. Ángel J. Díaz, "Correlación entre Tratamientos Superficiales de Plasma en Vacío y Atmosféricos en Polímeros", *PFC* (2010).
29. Recio R., Palacio L., Prádanos P., Hernández A., Lozano A., Marcos A., de la Campa J.G., Abajo J., "Gas separation of 6FDA-6FpDA membranes: Effect of the solvent on polymer surfaces and permselectivity" *Jorunal of Memb. Sci.* 293 (2007) 22-28.

30. Wyart Y., Georges G., Deumié C., Amra C., Mouli P., "Membrane characterization by microscopic methods: multiscale structure", *J. Membr. Sci.* 315 (2008) 82-92.
31. Tortora G.J., Funke B. R., Case C.L., "Introducción a la microbiología", Ed. Médica Panamericana (2007).
32. 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) 229-232.
33. Vilaso Cadre J. E., "Microscopía de Fuerza Atómica", Universidad Autónoma de San Luis Potosí (2020).
34. Haugstad G. "Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications", John Wiley & Sons (2012).
35. Beanland R., Goodhew P. J., Humphreys J., "Electron Microscopy and Analysis". Taylor and Francis, London (2001).
36. Palacio L., Rodriguez 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).
37. Zhou W., Wang Z.L., "Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications" Ed. Springer (2007).
38. 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.
39. Binning G., Quate C.F., Gerber Ch., "Atomic force microscopy", *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930-933.
40. Master T.J., Hobbs J.K., Barham P.J., Miles M.J., "AFM Study of in situ Real Time Polymer Crystallization and Spherulite Structure", *Probe Microscopy* 1 (1997) 43-56.
41. Sergei Magonov N., Myung-Hwan Whangbo, "Surface Analysis with STM and AFM", *Digital Instruments, Department of Chemistry, USA* (1996).
42. Stokes D., "Principles and Practice of Variable Pressure: Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)", John Wiley & Son (2008).
43. Hansma P.K., Tersoff J., "Scanning tunneling microscopy", *J. Appl. Phys.*, 61 (1987) R1-R24.
44. Malhave K, *Handbook of Nanoscience and Nanotechnology*.
45. Barry Carter C., David Willis B., "Transmission Electron Microscopy", Ed. Springer (2009).

46. *École polytechnique universitaire de Lille, Science des Matériaux.*
47. Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E., "Surface studies by scanning tunneling microscopy", *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 57-61.
48. Bowen W.R., Hilal N., Lovitt Johnson D. "Basic Principles of Atomic Force Microscopy", Ed. Elsevier (2009).
49. Cahn R. W., "Concise Encyclopedia of Materials Characterization", Elsevier Sci., Oxford (2005).
50. 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) 289-296.
51. West P., Starostina N., "A Guide to AFM Image Artifacts", *Pacific Nanotechnology* (2004).
52. Güntherodt H.J., Anselmetti D., Meyer E., "Forces in Scanning Probe Methods", Ed. Springer (2012).
53. www.spmtips.com, consultada Julio 2020.
54. Daza García R., "Desarrollo de un procedimiento para la observación y caracterización mecánica de células sobre sustratos opacos mediante microscopía de fuerzas atómicas: aplicación al estudio de linfocitos" Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid (2014).
55. "NanoScope Software 6.13 User Guide", Veeco Instruments Inc.
56. www.sandvik.coromant.com, consultada Abril 2020.
57. Yuxuan Gong Y., Scott T. Mixture, Peng Gao, Nathan Mellott P., "Surface Roughness Measurements Using Power Spectrum Density Analysis with Enhanced Spatial Correlation Length", *J. Phys. Chem. C* 120, 39 (2016) 22358–22364.
58. Pfeifer P., Wu Y. J., Cole M. W., Krim J., "Multilayer Adsorption on a Fractally Rough Surface" *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 1997-2000.
59. Mitchell M.W., Bonnell D.A., "Quantitative topographic analysis of fractal surfaces by scanning tunneling microscopy", *Journal of Materials Research*, 5 (1990) 2244-2254.
60. Gómez-Rodríguez J.M., Asenjo A., Salvarezza R.C., Baró A.M., "Measuring the fractal dimension with STM: application to vacuum-evaporated gold", *Ultramicroscopy* 42 (1992) 1321-1328.
61. www.harrickplasma.com, consultada Junio 2020.
62. <https://imagej.nih.gov/ij/index.html>, consultada Junio 2020.