



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

Determinación de Propiedades Viscoelásticas Mediante Microscopía de Fuerza Atómica

Autor: Marta María San Juan Mucientes

Tutores: Laura Palacio Martínez y Antonio Hernández Giménez



Universidad de Valladolid

Departamento de Física Aplicada

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

CERTIFICAN

Que la presente memoria, titulada “**Determinación de Propiedades Viscoelásticas Mediante Microscopía de Fuerza Atómica**”, ha sido realizada bajo su dirección por **D^a Marta María San Juan Mucientes**, 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 30 de junio de 2015

A blue ink signature of Laura Palacio Martínez, consisting of several overlapping loops and a vertical stroke at the end.

Fdo.: Laura Palacio Martínez

A blue ink signature of Antonio Hernández Giménez, featuring a large, circular loop at the top and several vertical strokes below.

Antonio Hernández Giménez

AGRADECIMIENTOS

Afirmar que con este trabajo se llega al final de la etapa, sería un error, esto simplemente es un paso más en el inicio de un nuevo proyecto de vida, el cuál comencé hace ya 5 años. He de decir que no creo haya sido fácil llegar hasta aquí, pero haciendo un balance general y aunque a veces todo pareciese truncarse, puedo asegurar que han ganado los momentos buenos por encima de todo.

Durante todo este tiempo he recibido el apoyo de mucha gente que me ha rodeado; me han felicitado cuando las cosas salían bien y también me han animado a seguir cuando todo parecía ir mal.

Por eso, quiero dar las gracias, en primer lugar a mis padres, porque sois los mejores, porque siempre estáis y estaréis ahí; a mi hermano Jesús y a Simona, por sus ánimos y su frase “tranquila Marta, que todo llega”; y por supuesto, también darle las gracias a mi hermano Rubén, que sé que me apoya, aunque de esa forma tan peculiar que tiene él de hacer las cosas.

Gracias también a esos compañeros, que habéis hecho que cada suspenso doliese un poco menos y que habéis llenado de anécdotas cada uno de los días de este periodo, ahora sí que sí, solo os puedo definir como amigos.

Y por último y no menos importante, quiero dar las gracias a todos los que han hecho que este Trabajo Fin de Grado esté terminado, muchísimas gracias por darme la oportunidad de entrar en un mundo que desconocía totalmente y que ahora mismo estoy convencida de que será el inicio de una nueva vida. Creo que he aprendido mucho, pero sobre todo he visto cómo aquello que en las aulas parecía no tener ningún sentido, realmente sí que es de gran una utilidad. Gracias a mis tutores, Laura y Antonio, por todo lo que me habéis enseñado en estos meses, por la paciencia que habéis tenido conmigo y por el interés que habéis despertado en mí por la física aplicada. Y por supuesto, muchas gracias a Pedro y a Sara, por vuestra ayuda y por todo el tiempo que me habéis dedicado.

A todos, muchas gracias.

Contenido

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | RESUMEN / ABSTRACT | 4 |
| 2 | INTRODUCCIÓN | 5 |
| 3 | MEMBRANAS | 6 |
| 3.1 | Caracterización de las Membranas | 8 |
| 3.2 | Tratamiento de la Membrana con Polidopamina y Medida de la Permeabilidad | 9 |
| 3.2.1 | Preparación de la Disolución y Tratamiento | 11 |
| 3.2.2 | Medida de la Permeabilidad..... | 13 |
| 3.2.3 | Resultados | 14 |
| 4 | MICROSCOPIA DE SONDA DE BARRIDO SPM (Scanning Probe Microscopy) | 15 |
| 4.1 | Microscopía de Efecto Túnel STM (Scanning Tunneling Microscopy)..... | 16 |
| 4.2 | Microscopía de Fuerza Atómica AFM (Atomic Force Microscopy) | 18 |
| 4.2.1 | Modos de Operación del AFM..... | 21 |
| 4.2.2 | Materiales y Tipos de Tips y Cantilevers..... | 25 |
| 4.3 | Descripción del Microscopio Utilizado | 27 |
| 4.4 | Medidas Experimentales y Resultados..... | 32 |
| 5 | ÁNGULO DE CONTACTO | 38 |
| 6 | CONCLUSIONES | 42 |
| 7 | REFERENCIAS | 43 |
| 8 | LISTA DE FIGURAS | 45 |

1 RESUMEN / ABSTRACT

En este trabajo se ha modificado la superficie de una membrana de nanofiltración HL con un tratamiento de polidopamina. Dicha membrana ha sido analizada mediante microscopía de fuerza atómica, donde se ha podido comprobar que se han modificado sus propiedades viscoelásticas, además de producirse cambios en la rugosidad. La pérdida de permeabilidad en la membrana, es una consecuencia directa provocada por el tratamiento realizado. Mediante la medida del ángulo de contacto se ha visto como se ha producido una variación en la polaridad superficial de la membrana, volviéndose más hidrófila que la original.

In this work, a nanofiltration membrane surface has been modified with a polymer, polydopamine. This membrane has been analysed by atomic force microscopy. With this technique, it has been verified the change in the viscoelastic properties of the surface and also in the roughness. The permeability losing of the membrane is a direct consequence of the polydopamine treatment. By the contact angle measurement a change in wettability is detected, resulting the treated membrane more hydrophilic than the untreated one.

2 INTRODUCCIÓN

Este trabajo tiene como objetivo el estudio de la modificación de la superficie de una membrana polimérica mediante el cambio en sus propiedades viscoelásticas. El comportamiento funcional de dichas membranas puede cambiar notablemente con tratamientos superficiales, con recubrimientos, etc. En el caso de las membranas usadas en la purificación de agua, como es el caso de la membrana estudiada en este trabajo, es importante disminuir el ensuciamiento que se produce durante el filtrado, ya que este reduce el rendimiento de la membrana y disminuye su tiempo de vida. Para ello, una de las posibles soluciones es el recubrimiento de la membrana con un polímero, como la polidopamina.

Para la caracterización de las nuevas propiedades de las membranas modificadas se ha utilizado como técnica de análisis la microscopía de fuerza atómica (AFM), la cual nos permite conocer la nueva morfología de la superficie y sus propiedades viscoelásticas. Además, el trabajo se ha complementado con la medida del ángulo de contacto, la cual nos ha permitido ver como se ha modificado la hidrofobicidad superficial de la membrana. Propiedad directamente relacionada con la interacción de la superficie con ciertos compuestos ensuciantes.

3 MEMBRANAS

Como definición general se puede decir que una membrana es una barrera que separa o conecta dos regiones diferentes y que controla el intercambio de energía y materia entre las dos regiones.

Las membranas nos son una innovación reciente, de hecho forman parte de nuestra vida diaria, sin ir más lejos, estamos formados por varios tipos de membranas. Sin embargo, la preparación de membranas sintéticas y su utilización a nivel industrial, se ha desarrollado recientemente, aunque a gran velocidad, debido a la multitud de aplicaciones prácticas que se les pueden dar.

Actualmente, entre otras, las membranas se utilizan para la producción de agua potable, mediante procesos de filtrado, a partir de agua salada o aguas residuales; para la separación de gases, son esenciales en el control de las emisiones de gases contaminantes; para la industria alimenticia, se utilizan en todo tipo de procesos de filtrado. Tampoco se puede despreciar su importancia en el ámbito de la medicina, donde se utilizan para la creación de órganos artificiales y la liberación controlada de fármacos. **(1-2)**

Existen diferentes tipos de membranas, de las cuales se puede hacer una primera clasificación en función de su origen; pueden ser biológicas, que son aquellas que forman parte de los seres vivos, o sintéticas que se pueden clasificar a su vez de acuerdo a su composición, aplicación, estructura y forma. **(2)**

- Composición: Orgánicas, inorgánicas y mixtas.
- Aplicación: separación de gases, destilación de agua, diálisis, ultrafiltración, microfiltración, nanofiltración, electrodiálisis...
- Estructura: homogénea, asimétrica o compuesta.
- Forma: laminar, fibra hueca, tubular o un revestimiento.

En el siguiente esquema (Figura 3-1) se puede obtener una idea general de los tamaños de las partículas que pueden atravesar las membranas en algunos procesos.

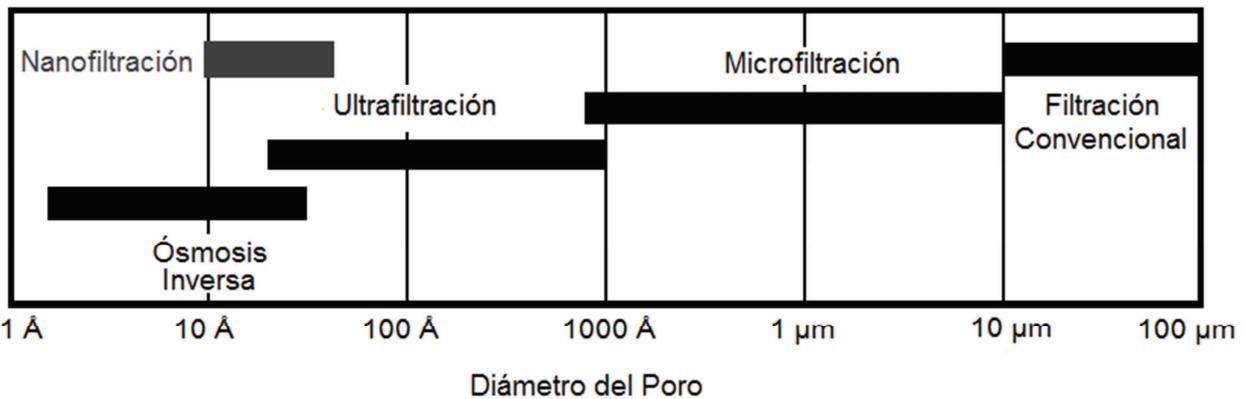
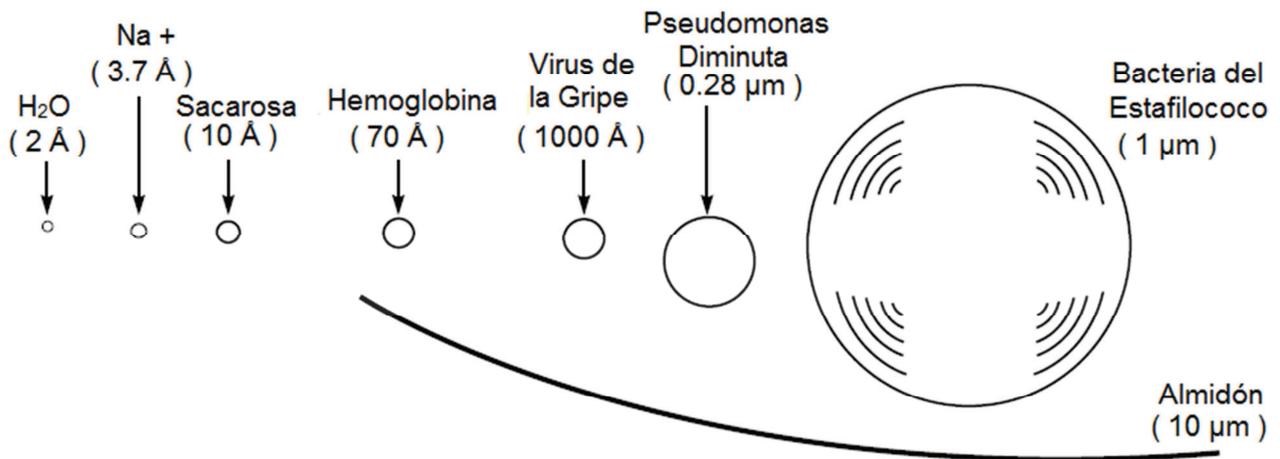


Figura 3-1 Tamaño relativo de los diferentes solutos que son eliminados por cada tipo de membrana (3).

La membrana utilizada para este trabajo, es una membrana de origen sintético, de composición polimérica, estructura compuesta, forma laminar y cuya aplicación es la nanofiltración. La nanofiltración es un proceso de membrana en el que la separación se realiza debido a un gradiente de presión y el tamaño de poro es del orden del nanómetro. Es una membrana comercial, fabricada por GE Water & Process Technologies. Esta membrana de nanofiltración, H-serie de capa fina, se caracterizan por la retención de moléculas orgánicas no cargadas, con un peso molecular aproximado de 150-300 daltons, e iones divalentes. Es una membrana de poliamida fabricada por polimerización interfacial sobre un soporte poroso de polisulfona. En la Figura 3-2 se muestra la estructura.

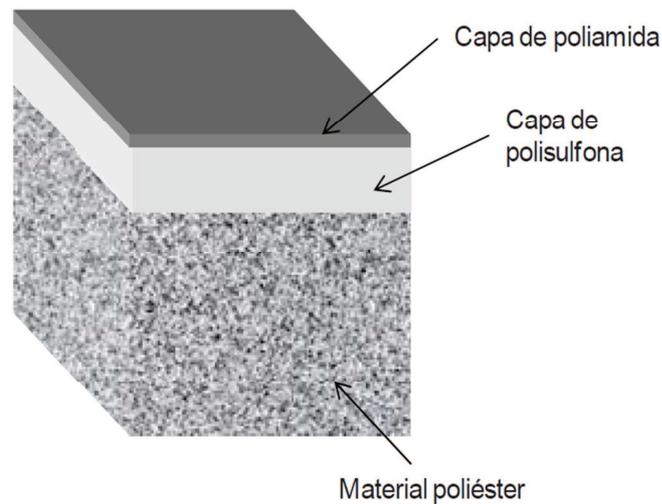


Figura 3-2 Estructura de la membrana (4)

3.1 Caracterización de las Membranas

Lo que se pretende con la caracterización de las membranas es la predicción de sus prestaciones frente a los procesos en los que se utilizan. Lo ideal sería que a partir de una caracterización morfológico-estructural adecuada se pudiesen predecir con total exactitud el comportamiento y el rendimiento de la membrana, sin embargo, no siempre es posible obtener todos los parámetros que harían esto posible. Estos parámetros se dividen en dos grandes grupos: estructurales y funcionales.

La caracterización estructural supone la determinación de los siguientes parámetros: determinación estadística del tamaño de los poros, morfología y tamaño medio de los poros, densidad superficial de los poros, porosidad en volumen, tortuosidad de los poros y rugosidad.

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

Las técnicas o métodos experimentales, más importantes, utilizados en la caracterización son: la microscopía electrónica, métodos basados en el punto de burbuja, porosimetría de mercurio, métodos de adsorción-desorción, permoporometría, termoporometría, test de retención de solutos, métodos espectroscópicos y la microscopía de fuerza atómica, la cual trataremos en este trabajo. (2)

3.2 Tratamiento de la Membrana con Polidopamina y Medida de la Permeabilidad

Un grupo muy amplio de membranas lo constituyen aquellas fabricadas con polímeros, ya que su coste (dependiendo del polímero) es asequible y además tienen una gran versatilidad a la hora de funcionalizar dichos polímeros. Sin embargo, uno de los problemas que tienen estas membranas es su facilidad para la adsorción de contaminantes orgánicos que provocan su ensuciamiento y por lo tanto disminuye su eficiencia y aumenta el coste del proceso. Existen varios estudios sobre la mejora de las propiedades de las membranas a partir de distintos tipos de tratamientos (5-6). Este tipo de recubrimientos tiene el inconveniente de que la capa de polímero opone una resistencia a la transferencia de masa, por lo que se reduce la permeabilidad de las membranas. Más recientemente se han propuesto tratamientos con otros polímeros, impidiendo que las membranas se ensucien en los procesos de filtrado (7).

En este caso, se ha realizado un tratamiento con polidopamina sobre la membrana original. La efectividad del tratamiento se ha analizado estudiando la variación de las propiedades viscoelásticas, el ángulo de contacto y la permeabilidad. La polidopamina se ha presentado en los últimos años como un agente de modificación superficial con aplicación en muchos campos: biotecnología, electroquímica, nanotecnología o membranas (8). Su propiedad más importante en este campo es proporcionar carácter hidrófilo a una superficie haciéndola menos afín a los agentes ensuciantes.

La Dopamina (DPA) según su estructura química es una catecolamina, su formulación es: $C_6H_3(OH)_2-CH_2-CH_2-NH_2$. Cuando polimeriza se transforma en Polidopamina (PDA) (Figura 3-3). El proceso de polimerización se produce por oxidación. La estructura química detallada de la PDA es todavía objeto de investigación, ya que hay estudios que sugieren que es más un agregado supramolecular que un polímero acoplado covalentemente (9).

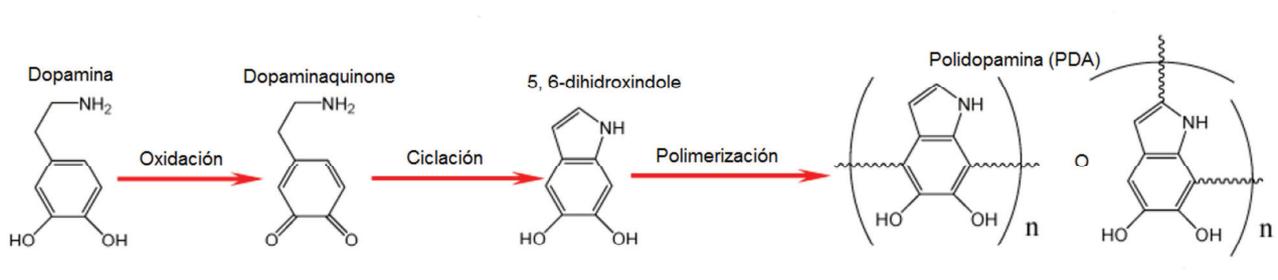


Figura 3-3 Proceso de polimerización de la DPA (10).

Introduciendo la membrana en una disolución de PDA, lo que se pretende es que se deposite sobre ésta una fina capa del polímero. La cantidad de PDA depositada va a depender del tiempo que se mantenga la membrana en la disolución. Y por tanto, sus propiedades también se verán modificadas en función del tiempo de tratamiento.

En la Figura 3-4 se pueden ver, en el caso de una membrana de ultrafiltración, la relación entre las variaciones de espesor de la capa y la permeabilidad con el tiempo de tratamiento.

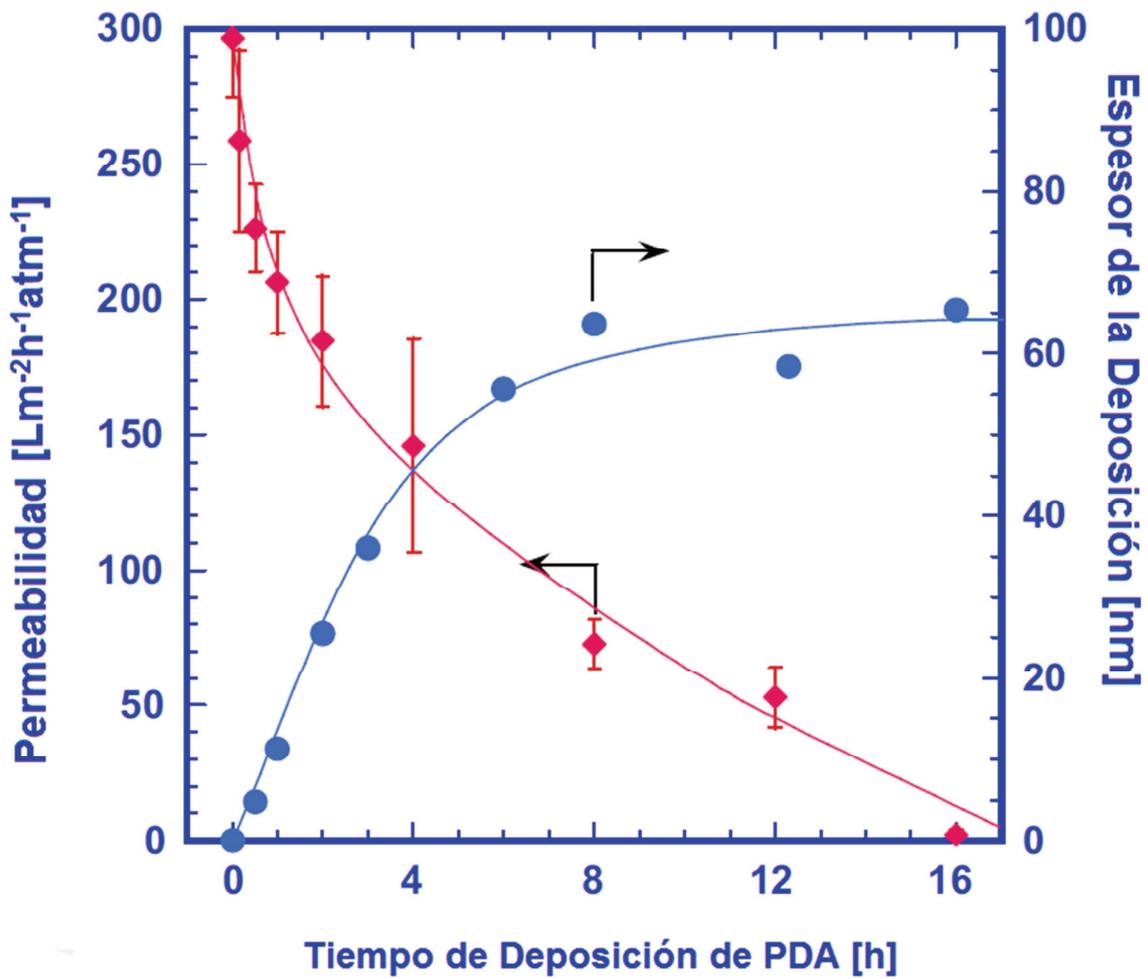


Figura 3-4 Relación del espesor de la capa y la permeabilidad con el tiempo de tratamiento (11).

3.2.1 Preparación de la Disolución y Tratamiento

La disolución se prepara a partir de Clorhidrato de Dopamina y un buffer (solución reguladora) de Clorhidrato Trizma.

Para la preparación de 500mL del buffer se disuelven 0.908g de Tris en 250mL de agua desionizada. Se le añade una disolución de HCl (con una concentración 0.1 M) hasta obtener un pH de 8.1, para ello se van añadiendo gotas, hasta que el pH-metro indique la acidez deseada. Finalmente, la disolución se completa con más agua hasta 500mL, que es el volumen de buffer que se quiere obtener.

Una vez realizado el buffer, el siguiente paso es hacer la disolución final con la dopamina. Para ello, se utilizan 50mL de buffer y 0.1 g de dopamina. Esta disolución, se debe realizar justo antes de empezar el tratamiento, ya que polimeriza rápidamente.

El tratamiento de la membrana se va a realizar en una celda de filtrado convencional “dead-end” agitada (STERLITECH™ HP4750), donde la membrana está en contacto con la disolución de polidopamina. La muestra se corta con geometría circular con el fin de situarla en el interior de la celda. En esta misma celda se realiza el tratamiento con la polidopamina y se mide la permeabilidad.



Figura 3-5 Celda de filtración Dead-End STERLITECH™ HP4750.

El tratamiento consiste en mantener la membrana en la disolución con una agitación constante, sin que el agitador toque la membrana, para que la deposición de polidopamina sobre ésta sea homogénea. La agitación en este proceso es importante ya que va a hacer que la disolución se oxigene favoreciéndose la polimerización de la dopamina.

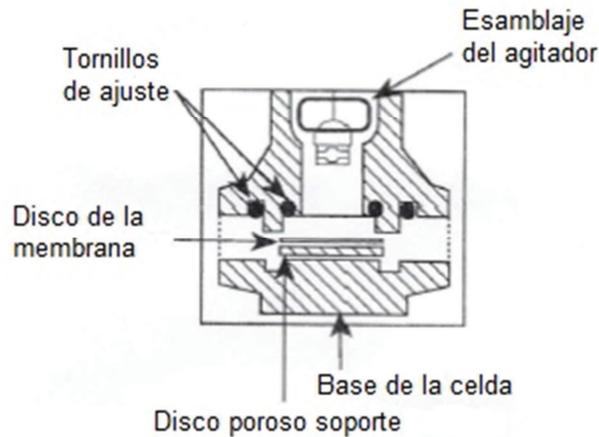


Figura 3-6 Detalle de la celda STERLITECH™ HP4750, donde va colocada la membrana y el agitador (parte inferior de la celda).

Los tiempos para los que se ha realizado el tratamiento son: 30, 60, 180 y 360 minutos. Estos tiempos se han elegido porque se consideran representativos, ya que en la Figura 3-4 se puede ver como las máximas variaciones se producen en las 6 primeras horas de tratamiento.

Después de mantener la membrana en la disolución el tiempo deseado ésta se debe lavar con alcohol isopropílico y por último con agua ultrapura. La razón de lavarlo con alcohol isopropílico es eliminar cualquier resto de polidopamina no unida o débilmente unida que pueda reaccionar fuera del tiempo de tratamiento.

Durante el tratamiento, el color de la disolución ennegrece, incluida la capa depositada en la membrana (Figura 3-7), debido a la reacción con el oxígeno. Cuando el polímero se deposita sobre la membrana lo hace de forma que las cadenas poliméricas no estén ordenadas, lo que provoca que la luz que atraviesa la capa depositada sea absorbida, y por tanto la membrana se vea oscura.

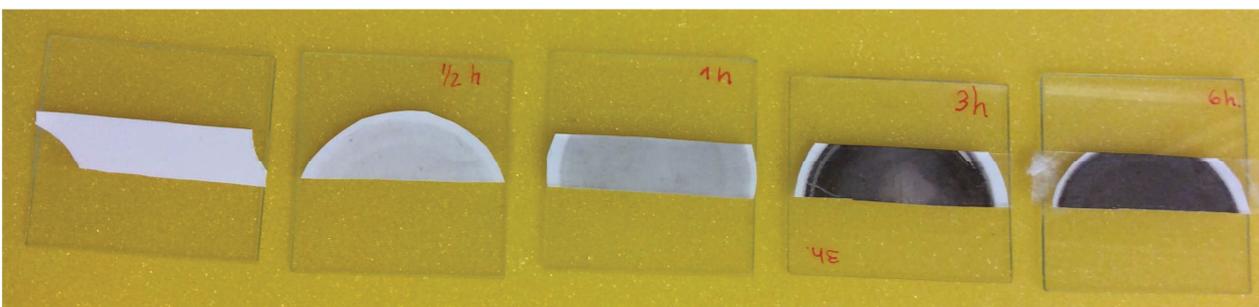


Figura 3-7 Muestras de las membranas con distintos tiempos de tratamiento; 0, 30, 60, 180 y 360 minutos respectivamente.

3.2.2 Medida de la Permeabilidad

Para medir la permeabilidad de las membranas se utiliza un montaje experimental como el de la Figura 3-8 y que consta de los siguientes elementos:

1. Botella de aire comprimido
2. Manómetro reductor de presión
3. Llave de paso en T
4. Manómetro
5. Calda agitada
6. Vaso de precipitados

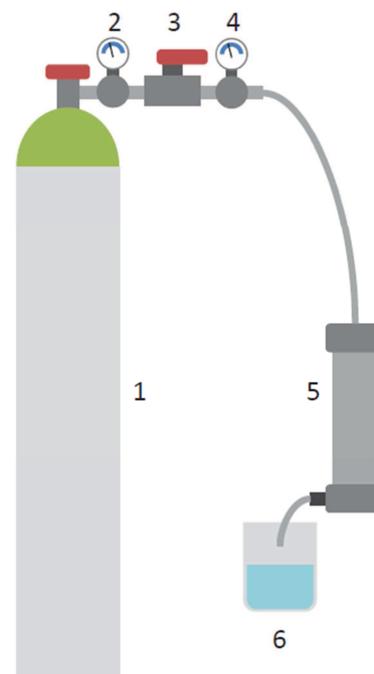


Figura 3-8 Montaje para la medida de la permeabilidad

Como se mencionaba antes, la membrana se coloca en el interior de la celda, sobre un soporte metálico poroso (Figura 3-6). Dicho soporte evita que la muestra se rompa debido a la alta presión de permeado a la vez que no restringe el paso del fluido a través de ella. El área de la membrana es de 14.6 cm^2 . La celda se llena de agua ultrapura, que en este caso será el fluido permeado.

El extremo superior de la celda queda conectado mediante un manguito flexible a la botella de aire comprimido a través de un manómetro reductor de presión que reduce la presión de la botella a una presión ligeramente superior a la que se quiere aplicar a la celda. En el extremo inferior de la celda hay un tubo por donde se evacúa el fluido filtrado (Figura 3-5). Dicho fluido se recoge en una probeta graduada hasta 10mL que sirve para medir el volumen filtrado.

El procedimiento de la medida de la permeabilidad es el siguiente: se comienza situando la muestra sobre el soporte en el interior de la celda. Se llena de agua destilada y se cierra, quedando conectada a la botella de aire a través del sistema de manómetros y la llave de paso. Se abre la llave de la bombona y lentamente la llave de paso en T hasta que en el manómetro se lee una presión de 10 bar. En el momento que se abre dicha llave, la membrana comienza a filtrar. Se mantiene el proceso de filtrado a esa presión durante 10 minutos, antes de medir, para que la membrana se compacte lo necesario hasta llegar a una situación estacionaria y al mismo tiempo asegurarnos que ya no hay restos de disolución de polidopamina o alcohol isopropílico. A partir de entonces y manteniendo siempre una presión constante de 10 bar, se anota el tiempo empleado

en filtrar 10mL de agua destilada. Ésta medida se repitió tres veces con el fin de analizar la reproducibilidad de la misma (12).

3.2.3 Resultados

Como se puede comprobar, en los datos de la tabla de permeabilidades (Tabla 3-1) y en la gráfica del flujo (Figura 3-9), la permeabilidad decrece rápidamente con el tiempo de tratamiento. Esto es un indicio claro de la deposición de la capa de dopamina sobre la superficie de la membrana.

| Tiempo de Tratamiento / min | Permeabilidad / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ | Perdida relativa de permeabilidad |
|-----------------------------|---|-----------------------------------|
| 0 | $3.91\cdot 10^{-11}$ | 0% |
| 30 | $3.73\cdot 10^{-11}$ | 4.46% |
| 60 | $3.14\cdot 10^{-11}$ | 29.03% |
| 180 | $1.93\cdot 10^{-11}$ | 39.14% |
| 360 | $9.03\cdot 10^{-12}$ | 79.38% |

Tabla 3-1 Resultados de la medida de permeabilidad en función del tiempo de

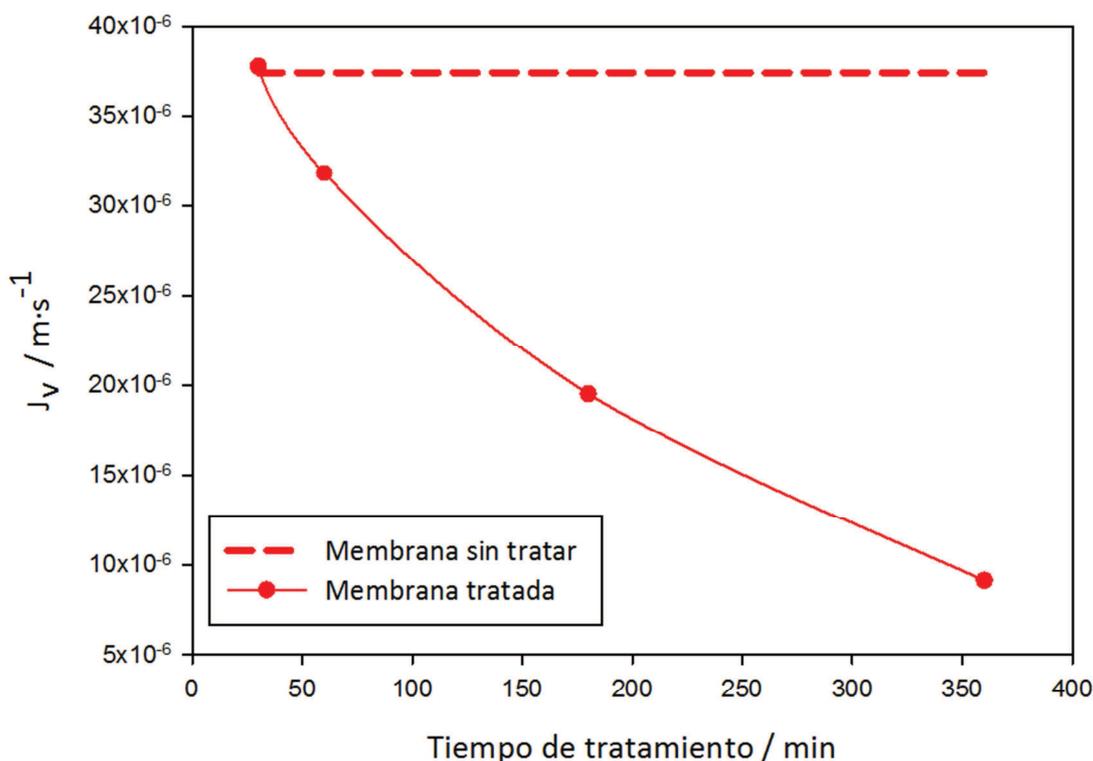


Figura 3-9 Flujo a través de la membrana como función del tiempo de tratamiento con polidopamina. Se incluye también el valor del flujo de la membrana sin tratar

4 MICROSCOPIA DE SONDA DE BARRIDO SPM (Scanning Probe Microscopy)

La microscopía SPM engloba un grupo de diferentes formas de microscopía donde una sonda, con forma de punta afilada, recorre la muestra, actuando como sensor de geometría superficial. La SPM se desarrolló en 1981 a partir de la invención del microscopio de efecto túnel y 5 años después se construyó el primer microscopio de fuerza atómica.

Se considera que la Microscopía de Efecto Túnel (STM) y la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) son las más importantes, existiendo dentro de esta última una gran variedad de modos de medida, atendiendo a la magnitud objeto de estudio: Lateral Force Microscopy (LFM), Force Modulation Microscopy, Magnetic Force Microscopy (MFM), Electric Force Microscopy (EFM), Surface Potential Force Microscopy, Phase Imaging, Force Volume, Electrochemical STM & AFM (ECM), Scanning Thermal Microscopy (SThM), etc. **(2)**

Este tipo de microscopías tiene aplicaciones muy diversas. Se pueden medir propiedades como: la conductividad superficial, la distribución de carga estática, fricciones localizadas, campos magnéticos, topografía y propiedades viscoelásticas.

Hay tres características principales que distinguen esta microscopía, del resto: la gran resolución (llegando a tamaño atómico), la obtención de imágenes tridimensionales y la posibilidad de operar en diferentes medios (vacío, aire, líquido...): esta última característica es muy valorada ya que hasta hacer poco no se conseguía con otras microscopías. **(13)**

La resolución de una imagen formada en un instrumento óptico es definida por la menor de las distancias distinguible entre dos características espaciales contiguas de una muestra. El STM y el AFM, basados en los principios del SPM, han sido desarrollados para realizar experimentos en los cuales sea posible obtener una imagen de una escala de dimensiones atómicas ($\text{\AA}=10^{-9}\text{m}$), en las tres dimensiones. Además, estos microscopios pueden operar bajo diferentes condiciones experimentales, de tal forma que la muestra se pueda encontrar en su medio natural.

Los elementos esenciales de la microscopía de sonda de barrido son:

- Una punta o sonda (en inglés tip)
- Un sistema de nano-desplazamiento
- Una muestra, para analizar

- Un dispositivo de acercamiento punta-muestra
- Un sistema de control y retroalimentación

Los desplazamientos se realizan gracias a un scanner hecho de elementos piezoeléctricos, el cual se expande o contrae al aplicar un voltaje. Esto permite realizar el barrido de la muestra en x e y, y controlar la distancia entre tip y la muestra en z.

Durante el barrido de la punta sobre la muestra, se crea una imagen que muestra las variaciones de la interacción en función de la posición en la superficie.

4.1 Microscopía de Efecto Túnel STM (Scanning Tunneling Microscopy)

La STM es una técnica que usa el efecto túnel para producir imágenes tridimensionales de superficies de materiales. El microscopio de efecto túnel fue inventado por Binnig y Rohrer en 1981, por el que recibieron el premio nobel en 1986. (13)

El funcionamiento del STM se basa en una punta conductora que se coloca próxima (a unos pocos nanómetros) a la superficie de la muestra, la cual también ha de ser conductora, de tal forma que, estableciendo una diferencia de potencial entre ambas, los electrones pueden pasar de un lado al otro mediante efecto túnel, atravesando una barrera que es suficientemente delgada como para que los electrones puedan atravesarla mediante dicho fenómeno cuántico.

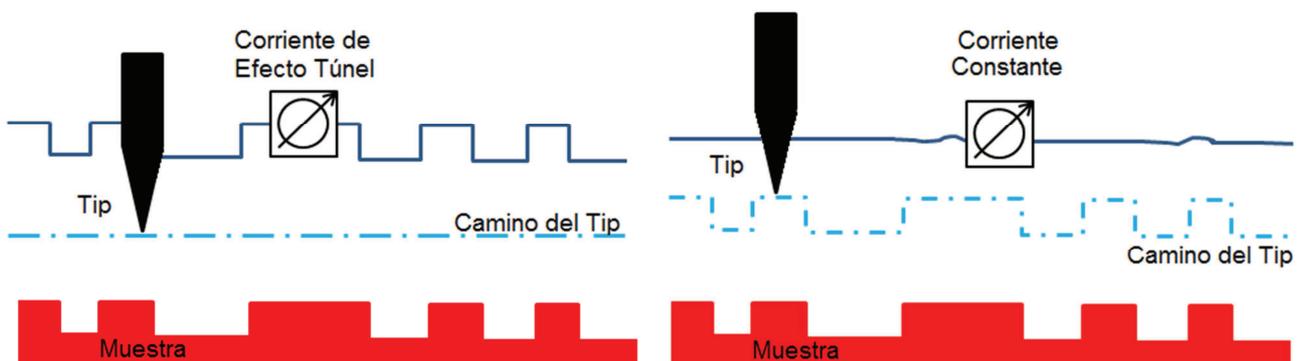


Figura 4-1 STM altura constante

Figura 4-2 STM corriente constante

En las imágenes de STM lo que registramos es un mapa tridimensional de la superficie conductora. Estas imágenes se pueden obtener mediante dos métodos diferentes. En el primero

(Figura 4-1), la altura de la sonda se mantiene constante, de tal forma que lo que se registra es la variación de la corriente, que se produce por efecto túnel. En el segundo caso (Figura 4-2), lo que se mantiene constante es la corriente, y se registra la variación de altura del tip, para poder mantener esa corriente constante. Cada una de estas técnicas tiene sus ventajas e inconvenientes, dependiendo de la muestra o del tipo de análisis que se quiere hacer se deberá elegir una u otra.

El tip que recorre la muestra suele ser de W o una aleación de Pt-Ir. Con ayuda del scáner piezoeléctrico, la punta se desplaza, a una distancia de la muestra de 5 a 10 Å, como se ve en la Figura 4-3.

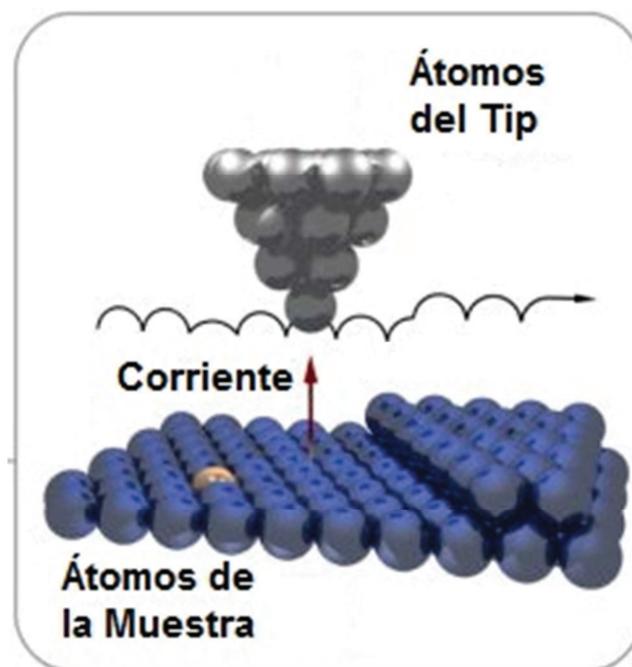


Figura 4-3 Esquema del STM

La STM ha sido muy valorada en las investigaciones de la física del estado sólido. Habitualmente se utiliza para detectar las superficies individuales de los átomos y así manipular la horizontal de las superficies conductoras. Estos últimos procedimientos han sido la clave para desarrollar la nanociencia y la nanotecnología.

4.2 Microscopía de Fuerza Atómica AFM (Atomic Force Microscopy)

En 1981 se construye el STM y poco después, exactamente 5 años, se desarrolló el primer microscopio de fuerza atómica AFM (14). Basado en los principios de la microscopía de barrido, evidentemente las características son bastante parecidas a las del STM, pero con una diferencia que revolucionó el campo de la investigación de superficies, y es que el AFM es capaz de actuar sobre superficies no conductoras, además de las conductoras. (15)

En el AFM un cantiléver (brazo flexible) hace un barrido de toda la superficie sólida, mientras registra la fuerza entre el tip y la muestra. Aunque en principio, dicha fuerza puede ser atractiva o repulsiva, en la práctica el modo que trabaja con fuerzas repulsivas es el más utilizado ya que es más estable. La deflexión del cantiléver es detectada mediante la reflexión de un rayo láser (Figura 4-4). Se puede modificar el cantiléver de varias formas para obtener otras informaciones sobre las superficies o sobre las interacciones que se producen entre el tip y la muestra.

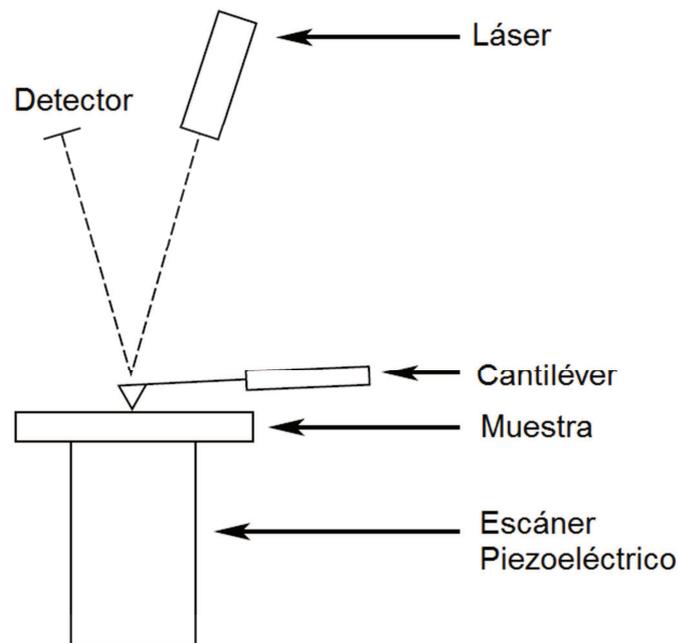


Figura 4-4 Esquema del AFM

Las fuerzas de interacción entre el cantiléver y la muestra, ya sean atractivas o repulsivas, son del orden de unos pocos nano-newtons. Aunque depende del tipo de instrumentos, el tip

suele estar quieto y es la muestra la que se mueve gracias al escáner piezoeléctrico. Una de las ventajas del AFM es que las muestras pueden ser examinadas en su estado natural, pudiéndose incluir muestras de naturaleza biológica (muchas veces éstas se encuentran en un ambiente acuoso), mientras que con otros tipos de microscopia es imposible realizarlo. En el caso de las fuerzas repulsivas, el tip toca la muestra físicamente (con una sensibilidad de nN) y hace un trazado a través de la muestra sin dañar su morfología. El rango de aumento de este tipo de microscopios va desde $\times 10^3$ a más de $\times 10^7$. Esto supone resolución atómica, pudiéndose llegar a 0.1-0.2 nm en el caso de muestras planas a nivel atómico. Igual de importante es la resolución en el recorrido vertical, pudiéndose llegar a 1 nm para muestras poco rugosas. La rugosidad puede ser un gran inconveniente; de hecho, no se recomienda el uso de AFM para muestras muy rugosas o superficies inclinadas respecto al tip. **(13)**

La resolución que podemos obtener depende fuertemente de las características de la muestra, es decir, de la textura de la superficie y también del grado de hidratación, así como la preparación de la misma. Otro aspecto importante en la resolución, son los efectos de las vibraciones externas. Tampoco se pueden despreciar los efectos de la velocidad de barrido, sobre la resolución de la imagen. Esta puede ser calculada a partir de las características del cantiléver.

La velocidad de barrido se determina a partir de la constante de recuperación, K_{sc} , la masa efectiva, M_{mass} y la constante de amortiguamiento (damping), D_{ca} , del cantiléver en el medio envolvente, así como la rigidez (stiffness) de la muestra. Los cantilevers comerciales ofrecen información de fábrica sobre éstas propiedades **(13)**.

La información recogida durante el barrido de la superficie corresponde a datos cuantitativos en tres dimensiones. De esta forma, cuando se presente como una imagen topográfica, la altura de cada punto en la imagen está representada por una escala de grises u otro color. Esto es similar a un mapa topográfico. A partir de estos datos, se genera la perspectiva tridimensional que permite visualizar la superficie desde diferentes puntos de vista. Al mismo tiempo se pueden analizar perfiles, cortes transversales o cuantificar la rugosidad de la muestra, entre otros parámetros.

El concepto de usar una fuerza para generar una imagen de la superficie puede ser aplicado para fuerzas magnéticas y electrostáticas; y no sólo para la interacción atómica entre el tip y la muestra.

Las distancias típicas entre el tip y la muestra están en el rango de 0.1 a 100 nm. En este intervalo existen diferentes tipos de fuerzas cuyo balance final define la interacción resultante, atractiva o repulsiva. Las fuerzas más comunes son las de Van der Waals y repulsión, aunque existen otros tipos de interacciones como por ejemplo las fuerzas electrostáticas.

En la Figura 4-5 podemos ver el modo de actuación del AFM en función de la distancia que existe entre el tip y la muestra y, de este modo, del potencial de interacción.

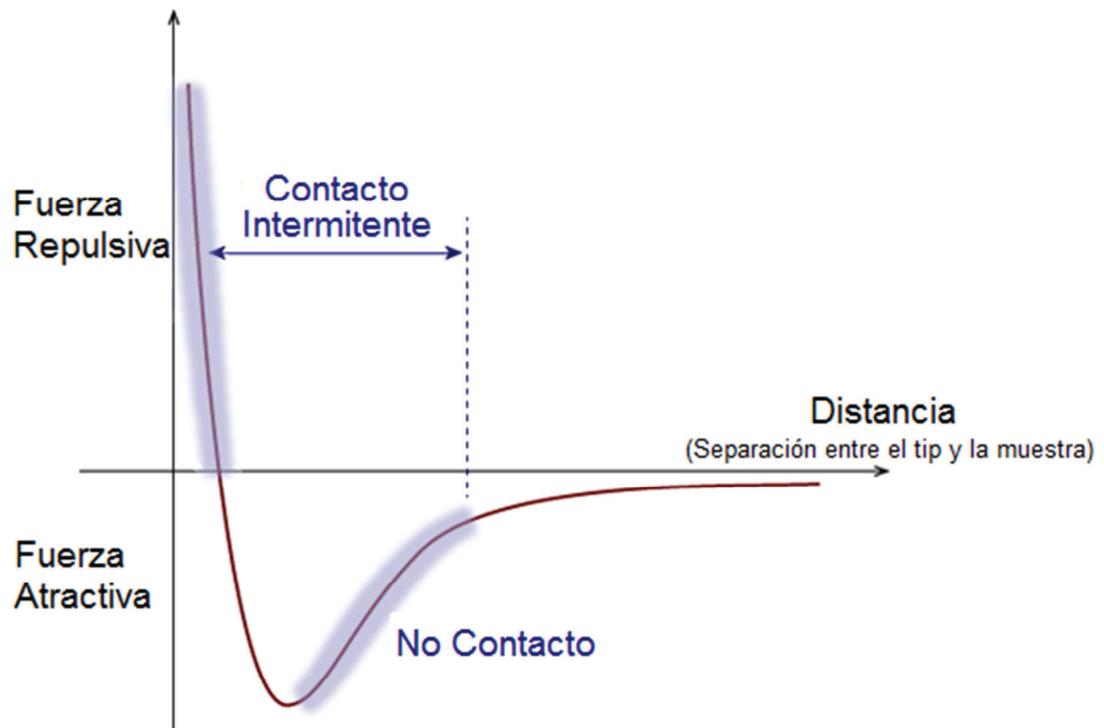


Figura 4-5 Relación entre las fuerzas de interacción y la distancia entre el tip y la muestra

La curva de la fuerza empieza en el punto donde las diferentes fuerzas entre el tip y la muestra son despreciables, y el cantiléver no está flexionado.

Dependiendo del modo en el que se encuentren, actúan unas fuerzas u otros:

- Modo contacto: fuerza repulsiva
- Modo no contacto: fuerza atractiva
- Modo intermitente o tapping: fuerza atractiva + repulsiva

4.2.1 Modos de Operación del AFM

- AFM DE MODO CONTACTO:

Las medidas de la topografía se obtienen deslizando el tip sobre la muestra en la zona de fuerzas repulsivas. Se puede considerar que estamos tocándola realmente. Controlando el movimiento en las direcciones x e y, mientras se registran los datos en la dirección z, se obtienen posiciones de las tres dimensiones (imágenes topográficas). La distancia entre el tip y la muestra es del orden de angstroms. Como puede verse en la curva de potencial de la Figura 4-5 las fuerzas que actúan cuando están los átomos en contacto son repulsivas, capaces de repeler el cantiléver hacia atrás al intentar éste acercarse a la superficie. Junto con esta fuerza hay que considerar otras dos: la fuerza de capilaridad, ejercida por la delgada capa de agua u otros contaminantes presentes en la superficie debido a la humedad del ambiente, y la fuerza ejercida por el propio cantiléver (2).

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

El modo de altura constante se usa para imágenes a escala atómica de superficies planas, donde la variación es pequeña y es el que se prefiere para imágenes de tiempo real donde es esencial una velocidad alta de barrido, que permite minimizar las vibraciones de baja frecuencia del sistema (2).

La resolución obtenida en el modo contacto puede llegar a ser del orden atómico, mayor que en el modo no contacto que veremos a continuación, pero con la desventaja de que se puede

destruir la muestra si ésta es muy blanda o bien el propio tip si la muestra, por el contrario, presenta gran dureza.

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

- AFM DE MODO NO CONTACTO:

En este caso estamos en el rango de fuerzas atractivas Figura 4-5 entre la superficie y el tip, ya que éste no toca la muestra; con esto se evita dañar la muestra o por lo menos se minimiza el riesgo. Sin embargo, tiene el problema de que el tip recorre la muestra por fuera de la capa de contaminación lo que hace que la fuerza total entre el tip y la muestra sea baja, en torno a 10^{-12} N, y que algunos de los “accidentes” de la superficie no se aprecien. En este modo la resolución es peor que en el caso anterior, ya que el cono de interacción sobre la muestra es más amplio. La distancia sobre la muestra suele estar entre 10 y 100 nm. En el movimiento de oscilación del tip sobre la muestra se pueden detectar cambios de la fase o de la amplitud de la oscilación; variando la frecuencia y la amplitud el rango de toma de imágenes se amplía (2).

- AFM DE MODO INTERMITENTE (TAPPING):

Es un modo intermedio entre el contacto y el no contacto, de modo que presenta las mejores características de ambos métodos. En este modo el cantiléver oscila con una frecuencia próxima a su frecuencia de resonancia permitiendo que el tip toque la muestra durante la oscilación, pero no esté en todo momento en contacto con ella. Gracias a eso, la resolución de este modo es alta, pero disminuye el daño en la superficie y elimina las fuerzas laterales de fricción (2).

Como consecuencia de los cambios en las propiedades viscoelásticas de las superficies barridas, la fase de oscilación va a cambiar, provocando un cambio en la diferencia de fase entre la frecuencia de accionamiento y la frecuencia con la que el cantilever está en realidad oscilando (16). Este fenómeno se utiliza para crear imágenes de fase junto a imágenes topográficas. Hay que tener en cuenta que la oscilación del cantiléver está influenciada por la topografía de la superficie, las propiedades locales de ésta y el control de retroalimentación, el cual mantiene la amplitud de la oscilación al valor fijado en los parámetros iniciales. El movimiento vertical del escáner que es

necesario para mantener la amplitud de la oscilación constante se usa para formar la imagen de topografía; y el desfase de la oscilación respecto a la fuerza de excitación se utiliza para dibujar la imagen de contraste de fase.

Sin embargo, mientras que los datos cualitativos proporcionados por la imagen de contraste de fase son útiles, es difícil para extraer información cuantitativa de ellos porque son resultados complejos que dependen de un gran número de parámetros como son adherencia, velocidad de exploración, fuerza de carga, la topografía y propiedades elásticas del material tanto de la muestra como de la sonda **(17)**.

Por último, hay que comentar que cuando se utiliza el modo tapping en aire, pueden aparecer otro tipo de fuerzas como son las fuerzas capilares debido a capas delgadas de agua adsorbida en las superficies, así como cualesquiera otras fuerzas adhesivas que puede estar presente. Para que el tip llegue a la superficie de la muestra hay que superar dichas fuerzas. Es por eso que cuando se hacen medidas de tapping en aire se utilicen cantiléver con constantes elásticas varios órdenes de magnitud mayor ($20-75 \text{ Nm}^{-1}$) que los utilizados para cualquiera de los modos tapping en líquido o modo de contacto (típicamente en el intervalo de $0,01-2 \text{ Nm}^{-1}$).

Algunos otros modos de medida son:

- Microscopía de fuerza magnética (MFM, Magnetic Force Microscopy) **(18)**: lo que se detecta son cambios en la frecuencia de resonancia del cantiléver inducidos por fuerzas de interacción de los campos magnéticos de la muestra y del tip, que está recubierto de una sustancia ferromagnética (con esta variación introducida, el sistema opera en modo no contacto). En este caso no sólo se obtiene información de la topografía de la muestra sino también de sus propiedades magnéticas, ya que en función de la distancia de separación del tip predominarán más una fuerzas que otras; mientras que para distancias más pequeñas son más fuertes las fuerzas de Van der Waals, para separaciones mayores persisten las magnéticas. De acuerdo con esto es posible tomar datos a distintas distancias de separación de modo que se pueden estudiar por separado los efectos topográficos de los magnéticos **(2)**.

- Microscopía de fuerza eléctrica (EFM, Electric Force Microscopy): Entre el tip y la muestra se aplica un voltaje, mientras el cantiléver recorre a esta muestra sin tocarla. El cantiléver se mueve verticalmente cuando se detectan cambios estáticos, de modo que lo que aparece en las imágenes son las zonas cargadas de la superficie **(2)**.

- Microscopía de fuerza lateral (LFM, Lateral Force Mode), con la que se mide la torsión del cantiléver mientras se mueve por la superficie. Simultáneamente al análisis de la topografía de la muestra se mide la fuerza realizada por el cantiléver-punta en la dirección lateral al barrido, dando así información de las fuerzas de fricción entre la punta y la muestra. Este tipo de toma de imágenes es muy útil para detectar contaminantes o elementos embebidos en la superficie y que no se detectarían mediante las medidas de la topografía, es decir, permite diferenciar la existencia de muestras con topografía plana pero con zonas de distinto material **(2)**.

- Microscopía de fuerza modulada (FMM, Force Modulation Microscopy), es otra forma de oscilación del tip que permite obtener, además de datos de la topografía de la superficie, información de las propiedades del material como es la dureza. El tip hace barridos en contacto con la superficie manteniendo su deflexión constante (como en el modo de fuerza constante); así la señal recibida será diferente según las propiedades elásticas de la muestra **(2)**.

Otras variantes son: microscopía de capacitancia de barrido (SCM, Scanning Capacitance Microscopy), donde las imágenes resultan de variaciones en la capacitancia; microscopía de barrido térmico (TSM, Thermal Scanning Microscopy), que mide la conductividad térmica de la superficie; microscopía óptica de barrido de campo cercano (NSOM, Near-field Scanning Optical Microscopy), es un tipo especial de SPM que usa luz visible **(2)**.

En el recorrido hecho por las diferentes variantes que presenta la microscopía de fuerza atómica, se ve que no sólo se está analizando la topografía de la muestra sino que también se pueden obtener otras propiedades de las superficies, analizando las diferentes fuerzas que hay entre la muestra y el tip. Así, por ejemplo, el contraste de fase da información sobre la adhesión y la viscoelasticidad **(19)**. También es posible medir el gradiente en la distribución de fuerzas eléctricas y/o magnéticas. Las medidas de modulación de fuerzas nos dan idea de la elasticidad o rigidez relativa de la superficie y la microscopía de fuerza lateral analiza la fuerza de fricción entre el tip y la superficie de la muestra.

4.2.2 Materiales y Tipos de Tips y Cantilevers

Los primeros cantilevers se solían fabricar a partir de un alambre de tungsteno, que terminaba en un extremo afilado, doblado en ángulo recto para producir la punta. Posteriormente, se han ido desarrollando nuevas técnicas para la fabricación de tips. Además, se exige que los cantilevers tengan cada vez masas menores y frecuencias de resonancia más altas, para poder aumentar la velocidad de barrido sin perder resolución.

En la actualidad los tips se suelen fabricar de silicio a partir de técnicas de microfabricación.

Es importante que el tip esté bien afilado para obtener una buena resolución en la imagen topográfica, de lo contrario se obtendrá una imagen falseada, suavizándose los relieves de la superficie.

Existen multitud de tipos, dependiendo del modo de medida y del tipo de muestra. Algunos ejemplos son:

- Modo contacto: El tip de este modo tiene que ser muy resistente, ya que va sufrir fuerzas de fricción constantemente, suelen tener forma piramidal o cónica. El cantiléver está construido por dos brazos que forman un “triángulo” (Figura 4-6), dotándole de mayor estabilidad y resistencia. Convendría que en este tipo de tips no se adhiriese el material de la muestra, para poder obtener imágenes de buena calidad. La industria se encarga de desarrollar nuevos materiales y nuevas formas para intentar solucionar estos inconvenientes, en algunos casos se utilizan tips con recubrimiento de oro, que se pueden limpiar si se ensucian con la muestra.

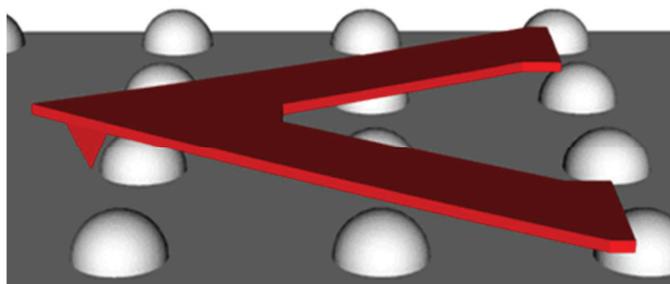


Figura 4-6 Cantiléver de modo de contacto

- Modo tapping y no contacto: para estos dos modos no es necesaria tanta resistencia como en el caso anterior. Los tips también tienen forma cónica o piramidal. En cambio, los cantilevers tienen un único brazo (Figura 4-7).

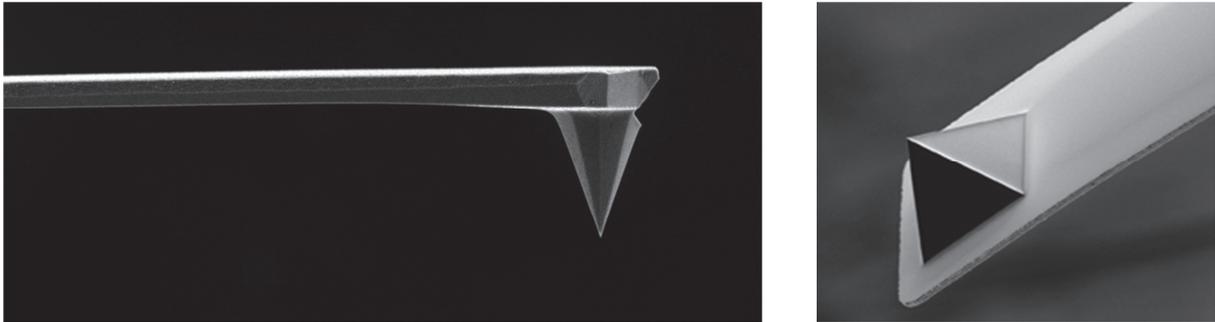


Figura 4-7 Cantilévers de modos tapping y no contacto

- Otros tipos de tips: Los tips modificados se fabrica a partir de tips como los anteriores en los cuales se añaden elementos en su extremo, como cadenas poliméricas (Figura 4-8) u otras partículas, de tal forma que es posible estudiar las interacciones entre dichos elementos y la muestra.

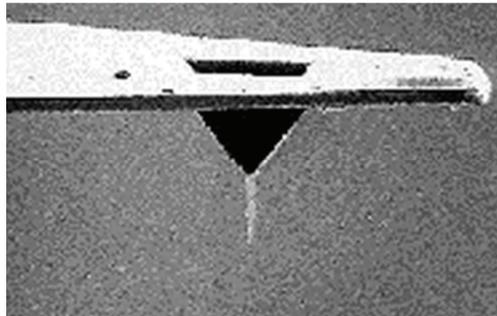


Figura 4-8 Tip modificado, contiene una cadena polimérica en el extremo

4.3 Descripción del Microscopio Utilizado

El microscopio utilizado es un NanoScope® MultiMode™ IIIa fabricado por Digital Instruments; en él es posible operar en diversos modos (contacto, no contacto e intermitente o tapping). Se dispuso de un escáner tipo “E”, el cual se acopla de forma vertical evitando así movimientos laterales no deseados, al mismo tiempo que permite una más fácil localización del tip en una zona determinada; el área máxima de barrido es de $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ (2).

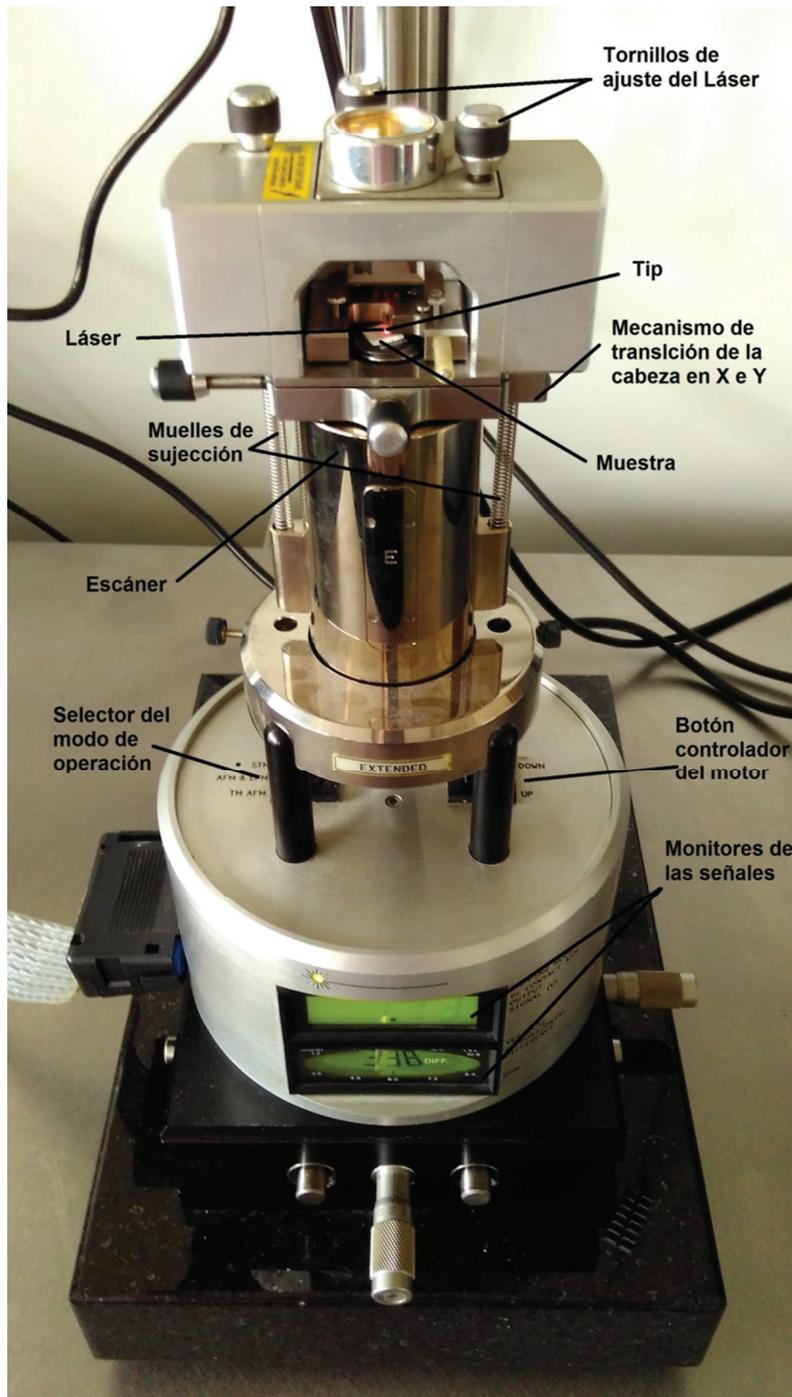


Figura 4-9 AFM

En el microscopio de fuerza atómica, podemos hablar de dos partes diferenciadas, lo que es el microscopio en sí y la parte donde se recogen los datos y se visualizan las imágenes.

En la primera distinguimos:

- El corazón del sistema es el SPM (Scanning Probe Microscope); en la Figura 4-9 se pueden ver los distintos elementos de los que consta:
 - La cabeza (Figura 4-10) donde se encuentran el láser, el cantiléver sobre el que se coloca el tip los dos espejos que conducen el haz hacia el tip y hacia el detector y el detector, así como una serie de tornillos que nos permiten ajustar la posición de estos elementos.

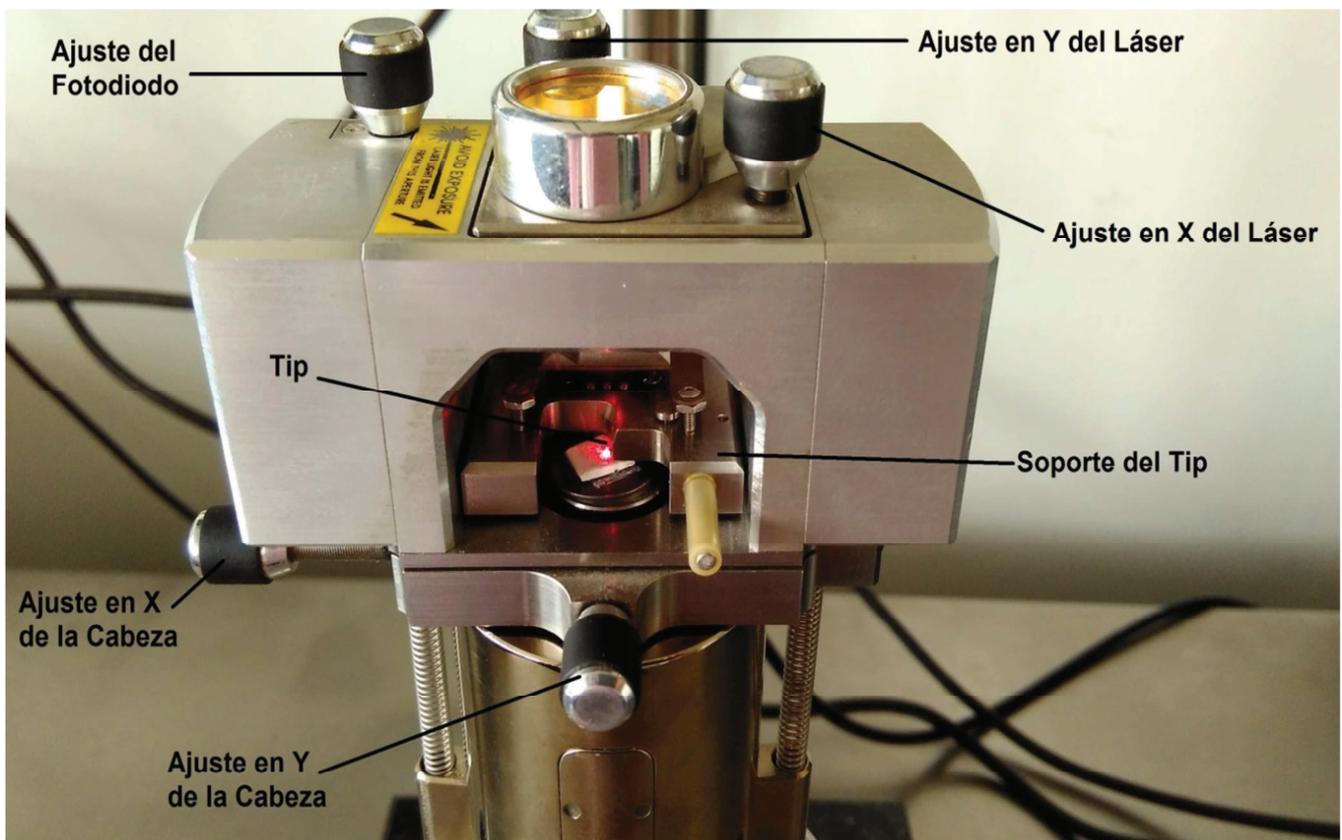


Figura 4-10 Cabeza del AFM

- El escáner; en nuestro caso se ha usado el denominado tipo E, que como ya se ha comentado se encuentra acoplado de forma vertical, siendo el área máxima de análisis de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$. Cuanto mayor sea el escáner, mayor área de análisis permite pero

menor resolución hay. El controlador, donde va toda la parte electrónica del microscopio que se encarga de todos los mecanismos de control del feedback (Figura 4-11).



Figura 4-11 Controlador

El módulo EXTENDER; módulo electrónico que permite recoger hasta tres señales distintas. Para el caso de imágenes en el modo de fuerzas magnéticas y eléctricas, permite la detección de la fase y la modulación de la frecuencia.

Para la recogida y visualización de las imágenes está:

- El ordenador (Figura 4-12) desde donde se controla toda la medida; éste, además de tener los elementos habituales (CPU, teclado, pantalla y ratón), dispone de otra pantalla adicional en donde se ve la imagen que va recogiendo el aparato y en donde aparecen las distintas imágenes que creamos a partir de las medidas hechas (p.e. imagen tridimensional, análisis de línea o estudio de la rugosidad); desde el monitor habitual del ordenador, lo que se hace es controlar los distintos parámetros de medida. El software empleado para la realización de las imágenes fue suministrado por Digital Instruments, NanoScope V. 5.30r3.sr3 y viene implementado en el equipo.

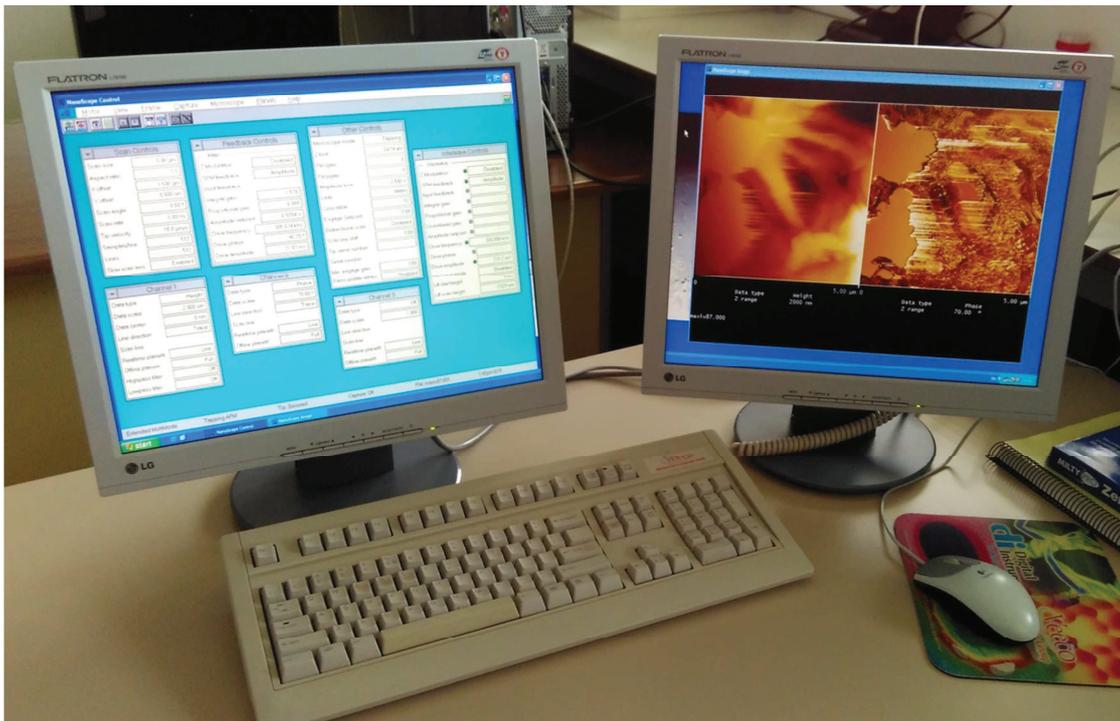


Figura 4-12 Ordenador

- Además también podemos incluir dentro de los elementos de visualización el sistema óptico (NanoScope® modelo OMV-PAL) que acompaña al microscopio, el cual nos permite ver imágenes de la superficie de la membrana por medio de un monitor de televisión. Esto, aparte de proporcionarnos una idea de la superficie de la membrana, es útil a la hora de situar y aproximar el tip así como alinear el haz. El conjunto óptico (Figura 4-13) consta de una cámara montada verticalmente sobre la cabeza del SPM, un objetivo y el cuerpo del microscopio. Todo esto está colocado sobre una base de granito de forma que se puede desplazar el conjunto del STM para ver una determinada área sin que se muevan los distintos elementos.

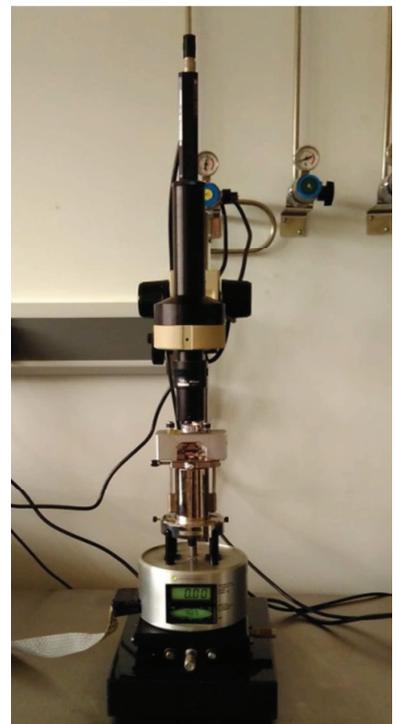


Figura 4-13 Conjunto óptico

La iluminación de este sistema óptico está dada vía una fibra óptica Fiber.Lite serie PL800, lámpara halógena de cuarzo de 150 vatios y 5 mm de diámetro.

El microscopio debe estar aislado de posibles fuentes de vibraciones tanto en frecuencias acústicas como no acústicas, siendo más importante el cuidado que se ponga en este aspecto cuanto más pequeño sea el campo de análisis. En nuestro caso, para evitar esos ruidos, se ha colocado sobre una mesa anti-vibratoria (MICRO- g[®] de TMC -Technical Manufacturing Corporation) (Figura 4-14) con 4 patas neumáticas a las cuales se está suministrando gas nitrógeno continuamente y con una frecuencia de corte menor a 1 Hz, suficiente para la mayor parte de las vibraciones del edificio.

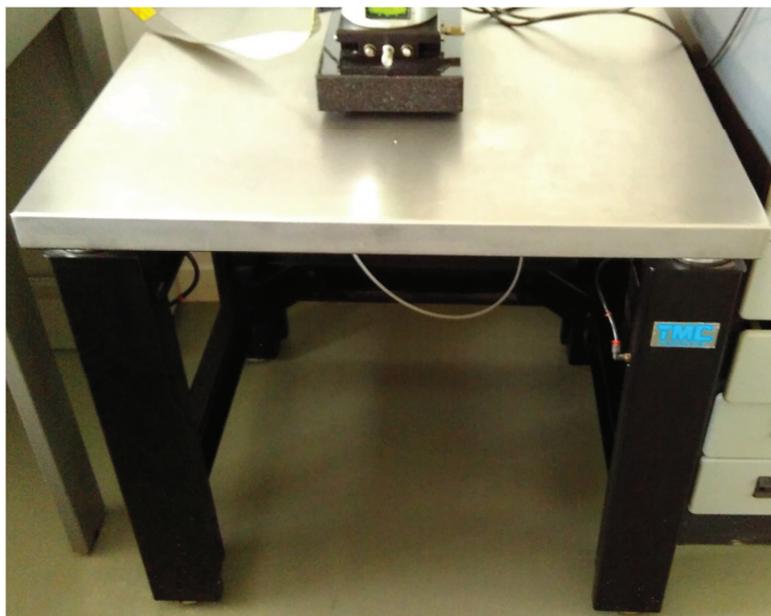


Figura 4-14 Mesa anti-vibratoria

4.4 Medidas Experimentales y Resultados

Todas las imágenes de las muestras se realizaron en modo tapping en aire, con tip's de silicio (model OTERPA7, comercializados por Veeco). Cada vez que se coloca un tip, hay que localizar sus parámetros exactos ya que el fabricante da solo el rango. En concreto para estos tips son: Longitud 140-150 μm , frecuencia de resonancia 296-351 kHz y constante elástica 12-133 Nm^{-1} .

Las muestras analizadas se prepararon de dos formas. Por un lado, tanto la muestra sin tratar como las tratadas se secaron después de las medidas de permeabilidad y se realizaron las imágenes, en un área de barrido desde (10 μm x 10 μm) hasta (500 nm x 500 nm). Posteriormente, esas mismas muestras se humedecieron con etanol, repitiéndose las imágenes de igual forma que las anteriores.

En las figuras 4-15 y 4-16 se muestran las imágenes de topografía (izquierda) y de contraste de fase (derecha) para la membrana HL sin tratar, seca y humedecida con etanol, respectivamente. Se puede observar una mejor definición en la segunda imagen, debido a que el etanol ha ayudado a eliminar la capa de agua o contaminación que pudiera haber adherida a la superficie de la muestra.

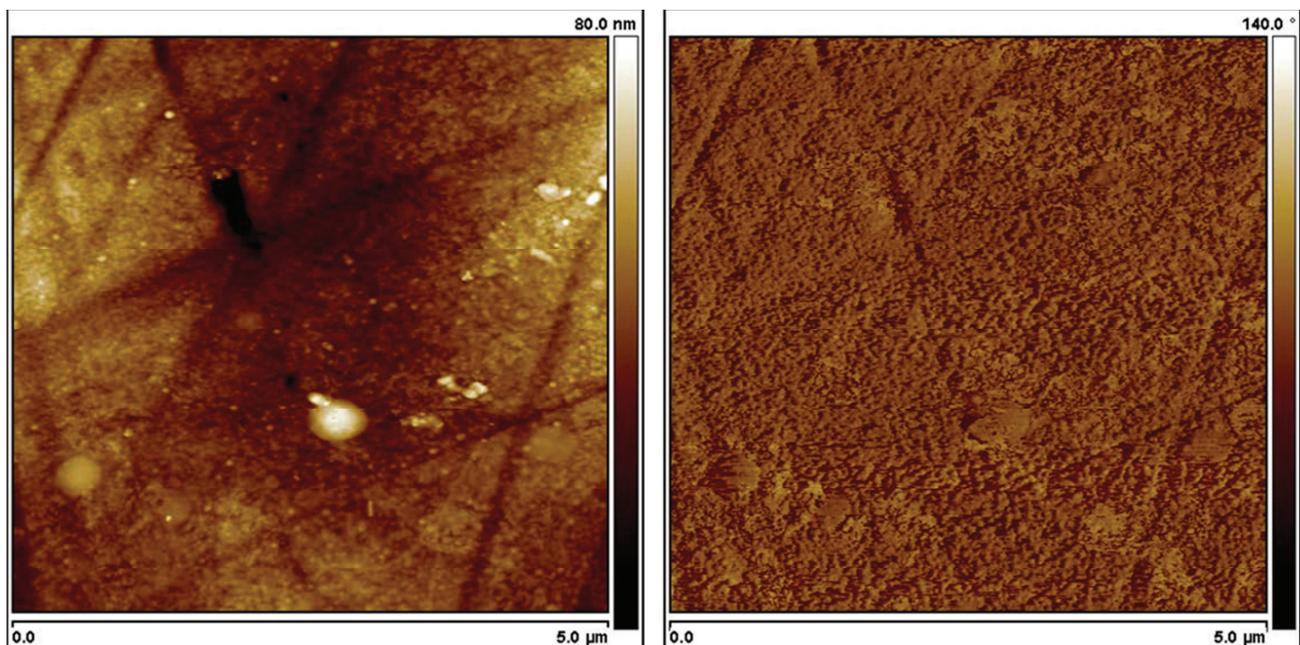


Figura 4-15 Imagen de AFM de la membrana HL sin tratar y seca, en modo tapping al aire: topografía (izquierda) y contraste de fase (derecha)

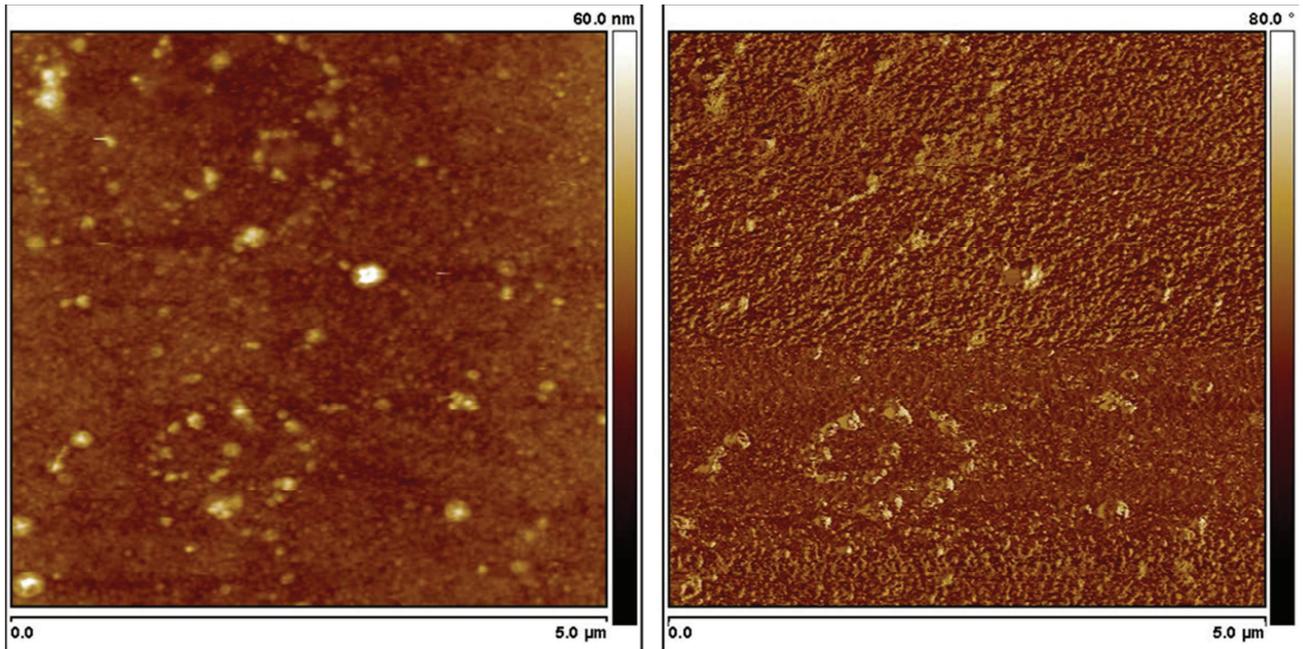


Figura 4-16 Imagen de AFM de la membrana HL sin tratar humedecida con etanol, en modo tapping al aire: topografía (izquierda) y contraste de fase (derecha)

Teniendo en cuenta estos resultados, se ha visto que a priori se obtienen mejores imágenes en las muestras humedecidas con etanol. Para el caso de las membranas tratadas también se realizaron las medidas en ambos casos (Figura 4-17 y Figura 4-18), observándose imágenes más limpias en el caso de las muestras humedecidas con etanol, pero en este caso las moléculas de polidopamina eran mayores en este caso debido a un proceso de hidratación por el etanol (como se puede apreciar si se comparan las imágenes para 60 min de tratamiento).

30 min

60 min

180 min

360 min

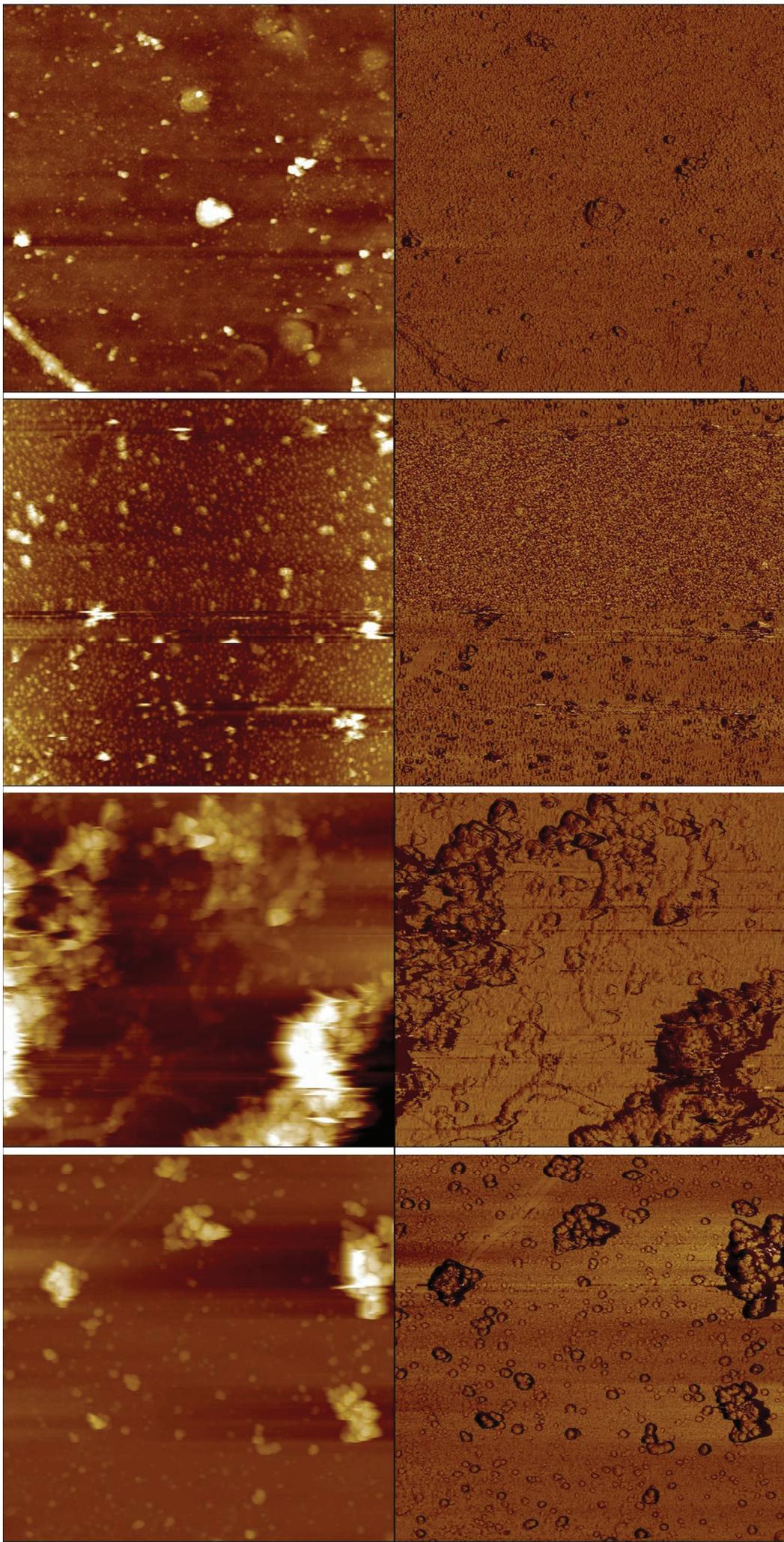


Figura 4-17 Imágenes de AFM de la membrana HL tratada, a diferentes tiempos, y seca, en modo tapping al aire: topografía (izquierda) y contraste de fase (derecha). Área barrida ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$)

360 min 180 min 60 min 30 min

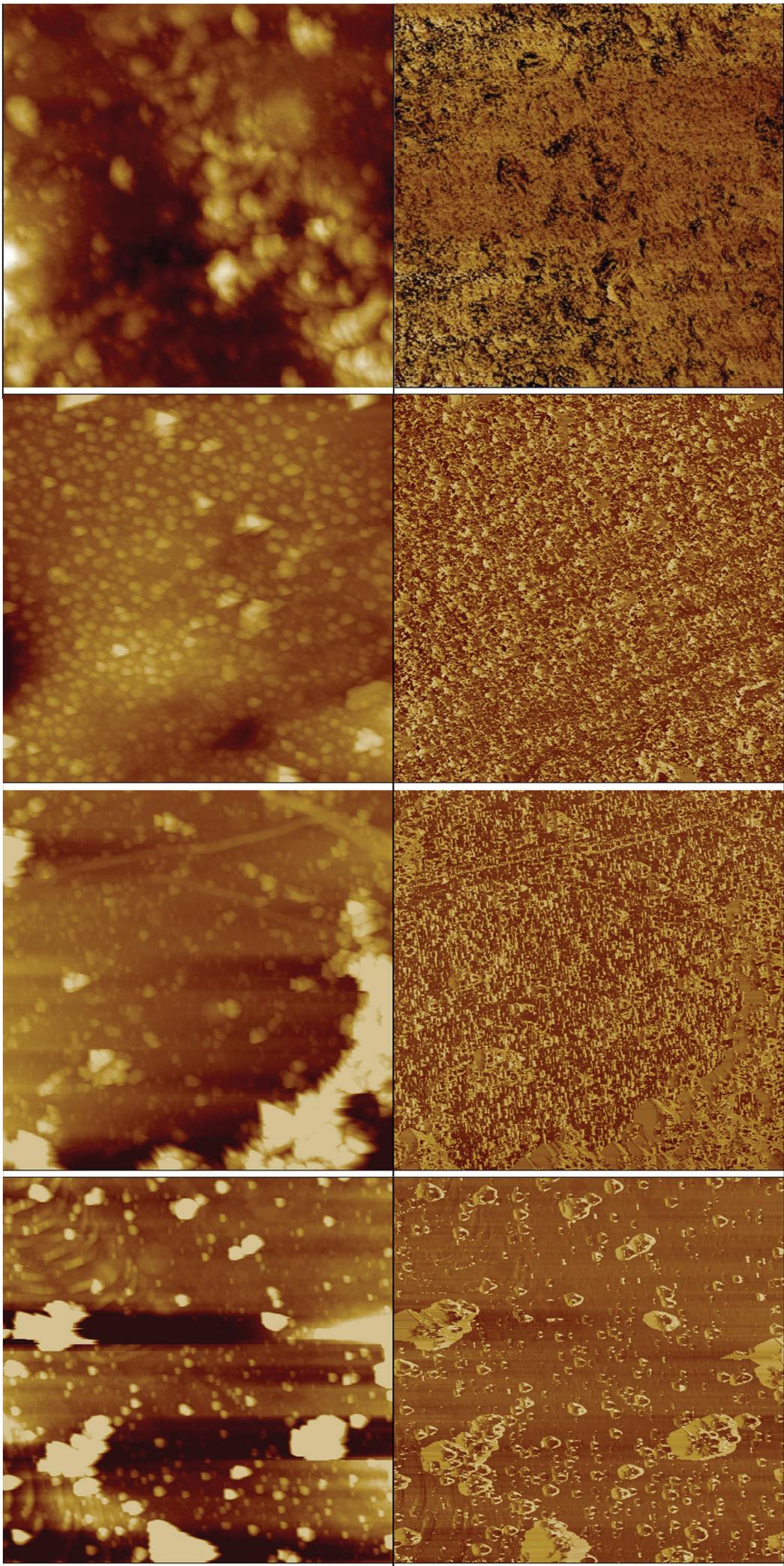


Figura 4-18 Imágenes de AFM de la membrana HL tratada, a diferentes tiempos, humedecida con etanol, en modo tapping al aire: topografía (izquierda) y contraste de fase (derecha). Área barrida ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$)

Comparando las imágenes de la muestra sin tratar y la membrana tratada con polidopamina, vemos como la presencia del polímero se aprecia desde tiempos cortos y como para tiempos largos, la presencia aumenta pero no de una forma homogénea, sino que formando conglomerados en algunas zonas.

También se han realizado medidas de rugosidad usando el software del microscopio, a partir de los datos de topografía de las imágenes. Existen varios parámetros que dan cuenta de la rugosidad de una muestra; en nuestro caso hemos usado la rugosidad cuadrática media (R_q) que viene definida como:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{av})^2}{N}}$$

Donde Z_i es la altura del pixel i respecto a una línea base, Z_{av} es la media aritmética de las alturas para todos los píxeles de la imagen, siendo N el número de píxeles.

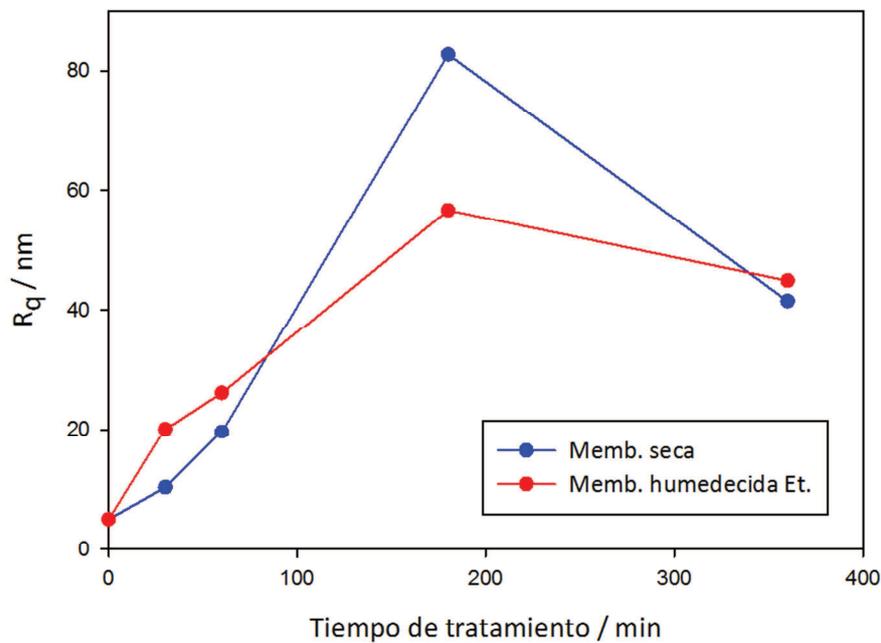


Figura 4-19 Rugosidad de la membrana HL como función del tiempo de tratamiento con PDA. Área analizada ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$)

Estudios anteriores (2) han demostrado que un área de ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) permite obtener un dato representativo de la rugosidad de esa muestra. En este caso, lo que se ha hecho es medir dichas áreas en imágenes de ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$) para tener un mayor número de resultados que minimicen el error. Se hicieron medidas tanto para las muestras secas como para las muestras

humedecidas con etanol. La Figura 4-19 muestra los resultados obtenidos en ambos casos, como función del tiempo de tratamiento con dopamina.

Se puede observar como la presencia de polidopamina aumenta la rugosidad de la membrana. El hecho de que presente un máximo para 180 min de tratamiento es porque en esas muestras la polidopamina se ha agrupado en grandes cúmulos pero no está presente en toda la superficie. Sin embargo, para 360 min la dopamina ya ocupa toda la superficie, de forma que la línea base ha cambiado y por tanto la rugosidad ha disminuido. Este hecho también está corroborado por las imágenes de contraste de fase, donde se ve una diferencia en la base de la superficie Figura 4-18 similar en las imágenes de 60 o 180 min donde, salvo los cúmulos de polidopamina, el resto es poliamida, mientras que para 360 min el fondo de imagen es todo ya polidopamina. Las propiedades viscoelásticas de las muestras han ido cambiando, dando imágenes de cambio distintas sobre todo para tiempos largos de tratamiento. No obstante hay que mencionar que la viscoelasticidad solo se refleja en la imagen cuando la capa de polidopamina es suficientemente gruesa como para que la señal no se vea influenciada por la capa que la soporta (en este caso la poliamida).

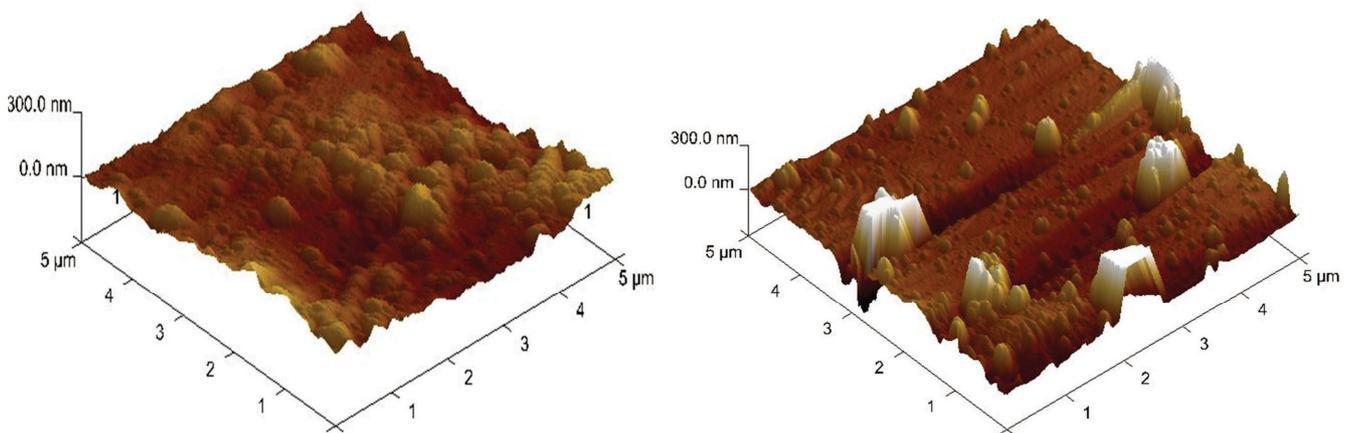


Figura 4-20 Imágenes de topografía 3D, tratamiento de PDA durante 30 min en la imagen de la izquierda y 360 min en la imagen de la derecha. Área de barrido 5 μ m x 5 μ m

En la Figura 4-20 se puede ver como se produce un aumento de la rugosidad como consecuencia del tratamiento con PDA. Con el fin de comparar las imágenes para distintos tiempos de tratamiento se ha establecido el mismo rango en Z (300nm) para ambas, lo que hace que ciertos picos en la muestra de 360 minutos aparezcan saturados.

5 ÁNGULO DE CONTACTO

Llamamos ángulo de contacto al ángulo que forma la superficie de un líquido con la superficie del sólido con el que está en contacto (**20**). El valor de éste depende de las fuerzas de cohesión y adhesión, relacionadas con las características del líquido y el sólido. Cuando las fuerzas adhesivas son muy superiores a las fuerzas de cohesión, el ángulo de contacto es menor de 90 grados, “mojando el sólido”, y si las fuerzas cohesivas son mayores, el ángulo será mayor de 90° (Figura 5-1).

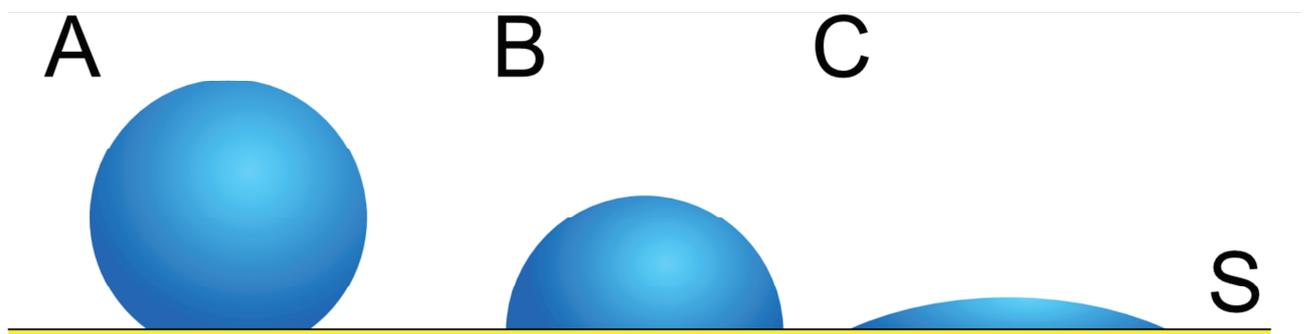


Figura 5-1 Ángulo de Contacto (La gota A estaría sobre una superficie hidrófoba mientras que la gota C estaría sobre una superficie hidrófila.

Uno de los principales problemas de la tecnología de membranas es el ensuciamiento por la adhesión de moléculas a la superficie de la membrana o las paredes de los poros. Uno de los factores más importantes es la atracción por hidrofobicidad. En la caracterización de membranas existen dos términos muy importantes la hidrofobicidad y la hidrofiliidad.

La hidrofobicidad de un material sólido normalmente se expresa en términos del ángulo de contacto θ o de la tensión superficial γ , y aunque ambos conceptos están íntimamente relacionados es necesario distinguir entre ellos. Así se entiende por tensión superficial, la fuerza por unidad de longitud en la frontera de la interfase, la cual es una propiedad intrínseca de la superficie líquida. Cercano a esta magnitud se define como el ángulo (medido en el líquido) que se forma en la unión de las tres fases, por ejemplo, en la unión sólido-líquido-gas. De acuerdo con esto, la tensión superficial describe la interfase entre dos fases de forma que sólo es necesario especificar dichas dos fases mientras que el ángulo de contacto describe la frontera entre las dos

fases límite con otra tercera fase siendo necesario indicar las tres. La relación entre los parámetros que acabamos de citar viene dada por la ecuación de Young (21):

$$\cos \theta_c = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

Donde γ_{SG} y γ_{LG} son la tensión superficial del sólido y líquido, respectivamente con el vapor del líquido y γ_{SL} es la tensión de la interfase sólido-líquido (Figura 5-2). Esta ecuación es formalmente, de gran simplicidad, aunque su validez se halla limitada por tratarse de un caso ideal.

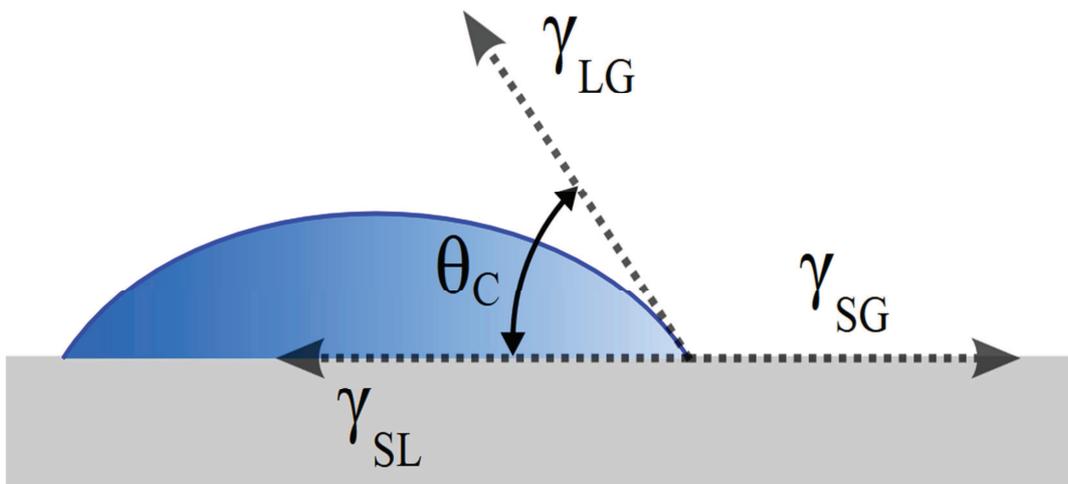


Figura 5-2 Ángulo de Contacto

Analizando lo que ocurre en la realidad, la ecuación de Young se modifica con unas correcciones empíricas debido a los efectos de la rugosidad y de la heterogeneidad del material. Así por ejemplo, si la superficie es rugosa, se introduce un factor de corrección, f_c , que normalmente aparece como factor de peso en el término del coseno, $f_c > 1$ (2):

$$f_c \cos \theta_c = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

Existen varios métodos de medida de ángulos de contacto, siendo uno de los más sencillos el de Sessile drop o gota depositada, en el cual se deposita una gota del líquido (en nuestro caso agua ultrapura) sobre la superficie a caracterizar y a través del análisis de imagen del perfil de la gota se obtiene en ángulo de contacto.

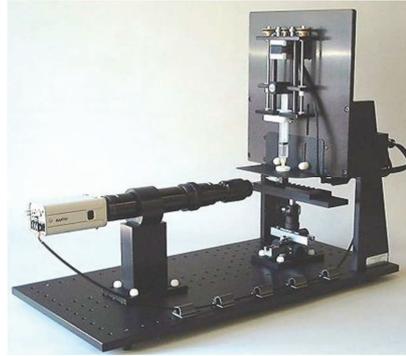


Figura 5-3 FTA200 Aparato de medida del ángulo de contacto

Las medidas se han realizado utilizando el dispositivo comercial FTA200, equipo fabricado por First Ten Ångströms (Figura 5-3). Todas las medidas se realizaron a humedad relativa del 33% y a temperatura ambiente de 25 °C (aprox.). El protocolo de medida fue el siguiente:

Se deposita una gota de 5 μ L sobre una membrana seca, inmediatamente se captura la imagen de la gota. Una vez obtenida la imagen se deposita otra gota del mismo volumen sobre la anterior, lo más centrada posible, de tal forma que obtenemos una gota de 10 μ L y se hace una nueva captura.

Para cada muestra se repitió el proceso tres veces, observándose una desviación pequeña en los valores obtenidos.

La medida de los ángulos de contacto se realizaron con el software suministrado por el fabricante del dispositivo (FTA32 Video 2.0), en el cual una vez establecida la línea base se evalúa el ángulo de contacto suponiendo geometría esférica en la gota (Figura 5-4 y Figura 5-5).

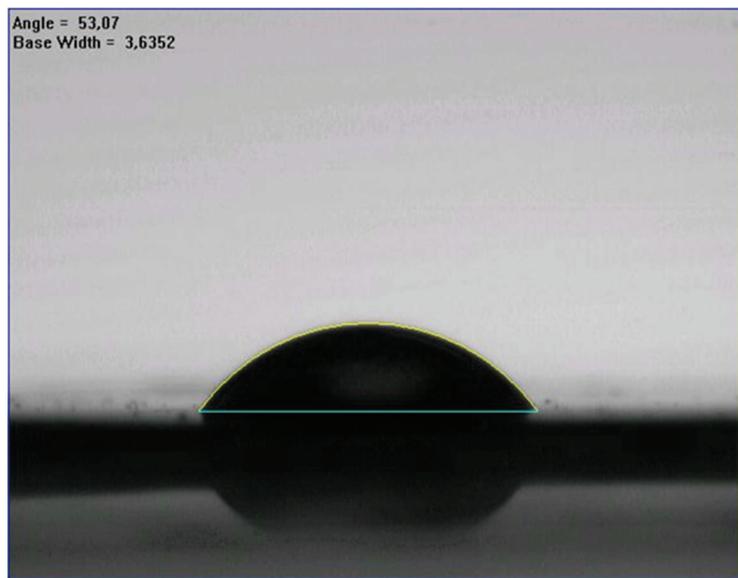


Figura 5-4 Perfil de la gota de agua ultrapura sobre la membrana HL sin tratar

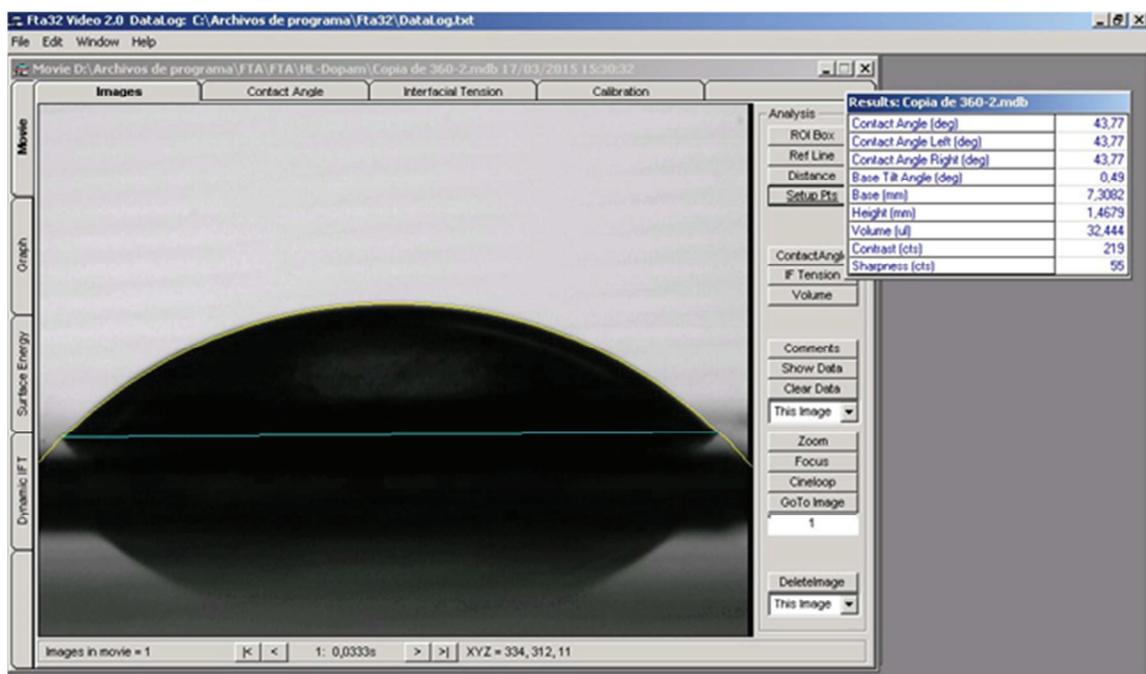


Figura 5-5 Cálculo del ángulo de contacto para la membrana HL tratada con polidopamina 360 min

En la Figura 5-6 se presenta la variación del ángulo de contacto con el tiempo de tratamiento de la membrana. Como era de esperar la polidopamina vuelve más hidrofílica la muestra, produciendo una disminución en el ángulo de contacto incluso para tiempos cortos de tratamiento. Este hecho debe tenerse en cuenta a la hora de modificar una muestra, ya que si lo que se pretende es cambiar su carácter hidrofóbico, sin una gran pérdida de permeabilidad (Figura 3-9) bastaría con tiempos cortos de tratamiento.

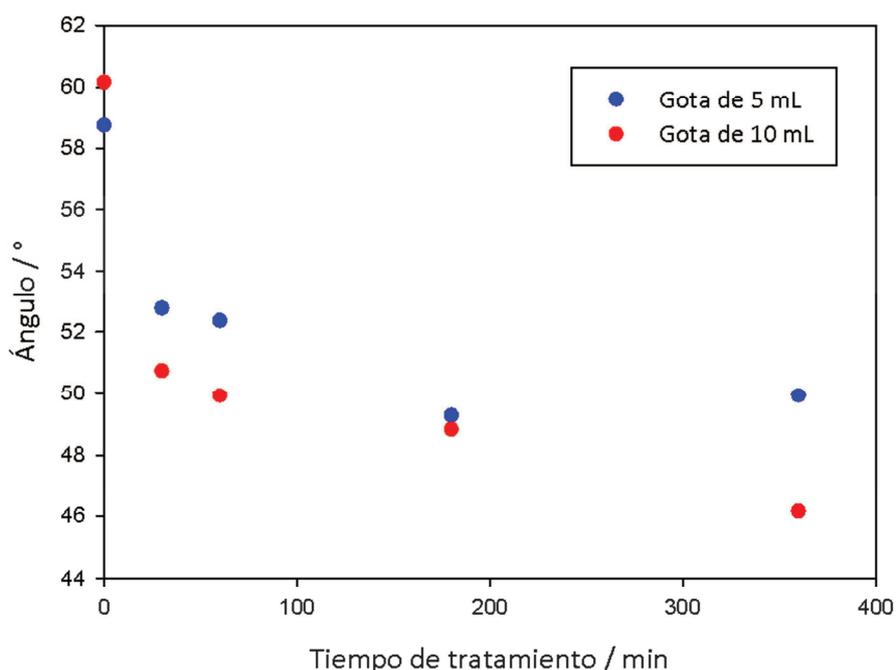


Figura 5-6 Variación del ángulo de contacto con el tiempo de tratamiento

6 CONCLUSIONES

En este trabajo se ha modificado una membrana de nanofiltración con el fin de analizar los cambios de sus propiedades en la superficie. Para ello se ha elegido la polidopamina para el tratamiento. De la aplicación de diversas técnicas de caracterización se puede concluir que:

- La presencia de polidopamina reduce la permeabilidad de la membrana desde los primeros instantes de tratamiento, siendo esta reducción considerable para tiempos largos.
- Las medidas de ángulo de contacto nos muestran que también desde tiempos cortos de tratamiento, se aumenta la hidrofiliidad de la muestra, siendo la disminución del ángulo de contacto más acusada para tiempo cortos y para tiempos largos tiende a estabilizarse. Si lo que se pretende es, que en un proceso de filtración se reduzca el ensuciamiento, haciendo más hidrofílica la muestra pero sin pérdida significativa de permeabilidad, bastaría con tiempos tratamientos cortos, como pueden ser 30 min.
- Las imágenes de AFM muestran presencia de polidopamina, como confirman las otras técnicas utilizadas, desde los 30 min de tratamiento, pero hasta los 360 min no podemos asegurar que la dopamina cubre toda la superficie. Esto se puede ver en las imágenes de contraste de fase, donde el cambio de las propiedades viscoelásticas de la muestra dan una señal distinta. En general, la polidopamina tiende a agruparse formando cúmulos desde la primera hora de tratamiento. Los datos de rugosidad también ponen de manifiesto este hecho, observándose un pico a 180 min donde todavía la polidopamina no cubre toda la superficie y se mantiene la línea base del polímero original de la membrana, de forma que la diferencia de alturas entre píxeles es muy grande. Aunque posiblemente exista una capa muy delgada de polidopamina sobre toda la superficie que no se detecta por el cambio en las propiedades viscoelásticas, pero si por las otras técnicas.

De esta forma, el AFM se muestra como una técnica capaz de detectar cambios en las propiedades de una superficie, no sólo a través de las imágenes de topografía sino por medio de las imágenes de contraste de fase, capaces de percibir cambios en las propiedades viscoelásticas del material incluso en zonas donde aparentemente la topografía no varía. Por otra parte, el tratamiento con polidopamina se plantea como un método de modificación de superficies rápido, percibiéndose cambios desde los primeros instantes de tratamiento.

7 REFERENCIAS

- 1) Strathmann H., Giorno L., Drioli E., “An Introduction to Membrane Science and Technology”, Institute on Membrane Technology CNR-ITM at University of Calabria, Roma (2006)
- 2) Palacio Martínez L., “Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas”, Tesis Doctoral (1999) Universidad de Valladolid
- 3) Richard W. Baker, “Membrane, Technology and Applications”, 2ª Edición, Membrane Technology and Research, Inc. Menlo Park, California, John Wiley & Sons, Ltd
- 4) García-Martín N., “Reducción de azúcar en mostos por nanofiltración para la obtención de vinos con menos grado alcohólico”, Tesis doctoral (2014) Universidad de Valladolid
- 5) Sagle A.C., Van Wagner E.M., Ju H., McCloskey B.D., Freeman B.D., Sharma M.M., “PEG-coated reverse osmosis membranes: desalination properties and fouling resistance”, *J. Membr. Sci.* 340 (2009) 92–108
- 6) Luo M.-L., Zhao J.-Q., Tang W., Pu C.-S., “Hydrophilic modification of poly(ethersulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO₂ nanoparticles”, *Appl. Surf. Sci.* 249 (2005) 76–84
- 7) McCloskey, B.d., Park, H.B., Ju, H., Rowe, B.W., Miller, D.J., Freeman, B.D. “A bioinspired fouling-resistant Surface modification for water purification membranes”, *J. Membr. Sci.* 413-414 (2012) 82-90
- 8) Dreyer, D.R., Miller, D.J., Freeman, B.D., Paul, D.R., Bielawski, C.W. “Elucidating the structure of poly(dopamine)”, *Langmuir* 28 (2012) 6428-6435
- 9) Ball V., Del Frari D., Toniazzo V., Ruch D., “Kinetics of polydopamine film deposition as a function of pH and dopamine concentration: Insights in the polydopamine deposition mechanism”, V. Ball et al. / *Journal of Colloid and Interface Science* 386 (2012) 366–372
- 10) Liu Q., Wang N., Caro J., Huang A., “Bio-Inspired Polydopamine: A Versatile and Powerful Platform for Covalent Synthesis of Molecular Sieve Membranes”, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 17679–17682
- 11) McCloskey B. D., Bum Park H., Ju H., Rowe B. W., Miller D. J., Chun B. J., Kin K., Freeman B. D., “Influence of polydopamine deposition conditions on pure water flux and foulant adhesion resistance of reverse osmosis, ultrafiltration, and microfiltration membranes”, *Polymer* (2010)

- 12)** Montalvillo M., "Caracterización, modelización de transporte iónico y modificación mediante plasma de RF de una membrana de nanofiltración" Tesis Doctoral (2014) Universidad de Valladolid
- 13)** Birdi K.S., "Scanning Probe Microscopes. Applications in Science and Technology", CRC Press (2003) New York
- 14)** Binnig G., Quate C.F., Gerber Ch., "Atomic force microscopy", Phys. Rev. Lett 56 (1986) 930-933
- 15)** "Concise Encyclopedia of Materials Characterization", Cahn R.W. (Ed), Elsevier, Oxford 2005
- 16)** Schmitz I., Schreines M., Friedbacher G., Grasserbauer M. "Phase imaging as and extensión to tapping mode AFM for the identification of material properties on humidity-sensitive surfaces
- 17)** Johnson, D., Hilal, N., Bowen, W.R. "Basic Principles of Atomic Force Microscopy", en Atomic Force Microscopy in Process Engineering, Bowen, W.R., Hilal, N. (Eds). Elsevier (2009) Oxford
- 18)** Martin Y. and Wickramasinghe H. K., "Magnetic imaging by "force microscopy" with 1000 Å resolution", Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 1455-1457
- 19)** Xu, W. W-A. P.W., Robertson, C.G. "Measuring local viscoelastic properties of complex materials with tapping mode atomic force microscopy" Polymer 47 (2006) 4798-4810
- 20)** R.J. "Good Contact angle, wetting and adhesión: a critical review", J. Adhesion Sci. Technol 6 (1992) 1269-1302
- 21)** Landau L., Lifshitz E., "Física Estadística", Ed. Reverté (1969) Barcelona

8 LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 3-1 Tamaño relativo de los diferentes solutos que son eliminados por cada tipo de membrana (3). | 7 |
| Figura 3-2 Estructura de la membrana (4) | 8 |
| Figura 3-3 Proceso de polimerización de la DPA (10) | 9 |
| Figura 3-4 Relación del espesor de la capa y la permeabilidad con el tiempo de tratamiento (11). 10 | |
| Figura 3-5 Celda de filtración Dead-End STERLITECH™ HP4750. | 11 |
| Figura 3-6 Detalle de la celda STERLITECH™ HP4750, donde va colocada la membrana y el agitador (parte inferior de la celda). | 12 |
| Figura 3-7 Muestras de las membranas con distintos tiempos de tratamiento; 0, 30, 60, 180 y 360 minutos respectivamente. | 12 |
| Figura 3-8 Montaje para la medida de la permeabilidad | 13 |
| Figura 3-9 Flujo a través de la membrana como función del tiempo de tratamiento con polidopamina. Se incluye también el valor del flujo de la membrana sin tratar | 14 |
| Figura 4-1 STM altura constante | 16 |
| Figura 4-2 STM corriente constante | 16 |
| Figura 4-3 Esquema del STM | 17 |
| Figura 4-4 Esquema del AFM | 18 |
| Figura 4-5 Relación entre las fuerzas de interacción y la distancia entre el tip y la muestra | 20 |
| Figura 4-6 Cantiléver de modo de contacto | 25 |
| Figura 4-7 Cantilévares de modos tapping y no contacto | 26 |
| Figura 4-8 Tip modificado, contiene una cadena polimérica en el extremo | 26 |
| Figura 4-9 AFM | 27 |
| Figura 4-10 Cabeza del AFM | 28 |
| Figura 4-11 Controlador | 29 |
| Figura 4-12 Ordenador | 30 |
| Figura 4-13 Conjunto óptico | 30 |
| Figura 4-14 Mesa anti-vibratoria | 31 |
| Figura 4-15 Imagen de AFM de la membrana HL sin tratar y seca, en modo tapping al aire: topografía (izquierda) y contraste de fase (derecha) | 32 |

| | |
|---|----|
| Figura 4-16 Imagen de AFM de la membrana HL sin tratar humedecida con etanol, en modo tapping al aire: topografía (izquierda) y contraste de fase (derecha) | 33 |
| Figura 4-17 Imágenes de AFM de la membrana HL tratada, a diferentes tiempos, y seca, en modo tapping al aire: topografía (izquierda) y contraste de fase (derecha). Área barrida (5µm x 5 µm) .. | 34 |
| Figura 4-18 Imágenes de AFM de la membrana HL tratada, a diferentes tiempos, humedecida con etanol, en modo tapping al aire: topografía (izquierda) y contraste de fase (derecha). Área barrida (5µm x 5µm) | 35 |
| Figura 4-19 Rugosidad de la membrana HL como función del tiempo de tratamiento con PDA. Área analizada (1µm x 1µm)..... | 36 |
| Figura 4-20 Imágenes de topografía 3D, tratamiento de PDA durante 30 min en la imagen de la izquierda y 360 min en la imagen de la derecha. Área de barrido 5µm x 5µm..... | 37 |
| Figura 5-1 Ángulo de Contacto (La gota A estaría sobre una superficie hidrófoba mientras que la gota C estaría sobre una superficie hidrófila. | 38 |
| Figura 5-2 Ángulo de Contacto | 39 |
| Figura 5-3 FTA200 Aparato de medida del ángulo de contacto | 40 |
| Figura 5-4 Perfil de la gota de agua ultrapura sobre la membrana HL sin tratar | 40 |
| Figura 5-5 Cálculo del ángulo de contacto para la membrana HL tratada con polidopamina 360 min | 41 |
| Figura 5-6Variación del ángulo de contacto con el tiempo de tratamiento | 41 |