

Membrana Disolución

Grupo de Caracterización Electrocinética
y de Transporte en Membranas e Interfases



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Facultad de Ciencias
Universidad de Málaga

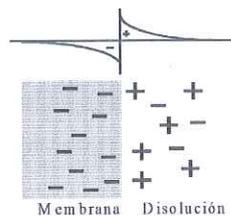
TESIS DOCTORAL

**MODIFICACIÓN DE MEMBRANAS
ARTIFICIALES Y ESTUDIO DE SU EFECTO
EN PARÁMETROS ESTRUCTURALES Y
DE TRANSPORTE**

VIRGINIA ROMERO FERNÁNDEZ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA I
UNIVERSIDAD DE MÁLAGA, 2014



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Grupo de Caracterización Electrocinética
y de Transporte en Membranas e Interfases

Facultad de Ciencias
Universidad de Málaga

TESIS DOCTORAL



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

TÍTULO DE LA TESIS: "Modificación de membranas artificiales
y estudio de su efecto en parámetros estructurales
y de transporte"

Tesis Doctoral presentada por D. Virginia Romero Fernández

Tesis Doctoral dirigida por el Dr. Juana Benavente Herrera

EJEMPLAR PROVISIONAL

Virginia Romero Fernández

para optar al grado de Doctor

Departamento de Física Aplicada I

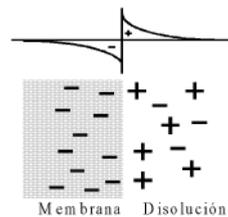
Málaga, Diciembre 2013

Director de la Tesis: D^a. Juana Benavente Herrera

Programa Oficial de Postgrado de Química Avanzada: RD 56/2005



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Membrana Disolución
Grupo de Caracterización Electrocinética
y de Transporte en Membranas e Interfase!

Facultad de Ciencias
Universidad de Málaga

TESIS DOCTORAL

**MODIFICACIÓN DE MEMBRANAS ARTIFICIALES
Y ESTUDIO DE SU EFECTO EN PARÁMETROS
ESTRUCTURALES Y DE TRANSPORTE**

Memoria presentada por

Virginia Romero Fernández

para optar al grado de Doctor

Departamento de Física Aplicada I

Málaga, Diciembre 2013

Director de la Tesis: D^a. Juana Benavente Herrera

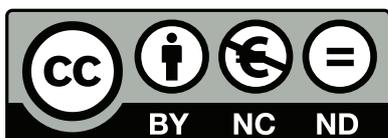
Programa Oficial de Postgrado de Química Avanzada: RD 56/2005



**Publicaciones y
Divulgación Científica**

AUTOR: Virginia Romero Fernández

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está sujeta a una licencia Creative Commons:

Reconocimiento - No comercial - SinObraDerivada (cc-by-nc-nd):

[Http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es)

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de Málaga (RIUMA): riuma.uma.es

**MODIFICACIÓN DE MEMBRANAS ARTIFICIALES Y ESTUDIO DE SU
EFECTO EN PARÁMETROS ESTRUCTURALES Y DE TRANSPORTE**

Memoria presentada por D^a. Virginia Romero Fernández para optar al grado de Doctor
por la Universidad de Málaga.

Fdo: Virginia Romero Fernández

Málaga, 23 de Diciembre de 2013



La directora:



Fdo: D^a. Juana Benavente Herrera

Catedrático de Física Aplicada
Departamento de Física Aplicada I
Universidad de Málaga

Autorización del Director para la Defensa de la Tesis Doctoral

D^a. Juana Benavente Herrera, Catedrático de Física Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga, autoriza a D^a. Virginia Romero Fernández, con DNI 74850439-K, a la defensa de la Tesis Doctoral con título “Modificación de Membranas Artificiales y Estudio de su Efecto en Parámetros Estructurales y de Transporte” (Programa de Doctorado RD 56/2005, curso 2008-2010) para optar al Grado de Doctor por la Universidad de Málaga, estando bajo su dirección.



Málaga, a 23 de Diciembre de 2013

Fdo.: D^a. Juana Benavente Herrera

D. José Ramón Ramos Barrado, Catedrático de Física Aplicada de la Universidad de Málaga, como director del Departamento de Física Aplicada I de la Facultad de Ciencias.

CERTIFICA:

Que el presente trabajo titulado “Modificación de Membranas Artificiales y Estudio de su Efecto en Parámetros Estructurales y de Transporte”, ha sido realizado en los laboratorios de Física Aplicada de esta facultad por la Ingeniero Químico Virginia Romero Fernández bajo la dirección de la Dra. Juana Benavente Herrera, y constituye la Memoria de Tesis Doctoral del interesado, cuya presentación autorizo en Málaga a veintitrés de Diciembre de dos mil trece.



Fdo. D. José Ramón Ramos Barrado

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mi directora de Tesis, la Dra. Juana Benavente, por su dirección, dedicación y conocimientos transmitidos durante estos años, y a la Dra. M^a Isabel Vázquez, por su contribución en cuestiones experimentales y su buena disposición y apoyo mostrados.

También, agradecer su colaboración profesional al Laboratorio de Membranas del Servicio de Nanotecnología y a la Unidad de Microscopía Electrónica de la Universidad de Oviedo, así como al grupo de investigación de Química Analítica y Ambiental de la Universidad de Gerona y a la empresa Genesys International, por las membranas e información suministradas.

Quiero dar las gracias a los siguientes miembros de la Universidad de Málaga, que han contribuido al desarrollo de esta Tesis desde el punto de vista profesional, y personal por su apoyo y buena disposición: Dr. Enrique Rodríguez, Dr. Pepe Jiménez, al grupo de investigación del Dr. Manuel López Romero, al Dr. Francisco de Paula Martín, al Dr. Sergio Cañete, a D. Gregorio Martín, y a la Dra. Rocío Romero y Dra. Ana Laura Cuevas, además compañeras y amigas. También a la Dra. Minna Pirilä de la Universidad de Oulu (Finlandia).

Gracias a mis demás compañeros, que me han acompañado en el día a día, Elena, Jorge, Efraín, Dani y Pepi, así como a todos los profesores del Dpto. de Física Aplicada I de la Universidad de Málaga, en especial a la Dra. M^a Carmen Fernández, a la Dra. Concepción Dueñas, a la Dra. Esperanza Liger Pérez, a la Dra. Mercedes Gabás, al Dr. José Ramón Ramos, al Dr. Antonio Varias y al Dr. David Marrero, por su compañía y apoyo mostrados. No quiero olvidar a Fernando, al que conocí abriéndome cada mañana la puerta del laboratorio, y pasó a transmitirme su cariño durante todo este tiempo.

Gracias a todos los amigos que me han ayudado a llegar hasta aquí, y en especial, a mis compañeras de carrera y fatigas, Belén, Sandra y María, y a Noelia, Juani y Rosa, por su apoyo incondicional.

Por último y con todo mi cariño, dar las gracias a mi familia, por su apoyo y orientación durante las distintas etapas de mi vida, y en especial a Felipe, que siempre apostó por mí.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| <u>INTRODUCCIÓN: OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA MEMORIA...</u> | 1 |
| <u>CAPÍTULO I. CONCEPTOS GENERALES</u> | 3 |
| 1.1. Membranas: Definición y clasificación..... | 3 |
| 1.2. Membranas cargadas y sus aplicaciones..... | 7 |
| 1.3. Materiales para membranas..... | 11 |
| 1.4. Métodos de preparación y modificación de membranas..... | 15 |
| 1.5. Módulos..... | 20 |
| 1.6. Técnicas de caracterización de membranas..... | 21 |
| BIBLIOGRAFÍA | 22 |
| <u>CAPÍTULO II.</u> | |
| <u>FUNDAMENTO TEÓRICO Y DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES</u> | 25 |
| 2.1. Potencial de Membrana. Teoría TMS..... | 27 |
| 2.2. Potencial de Membrana. Modificación de la Teoría TMS..... | 33 |
| 2.3. Medidas difusivas..... | 37 |
| 2.4. Medidas electrocinéticas: Potencial de Flujo y Potencial Zeta..... | 38 |
| 2.5. Procedimientos experimentales..... | 43 |
| 2.5.1. Medidas electroquímicas..... | 43 |
| 2.5.2. Medidas electrocinéticas..... | 46 |
| 2.5.3. Técnicas Auxiliares..... | 47 |
| 2.5.3.1. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)..... | 48 |
| 2.5.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)..... | 49 |
| 2.5.3.3. Ángulos de Contacto..... | 50 |
| BIBLIOGRAFÍA | 52 |

| | |
|--|------------|
| <u>CAPÍTULO III.</u> | |
| <u>CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS.....</u> | 53 |
| 3.1. Membranas nanoporosas de alúmina..... | 53 |
| 3.1.1. Estudio del transporte de iones a través de membranas de alúmina..... | 57 |
| 3.1.1.1. Estudio difusivo mediante radiotrazadores de las membranas Anopore® y Al-Sf..... | 62 |
| 3.2. Efecto de la modificación superficial de membranas nanoporosas de alúmina en el transporte de iones..... | 66 |
| 3.2.1. Modificación con partículas de SiO ₂ por depósito de capa atómica..... | 67 |
| 3.2.2. Modificación con el compuesto orgánico Teo 1..... | 73 |
| 3.3. Membranas compuestas de Alúmina y Óxido de Circonio para procesos de filtración..... | 77 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 82 |
| | |
| <u>CAPÍTULO IV.</u> | |
| <u>CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS.....</u> | 85 |
| 4.1. Membranas nanoporosas..... | 85 |
| 4.2. Membranas densas..... | 91 |
| 4.2.1. Membranas con alto grado de hinchamiento..... | 91 |
| 4.2.2. Membranas de inclusión polimérica..... | 96 |
| 4.3. Membranas microporosas..... | 102 |
| 4.3.1. Membrana comercial..... | 102 |
| 4.3.2. Membrana fabricada mediante electrospinning..... | 107 |
| 4.4. Membranas compuestas de ósmosis inversa..... | 113 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 120 |
| | |
| <u>CONCLUSIONES.....</u> | 123 |

INTRODUCCIÓN: OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA MEMORIA

El trabajo de investigación que ha dado lugar a esta Tesis Doctoral se ha desarrollado en el Grupo de Caracterización Electrocinética y de Transporte en Membranas e Interfases del Departamento de Física Aplicada I de la Universidad de Málaga.

El transporte de disoluciones electrolíticas a través de los poros o intersticios de las membranas cargadas puede estar afectado tanto por efectos eléctricos como estéricos (rozamiento) y, consecuentemente, depende tanto de la membrana como de su estructura.

En esta Memoria, que sigue una de las líneas de trabajo del grupo de Investigación, se analiza el transporte difusivo de iones a través de membranas artificiales de distintos materiales, con características eléctricas y morfológicas diferentes, tanto comerciales como experimentales. Algunas de las membranas se han modificado con distintas sustancias con el fin de adecuar su estructura o propiedades de transporte a determinadas aplicaciones.

El estudio llevado a cabo permite la determinación de parámetros eléctricos y electroquímicos característicos del transporte de iones a través de las membranas como son la densidad de carga fija efectiva y el número de transporte iónico, así como los coeficientes difusivos de los iones, y un parámetro electrocinético, como es el potencial zeta.

La determinación de los parámetros eléctricos se ha realizado mediante medidas de potencial de membrana, y para su ajuste se ha utilizado, principalmente, el modelo TMS (Teorell-Meyer-Sievers), así como una modificación que tiene en cuenta otros factores, principalmente geométricos, en el caso de membranas nanoporosas.

Las medidas electrocinéticas (potencial de flujo) han permitido la determinación del potencial zeta (ζ), que ofrece información sobre la interfase membrana-disolución y, por tanto, sobre las posibles modificaciones de la superficie de las membranas (externa e interna), dependiendo del procedimiento de medida utilizado (tangencial o a través de los poros, respectivamente).

Por otra parte, a partir de la realización de medidas de difusión empleando trazadores radiactivos, se ha determinado el coeficiente de difusión en la membrana de una especie neutra y otra iónica (catiónica). La combinación de estos resultados con los obtenidos mediante potencial de membrana también ha permitido la determinación de los coeficientes de difusión aniónico y salino.

El análisis de la superficie de las membranas, tanto desde el punto de vista químico como morfológico es un punto importante en su caracterización. El análisis químico

superficial se ha realizado mediante espectroscopía de rayos X (XPS), que ofrece información (cualitativa y cuantitativa) sobre la composición atómica de la superficie de las membranas, mientras que las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) ha permitido determinar la porosidad de algunas membranas.

La presente Memoria se consta de 4 Capítulos, junto con esta introducción y las conclusiones del trabajo, indicándose al final de cada capítulo la bibliografía utilizada en el mismo.

- En el primer capítulo se exponen conceptos generales de las membranas, indicando algunos de los materiales más comunes utilizados en su fabricación, así como los tipos y estructura de membranas de uso común en procesos de separación. También se indican algunos procedimientos de preparación y modificación de membranas.

- En el segundo capítulo se presenta de forma resumida el fundamento teórico y las ecuaciones que permiten la determinación de los parámetros seleccionados para la caracterización de las membranas. También se describen los dispositivos experimentales y condiciones de las medidas realizadas para las distintas caracterizaciones.

- El tercer capítulo está dedicado al estudio de membranas nanoporosas de alúmina con distinto tamaño de poro, obtenidas mediante anodización electroquímica de aluminio, una comercial y otras fabricadas por el Laboratorio de Membranas del Servicio de Nanotecnología la Universidad de Oviedo. También se estudia el efecto del recubrimiento con SiO_2 o con el compuesto orgánico Teo **1** de algunas de estas membranas, así como una membrana compuesta de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ soportada, para procesos de filtración, y el efecto de su colmatación por la proteína seroalbúmina de bovino.

- El capítulo cuarto está dedicado a las membranas poliméricas, tanto comerciales como experimentales, y de estructura densa, nanoporosa y microporosa, así como el efecto de distintas modificaciones en el transporte y estabilidad de las mismas. Este capítulo también incluye una membrana de fabricación propia por electrospinning, y un conjunto de tres membranas de ósmosis inversa, suministrado por la empresa Genesys International, interesada en determinar posibles modificaciones originadas por su utilización en planta y por tratamiento químico.

La memoria finaliza exponiendo las principales conclusiones que se han extraído del trabajo de investigación realizado.

CAPÍTULO I. CONCEPTOS GENERALES

Las membranas ocupan actualmente un lugar importante en la separación de mezclas fluidas (tanto de líquidos como de gases), con una amplia variedad de aplicaciones en descontaminación, desalación, difusión controlada, etc,... [1]. Las propiedades básicas de los sistemas de membrana las hacen ideales para la producción industrial ya que su funcionamiento es simple, su utilización en módulos es de fácil escalado, generalmente, con bajo consumo energético e impacto ambiental [2]. La principal propiedad que les otorga esa utilidad es su capacidad de seleccionar, esto es, de retener/favorecer el paso de determinadas especies químicas, controlando su tasa de permeado en relación al resto de los componentes de una mezcla. La selectividad de una membrana, junto al flujo total de fluido que la atraviesa, son dos parámetros que han caracterizado tradicionalmente los procesos de membrana [1].

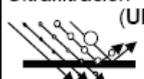
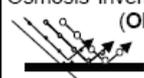
En este capítulo se exponen aspectos generales de las membranas artificiales utilizadas en diferentes procesos de separación, en cuanto a los distintos tipos de materiales y estructuras, indicándose algunos métodos de preparación y modificación de las mismas. También se hace una descripción genérica de los procesos de membrana y sus aplicaciones.

1.1. Membranas: Definición y clasificación.

Una de las definiciones más completas y precisas del término “membrana” fue propuesta por Lonsdale [3]: “una membrana es un sistema de espesor muy pequeño comparado con su superficie que, cuando se interpone entre dos fases fluidas macroscópicas, ejerce un control selectivo de las transferencias de materia o de energía entre ellas”. La característica de esta definición consiste en su carácter genérico, al basarse en su funcionamiento, por lo que engloba tanto a las membranas biológicas como a las artificiales, siendo estas últimas las que se estudian en esta Memoria.

El flujo de masa o carga a través de una membrana se origina por la acción de una fuerza generalizada impulsora, que en el caso de condiciones isotermas corresponde a gradientes de presión, concentración o potencial eléctrico, que pueden actuar de forma separada o simultáneamente, dando lugar a distintos procesos de *separación por membranas* [4]. Los procesos debidos a gradientes de presión (microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y osmosis inversa), y potencial eléctrico (flujo de carga) con membranas intercambiadoras de iones (electrodialisis), son los más comunes a nivel industrial, mientras que la diálisis y sobre todo, la hemodiálisis, es un proceso de separación mediante un gradiente de concentración (flujo de masa), de aplicación médica común [4]. En la Tabla 1.1 se hace una comparación de los distintos procesos más comunes de separación isoterma de mezclas líquidas por membranas, indicando algunas características de los mismos, así como las propiedades físicas o químicas de las membranas y las fuerzas impulsoras que los originan [5-6]. Aunque no se ha indicado en la Tabla 1.1, también hay que señalar el gran desarrollo en estos últimos años de membranas cargadas para aplicación en pilas de combustible [7-8].

Tabla 1.1. Comparación de diferentes procesos tradicionales isotermos de separación de mezclas líquidas basados en membranas.

| Propiedad diferencial | Proceso | Fuerza directora | Permeado | Ejemplos de aplicación |
|-----------------------|---|--|---|---|
| tamaño | Microfiltración (MF)  | Diferencia de presión 0.1 - 1 bar | Disolventes, Componentes diluidos | Combinación de extracción de sólidos y filtración |
| | Ultrafiltración (UF)  | Diferencia de presión 1 - 10 bar | Disolventes, Componentes diluidos con masa molecular pequeña, Iones | Concentración y limpieza de productos biotecnológicos; Concentración de albúmina, gelatina, suero |
| | Nanofiltración (NF)  | Diferencia de presión 10 - 40 bar | Disolventes, Componentes diluidos con masa molecular muy pequeña, Iones monovalentes. | Concentración, reciclaje y limpieza de aguas residuales Desalinización de baja salinidad |
| tamaño y difusividad | Osmosis inversa (OI)  | Diferencia de presión 10 - 100 bar | Solamente disolventes (agua, MeOH, EtOH) | Desalinización de agua de mar y aguas residuales |
| | Diálisis, (ME) Refinado  | Diferencia de concentración | Solutos o iones de masa molecular pequeña $M_w < 1000$ | Hemodiálisis Separación de macromoléculas |
| carga | Electrodialisis (ED)  | Potencial eléctrico aprox. 1 V/celula | Iones | Desalinización, reacciones electroquímicas, obtención de ácidos/bases proveniente de sales |

Para que una membrana pueda ejercer algún control sobre el transporte a través de ella (flujo de masa o carga) debe ser “sensible” a una o más propiedades físico-químicas de los componentes de la fase fluida, por lo que deberá tener determinadas características particulares (morfológicas, eléctricas, químicas,...).

El tipo de estructura condiciona el principio de separación a través de la membrana, pudiéndose diferenciar tres tipos principales [1, 4]:

a) Porosas: Presentan poros físicos, cuyo tamaño determina las características de la separación, basada en el tamizado. Un concepto muy común, sobre todo para la modelización del flujo, es el de membrana porosa ideal, esto es, formada por una matriz sólida con poros cilíndricos de igual tamaño y perpendiculares a la superficie de la membrana, de forma que su longitud, Δx_p , coincide con el espesor de la membrana, Δx_m , a través de los cuales tiene lugar el transporte (Figura 1.1.a). Las membranas “track-etched”, obtenidas por bombardeo iónico y posterior revelado químico, así como las obtenidas por anodización electroquímica de láminas de aluminio, se ajustan bastante bien al modelo de membrana porosa ideal.

Sin embargo, la mayoría de las membranas porosas no presentan una estructura de poros tan claramente definida, existiendo una distribución de poro más o menos amplia y tortuosidad distinta de la unidad ($\Delta x_p > \Delta x_m$), como se indica en los ejemplos de las Figuras 1.1.b y c [4]. Estas membranas se suelen caracterizar por un tamaño de poro hidrodinámico medio o por el cut-off, esto es, el peso molecular que determina un rechazo del 90% del soluto, y se utilizan en procesos de micro y ultrafiltración (Figura 1.2.a) [4].

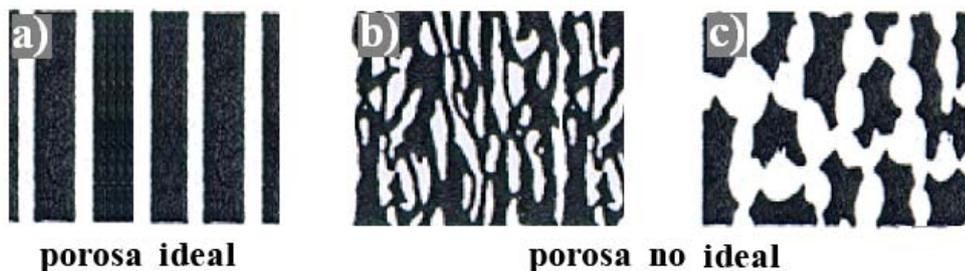


Figura 1.1. Diferentes estructuras de membranas: (a) porosa ideal; (b) y (c) porosas no ideales.

b) Densas (o no porosas): Su estructura no tiene poros definidos, siendo el mecanismo de transferencia predominante el de disolución-difusión (Figura 1.2.b). Según este mecanismo, determinados componentes de la fase fluida se disuelven en la membrana y difunden a través de ella con diferente velocidad, dependiendo de su interacción con el material de la membrana, lo que condicionará la permeabilidad y selectividad de la misma. Las membranas con este tipo de estructura hacen posible la separación de componentes de igual tamaño, siendo su aplicación más común la separación de gases [4].

c) Líquidas (“carrier-mediated transport”): En estas membranas el transporte de las especies viene determinado por compuestos específicos (transportadores) contenidos en la fase líquida y que debe ser inmisible en los fluidos con los que se pone en contacto (Figura 1.2.c) [2,4]. Como consecuencia de su naturaleza estas membranas suelen presentar alta selectividad y permeabilidad. Por razones de manejabilidad, la fase líquida se puede incluir en un soporte poroso dando lugar a las denominadas membranas líquidas soportadas [2, 9-10]. Por otro lado, con el fin de reducir la pérdida del transportador, éste también se puede incorporar en la propia estructura de la membrana obteniendo, en este caso, membranas activadas [11-13], o incluso las llamadas membranas de inclusión polimérica [14-15].

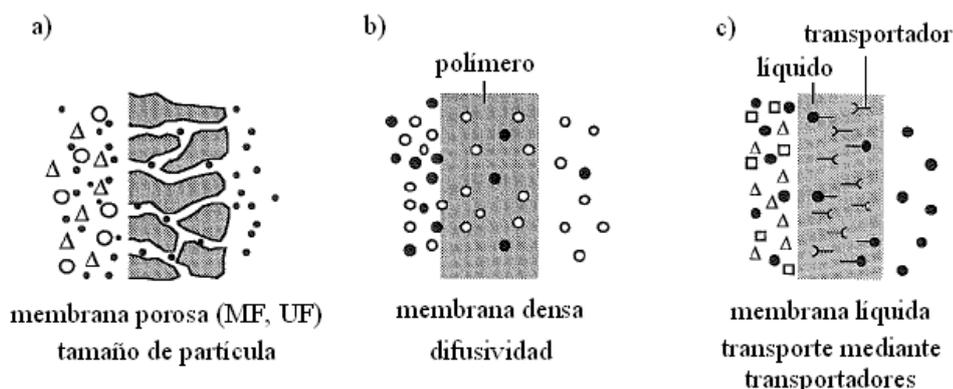


Figura 1.2. Esquema de los tres tipos principales de membranas, en cuanto a estructura, mecanismo de transporte y aplicación.

Desde el punto de vista de la morfología, las membranas pueden ser simétricas o no simétricas:

a) Simétricas: Su estructura presenta las mismas características físico-químicas en cualquier plano normal al flujo (Figuras 1.3.a, b y c).

b) No simétricas: Pueden considerarse formadas por una serie de estructuras tanto del mismo material (asimétricas, Figura 1.3.d) como de distintos materiales (compuestas, Figuras 1.3.e). Las membranas compuestas son las utilizadas normalmente en desalinización de agua (nanofiltración y ósmosis inversa) y constan al menos de dos capas: i) la capa activa o densa, en contacto con la disolución a tratar, que es la responsable de las propiedades selectivas o de rechazo de la membrana, y cuyo pequeño espesor permite el suministro de flujos de volumen adecuados a pesar de su estructura densa; ii) el soporte, que es una estructura porosa, generalmente una membrana de ultrafiltración, que básicamente suministra estabilidad mecánica a capa activa [4].

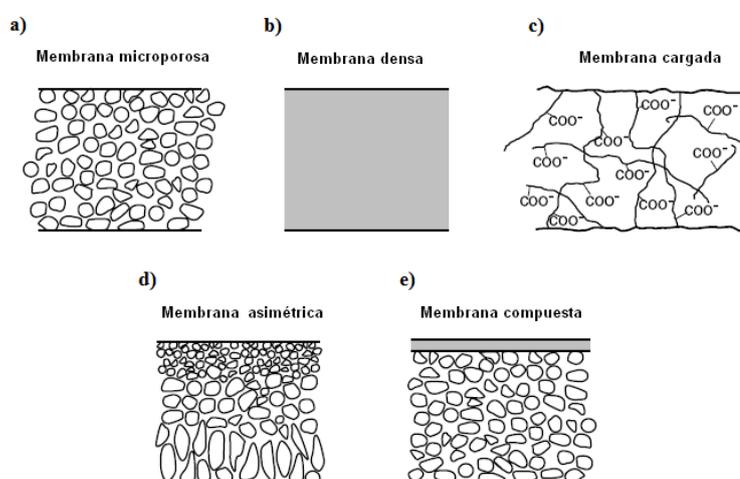


Figura 1.3. Clasificación de las membranas desde el punto de vista estructural: (a) microporosa; (b) densa; (c) cargada; (d) asimétrica; (e) compuesta [1].

1.2. Membranas cargadas y sus aplicaciones.

Otro factor de gran importancia en los procesos de membrana es el que se refiere a la carga de las mismas, sobre todo cuando se considera el transporte de disoluciones electrolíticas o especies cargadas, en procesos en los que la fuerza impulsora es el gradiente de potencial eléctrico. Se denominan *membranas intercambiadoras de aniones* a las membranas con carga positiva, esto es, que contienen grupos catiónicos fijos en la matriz (por ejemplo, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$, SR_3^+ , etc), y *membranas intercambiadoras de cationes* a las que tienen carga negativa (por ejemplo, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, etc) [4]. Si una membrana cargada se coloca en el seno de una disolución, los iones con signo contrario al de la membrana (contraiones), podrán entrar con más facilidad en su estructura y atravesarla, mientras que los iones de igual signo (co-iones) serán repelidos

electrostáticamente por las cargas fijas de la membrana, fenómeno que se denomina exclusión Donnan [16]. Por tanto, el transporte de carga se debe casi únicamente a los contraiones, lo que hace que las membranas intercambiadoras de iones (en general, membranas con una densidad de carga fija elevada) sean altamente selectivas. En la Figura 1.4 se esquematiza el funcionamiento de las membranas de intercambio iónico [17], donde se ha indicado el caso especial del protón que, aunque posee carga positiva, su pequeño tamaño y gran movilidad, podrían permitirle atravesar con cierta facilidad incluso membranas con carga positiva.

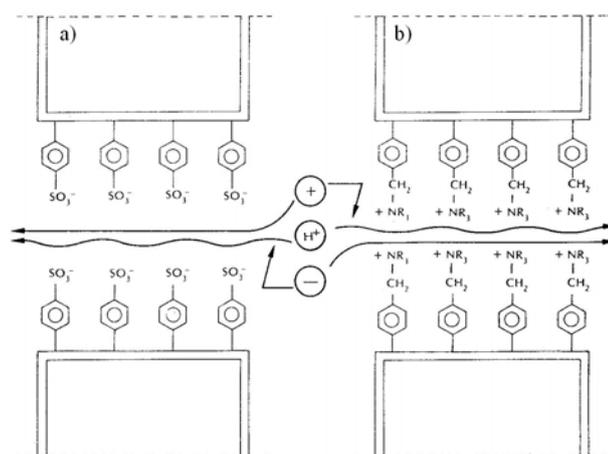


Figura 1.4. Representación esquemática del funcionamiento de membranas intercambiadoras: (a) de cationes, y (b) de aniones [17].

Los parámetros que caracterizan estas membranas son:

- El número de transporte iónico, t_i , que representa la fracción de la corriente total que atraviesa la membrana transportada por un ión [4], $t_i = I_i / I_T$, donde el subíndice i puede ser ‘+’ o ‘-’, en función de si el ión es un catión o un anión, respectivamente. En el caso de disoluciones de una sola sal ($t_+ + t_- = 1$), los valores de los números de transporte serán $t_+ \approx 1$ y $t_- \approx 0$, para membranas intercambiadoras de cationes, mientras que $t_+ \approx 0$ y $t_- \approx 1$ para las membranas intercambiadoras de aniones.

- La capacidad de intercambio iónico y la densidad o concentración de carga fija “efectiva”, X_f . Este último término, incluye tanto la carga de los grupos catiónicos o aniónicos fijos en la matriz como la de los posibles iones procedentes de las disoluciones con las que se pone en contacto [18]. Hay que señalar que el término “efectiva”, puede considerar además el efecto de la morfología de la membrana en su comportamiento eléctrico, en cuanto al tamaño y geometría de los poros o intersticios

por donde se realiza el transporte, pudiendo ser mayor su efecto cuanto menor sea el tamaño de “poro”. Este hecho se representa esquemáticamente en la Figura 1.5, donde se muestran tres membranas porosas ideales, con igual valor de la carga fija negativa, pero diferente tamaño de poro, en las que se generan diferentes grados de exclusión de co-iones [19]. Por otra parte, en la Figura 1.6 se indica la posible influencia de la posición de las cargas fijas en la membrana, que puede favorecer u obstaculizar el transporte de los diferentes iones a través de la misma [19]. Tanto en la Figura 1.5 como en la Figura 1.6, se ha representado la condición de electroneutralidad del sistema.

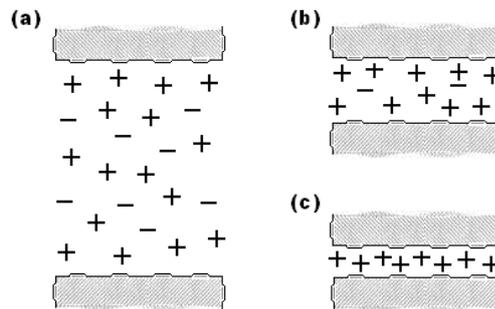


Figura 1.5. Efecto del tamaño de poro en el transporte de iones a través de una membrana porosa ideal cargada negativamente: (a) exclusión iónica nula debida a tamaño de poro ancho; (b) exclusión parcial de co-iones para un tamaño de poro menor; (c) exclusión total de co-iones debida al estrecho tamaño de poro (membrana intercambiadora ideal, $t_+ = 1$).

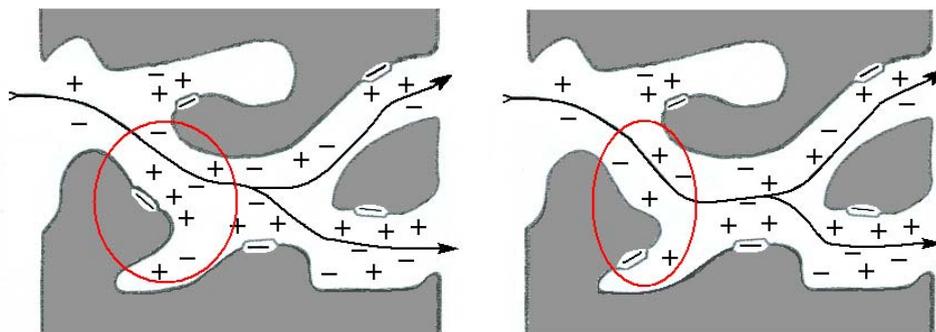


Figura 1.6. Influencia de la localización de la carga en el transporte de iones a través de una membrana porosa no ideal (zona sombreada) con cargas negativas fijas localizadas en las paredes de los poros (espacios libres).

La utilización de membranas de cambio iónico en dispositivos de electrodiálisis es un proceso de gran desarrollo a nivel industrial [20]. La electrodiálisis es un proceso de separación electroquímica, en el que una diferencia de potencial eléctrico (fuerza impulsora) hace que las especies iónicas difundan a través de membranas selectivas con

carga de signo opuesto colocadas alternativamente, como se indica en el esquema de la Figura 1.7.a. La transferencia de contra-iones y el rechazo de co-iones por las membranas da como resultado zonas sin presencia de iones (purificación del disolvente) y otras en las que se acumulan especies cargadas. La gran selectividad iónica (o permselectividad) de las membranas de cambio iónico es la base de estos procesos [16].

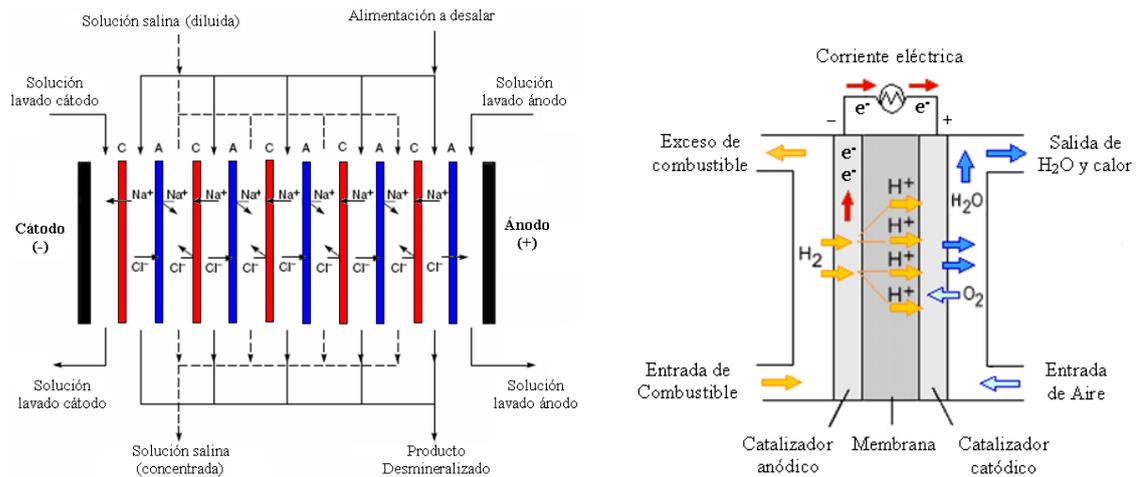


Figura 1.7. (a) Principio de la ED clásica. (b) Esquema de funcionamiento de una PEMFC.

Como ya se ha indicado, otra de las aplicaciones de gran desarrollo en la actualidad de las membranas cargadas (negativamente) son las pilas de combustible o baterías de membrana polimérica (PEM). En la Figura 1.7.b se representa un esquema básico del funcionamiento de una pila de intercambio protónico. La membrana de intercambio protónico consistente en una lámina delgada de un polímero, colocada entre dos electrodos. La cara del electrodo en la que se suministra hidrógeno (u otro combustible que lo contenga) es el ánodo ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$), y la cara del otro, correspondiente al oxígeno (o aire), el cátodo ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$), siendo los productos del proceso la corriente eléctrica y agua. Las membranas de cambio iónico utilizadas en pilas de combustible deben tener una capacidad de intercambio iónico elevada, alta conductividad protónica, gran selectividad iónica, baja permeabilidad al agua (al combustible, en general) y deben ser resistentes química y mecánicamente [7-8].

1.3. Materiales para membranas.

Parámetros como la estabilidad química, térmica y mecánica, son también requerimientos básicos de las membranas usadas en procesos de separación, y están determinados por el material que constituye la membrana, pudiéndose diferenciar entre membranas inorgánicas o poliméricas [4].

a) Membranas poliméricas

Constituyen el campo más amplio y desarrollado de las membranas, tanto desde el punto de vista del volumen de fabricación como por sus numerosas aplicaciones, debido en gran medida a su coste relativamente bajo. Las propiedades de estas membranas van a depender, fundamentalmente, de dos factores, que a su vez van a influir en su comportamiento: la naturaleza físico-química del polímero, que determinará su interacción con los componentes a separar, y el método de preparación de la membrana, que determinará su estructura. Su mayor inconveniente está relacionado con la estabilidad química y térmica de los materiales poliméricos, en comparación con los inorgánicos, lo que puede ser un problema importante en aquellos procesos en los que la limpieza de las membranas requiera la utilización de agentes químicos (detergentes, ácidos, etc.) o ciclos de esterilización, como sucede en aplicaciones alimentarias y bio-sanitarias (en general, temperatura máxima entre 50°C y 80/100°C, y rango de pH 2-12). En la Tabla 1.2. se indican algunos polímeros más comunes usados en la fabricación de membranas para procesos bajo presión y diálisis.

Tabla 1.2. Polímeros empleados en la fabricación de membranas atendiendo al tipo de proceso de filtración [21].

| Polímero | Microfiltración | Ultrafiltración | Nanofiltración Osmosis Inversa |
|-------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------------|
| Celulosa y derivados | * | * | * |
| Polietileno | * | | |
| Polipropileno | * | | |
| Polivinil fluoruro | * | * | |
| Policarbonato | * | | |
| Politetra fluoroetileno | * | * | |
| Poliamida modificada | * | * | * |
| Polisulfona | * | * | * |

A continuación, se procede a la descripción más detallada de los materiales poliméricos utilizados en las membranas caracterizadas en esta Memoria.

La **celulosa** es un polímero natural, formado por cadenas lineales del monómero cuya estructura química y grupos funcionales más genéricos de muestran en la Figura 1.8 [22]. Se trata de un polímero altamente hidrófilo y elástico, aunque insoluble en agua (debido a los enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los grupos hidroxilo [4]), responsable del pronunciado hinchamiento o “swelling”, que suelen presentar estas membranas.

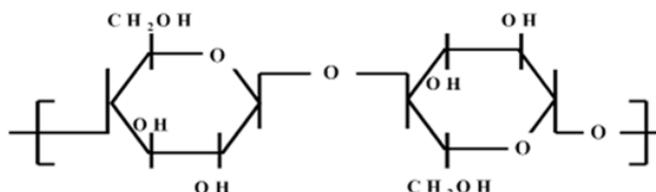


Figura 1.8. Estructura química de la celulosa

El término membrana celulósica agrupa a membranas de celulosa regenerada y derivados, tales como los ésteres acetato de celulosa, triacetato de celulosa, nitrato de celulosa, etc. El **acetato de celulosa** se prepara a partir de celulosa por acetilación, con un grado de sustitución de 2.4-2.5 de los grupos hidroxilo disponibles (aún mayor para el **triacetato de celulosa (CTA)**). Tiene tanto carácter básico (acetil) como carácter ácido (hidroxilo). Este material tiene limitada resistencia a la temperatura (típicamente por encima de 30 °C) y al pH (2-8), pero presentan cierta resistencia a agentes oxidantes y baja tendencia al ensuciamiento [22].

La **celulosa regenerada**, en comparación con las membranas de acetato de celulosa, ofrece mayor resistencia al pH (1-10) y a la temperatura (0-60 °C), además de una mayor resistencia a los disolventes [22]. Este polímero se caracteriza por poseer un carácter ligeramente electronegativo, debido a los grupos CH₂OH- y OH- (los cuales se oxidan al ponerse en contacto con el aire o en el proceso de regeneración de la celulosa), por lo que estas membranas se suelen considerar como intercambiadoras catiónicas débiles [23-25]. La celulosa regenerada (celofán) es un material que se suele utilizar en la fabricación de membranas para procesos de diálisis, pues permite el paso de iones y solutos de bajo peso molecular (urea, creatinina, glucosa), rechazando las moléculas de mayor tamaño [23].

Por otro lado, la necesidad de minimizar los problemas ecológicos derivados del uso intensivo de polímeros no totalmente biodegradables está haciendo que, en algunas aplicaciones relacionadas con la industria alimentaria, los polímeros convencionales se

estén tratando de reemplazar por otros con esas propiedades, como los **polisacáridos** producidos por microorganismos [26]. En esta Memoria se estudia una membrana de **exopolisacárido**, un heteropolisacárido extracelular cargado negativamente, de estructura amorfa y elevado peso molecular ($4.6 \cdot 10^6$ gr/mol), compuesto por azúcares neutros (fundamentalmente galactosa, con cantidades menores de manosa, glucosa y ramnosa, y grupos acilo sustituyentes). Este material también es bastante higroscópico y elástico, y poco soluble en agua [27].

La **polisulfona** se caracteriza por tener repeticiones de unidades de difenil sulfona en su estructura, tal como se representa en la Figura 1.9.a. Los átomos de oxígeno de cada grupo SO_2 tienen dos pares de electrones no compartidos, que pueden formar enlaces de hidrógeno con moléculas de soluto o disolvente. Las propiedades de su estructura molecular confieren un alto grado de rigidez y estabilidad dimensional a la molécula. Es un material química y térmicamente resistente, con un rango de pH entre 1-14, y de temperatura entre 0-80 °C, que se suele utilizar en membranas de micro y ultrafiltración [22], siendo su mayor desventaja su carácter ligeramente hidrofóbico.

La **poliamida** se caracteriza por tener un grupo amida en su estructura (CONH), como se muestra en la Figura 1.9.b, por lo que tiene una fuerte capacidad para formar enlaces de hidrógeno. Estas membranas tienen una resistencia al pH y a la temperatura similar a las de celulosa regenerada, pero son muy sensibles a agentes oxidantes; en la fabricación de membranas se utilizan diferentes tipos de poliamidas, tanto alifáticas como aromáticas [22]. La mayoría de las membranas comerciales de ósmosis inversa y nanofiltración, están fabricadas con una capa densa y delgada de poliamida, que es la responsable del alto rechazo salino, depositada sobre un soporte poroso y grueso de polisulfona (membrana de ultrafiltración) que le da estabilidad mecánica [4].

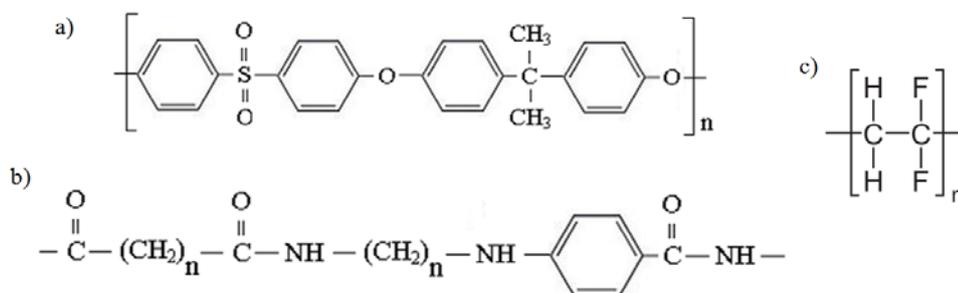


Figura 1.9. Estructura químicas de distintos materiales poliméricos: (a) Polisulfona; (b) Poliamida aromática; (c) Fluoruro de polivinilideno.

El **fluoruro de polivinilideno (PVDF)**, (Figura 1.9.c) es un polímero con buena resistencia térmica y química, pero de carácter altamente hidrofóbico, que se suele reducir mediante tratamientos superficiales apropiados [22].

El **nafion** está constituido por una cadena de **politetrafluoroetileno** (más conocido como PTFE o Teflón[®]) a la que se unen cadenas laterales de perfluorovinil éter terminadas en un radical ácido sulfónico SO_3H^+ (Figura 1.10), los cuales son altamente polares y electronegativos, confiriéndole a la membrana buenas propiedades como intercambiador catiónico. Las membranas de este material se caracterizan por ser conductores protónicos muy buenos ya que, aunque la propia cadena de PTFE tiene un elevado carácter hidrofóbico, existen zonas altamente hidrofílicas debidas a los radicales sulfonato [8]. Este material es el de utilización más común en las pilas de combustible de conducción protónica, pero su alto coste (y problemas medioambientales) hace que su sustitución por otros polímeros sea un campo de investigación de enorme interés en la actualidad.

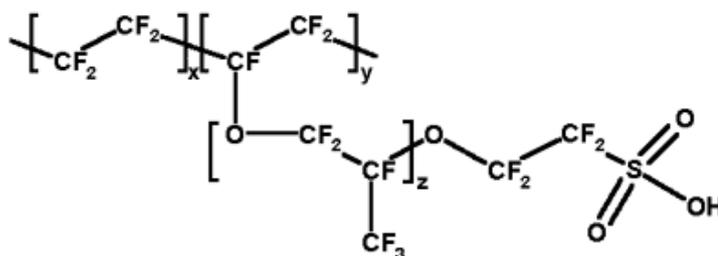


Figura 1.10. Estructura del sulfonato de politetrafluoroetileno.

b) Membranas inorgánicas

Los materiales inorgánicos suponen una alternativa a los poliméricos debido a su excelente estabilidad química y térmica [4], distinguiéndose membranas metálicas y cerámicas.

Las membranas metálicas se obtienen principalmente por sinterizado de polvos metálicos de wolframio, níquel, hierro, aluminio, silicio, platino, plata, etc... Su principal aplicación es la purificación o separación de gases con alta difusividad, principalmente hidrógeno [28].

Las membranas cerámicas son las más desarrolladas por su amplio campo de aplicación debido, sobre todo, a su utilización en entornos químicamente agresivos,

resistencia a altas temperaturas y presiones, y a su precio de fabricación que, aún siendo más alto que el de las membranas poliméricas, puede resultar adecuado por su uso durante períodos de tiempo largos, al soportar mejor los protocolos de limpieza/esterilización. Las más utilizadas son las de óxidos metálicos, principalmente óxidos de aluminio (α - o γ - Al_2O_3) y las de óxido de zirconio (ZrO_2). Los métodos de fabricación de estas membranas cerámicas son muy diversos: sinterizado, deshidratación de geles, anodizado sobre una capa de metal, etc... [28-29].

Aunque el desarrollo comercial de las membranas inorgánicas es bastante más reciente que el de las poliméricas, se han estado utilizando desde 1945, principalmente en el aislamiento de isótopos de uranio en la industria nuclear; posteriormente se han aplicado en el tratamiento de agua con cationes metálicos o productos corrosivos mediante micro y ultrafiltración (MF y UF) [28]. Sin embargo, las membranas inorgánicas tienen desventajas importantes como son su coste y fragilidad.

En esta Memoria se han caracterizado distintas membranas cerámicas obtenidas por oxidación anódica de aluminio, por lo que esta técnica se describirá brevemente en el siguiente apartado.

1.4. Métodos de preparación y modificación de membranas

La elección de un determinado material es uno de los puntos a considerar en relación a la optimización del comportamiento de una membrana, lo que a su vez condiciona tanto las técnicas de preparación, como la morfología de la membrana obtenida. Existe una gran variedad de métodos de obtención de membranas, que dependen tanto de la técnica de preparación empleada como del material utilizado, así como de la estructura de la membrana que se desee conseguir.

A continuación, se describen algunas de las técnicas más comunes de preparación de membranas, atendiendo a la naturaleza del principio físico-químico principal que interviene en cada caso:

Inversión de fase: mediante esta técnica, un polímero en estado líquido se transforma de manera controlada en un sólido. En este proceso entran en juego tres componentes: el polímero, el disolvente y un coagulante [30-31]. El proceso de solidificación comienza, frecuentemente, por la separación de la fase líquida en dos (desmezclado líquido-líquido), y en una cierta etapa del proceso la fase de mayor

concentración de polímero solidifica hasta formarse la matriz polimérica. Si se controla la etapa inicial de la transición de fase se puede controlar la morfología de la membrana, pudiendo obtenerse membranas tanto densas como porosas [4].

De entre el amplio rango de técnicas de precipitación del polímero que abarca el concepto de inversión de fase, la de **precipitación por inmersión** es la más común en la fabricación de la mayoría de las membranas comerciales. En ella, se deposita la disolución polimérica sobre un soporte adecuado, y se sumerge el conjunto en un baño con un disolvente en el que la disolución polimérica es inmiscible y, por tanto, se produce la coagulación en su interior. La estructura de la membrana obtenida (porosa o densa) resulta de la combinación de transferencia de masa y separación de fase.

Por otro lado, la **evaporación controlada** es un proceso de vía seca, en el que la precipitación del polímero se consigue por evaporación lenta del disolvente, mientras que la técnica de **precipitación térmica** se diferencia en que la evaporación es rápida, debido a un cambio brusco de temperatura [4, 32].

Electrospinning: Se trata de una técnica de fabricación de nanofibras poliméricas, a partir de un polímero fundido o disolución polimérica, por acción de un campo eléctrico, que ha atraído mucha atención en los últimos años por su capacidad de fabricación de materiales con elevada relación superficie/volumen, gran flexibilidad y capacidad de funcionalización. Estas características son interesantes en el caso de membranas con elevada porosidad y permeabilidad [33]. En la Figura 1.11 se muestra un ejemplo de la superficie de una membrana de polietilentereftalato obtenida mediante electrospinning, en la que se puede ver que este tipo de estructura no está formada por poros propiamente dichos, sino por los intersticios irregulares existentes entre las diferentes fibras [33].

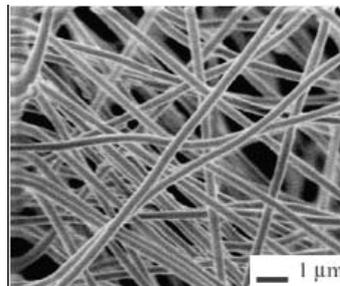


Figura 1.11. Fotografía SEM de la superficie de una membrana de PET, fabricada mediante electrospinning.

Oxidación anódica: Técnica de preparación de estructuras inorgánicas nanodimensionales como nanotubos, nanohilos y plantillas (membranas), consistente en el depósito y crecimiento de un óxido metálico sobre un sustrato del metal que se quiere oxidar, realizándose el proceso en dos etapas. En un baño electroquímico, que contiene una disolución acuosa conductora con una pequeña cantidad de ácido, base o sal, a una temperatura baja o moderada, se introducen un cátodo de un material inatacable (Ni o Pb) y una lámina del sustrato metálico que funcionará como ánodo, y se conectan a una fuente de corriente continua con la aplicación de un potencial constante durante todo el proceso. Mientras que en el cátodo se desprende hidrógeno, el ánodo se recubre de una película del óxido, donde el oxígeno procedente de la disociación electrolítica del agua produce la oxidación del metal en el ánodo. En el primer paso del proceso se garantiza el desarrollo de dominios nanoporosos altamente ordenados (con geometría hexagonal), y en el segundo paso, las cavidades nanométricas de la superficie del metal actúan como *semillas* para el posterior crecimiento de los nanoporos, paralelos entre sí. El tiempo de duración del segundo paso determina el espesor de la estructura. Mediante esta técnica se fabrican estructuras nanoporosas o membranas de gran regularidad, tanto en el tamaño de los poros como en la distancia entre poros (porosidad) y la longitud de éstos. La magnitud de estas variables geométricas se controla mediante el establecimiento de los diferentes parámetros del proceso, como son el voltaje, densidad de corriente, tiempo de anodizado, temperatura, tipo de ácido o base y concentración de éstos [34-36].

Proceso sol-gel: Consistente en la obtención de un “gel” (sistema bifásico constituido por un sólido poroso embebido en un líquido) mediante un proceso de polimerización de una disolución o dispersión monofásica homogénea, de uno o varios componentes (partículas generadas por un precursor molecular), “sol”, obteniéndose el producto deseado mediante transformación térmica. Entre sus aplicaciones más extendidas se distingue el recubrimiento con SiO₂ y TiO₂, y la preparación de materiales órgano-inorgánicos [37].

Revelado de trazas nucleares (track-etching): Mediante la aplicación de este método se preparan membranas con estructura muy próxima a la porosa ideal. Consiste en someter a una película o lámina, tanto polimérica (generalmente policarbonato) como inorgánica (mica o aluminio), a un haz de partículas nucleares ionizante, cuyas trayectorias a través del polímero generan poros, tras un tratamiento químico posterior

con un ácido o base fuertes (revelado) [38]. Aplicando un haz de aproximadamente 1 MeV se consigue una penetración de las partículas en el espesor de un material polimérico de unos 20 μm , aunque ésta se puede aumentar aplicando energías mayores. Con este método se obtienen diámetros de poro entre 0.02 μm y 10 μm en función del tiempo de aplicación del tratamiento químico obteniéndose, sin embargo bajas porosidades, que se controlan fundamentalmente por el tiempo de radiación.

Además del efecto de las distintas técnicas de fabricación en la estructura y comportamiento de las membranas, también se les puede someter a distintos tratamientos de modificación, con el fin de aprovechar las ventajas de cada material o estructura, y reducir factores no convenientes. Entre los diferentes procedimientos de modificación se indican, brevemente, los utilizados en esta Memoria:

Depósito de capa atómica, ALD (“atomic layer deposition”): Es una técnica que permite llevar a cabo recubrimientos de manera controlada de un amplio rango de materiales. Ofrece la posibilidad de modificar la morfología del material mediante la reducción del tamaño de poro y/o funcionalizar su superficie mediante depósito de óxidos, nitruros, sulfuros y metales, lo que puede conducir a modificaciones en la carga superficial, carácter hidrofóbico/hidrofílico, biocompatibilidad, etc, y en el caso particular de modificación de membranas, mejorar sus propiedades selectivas de separación [39]. El espesor de la capa depositada depende de los ciclos de depósito realizados. La técnica de depósito de capa atómica es especialmente apropiada para fabricar nanoestructuras, ya que la cinética del proceso está controlada por la reacción química en la superficie más que por la transferencia de masa gas-sólido [40].

Recubrimiento por inmersión (“dip-coating”): Modificación de la superficie de un material por recubrimiento de un determinado compuesto como resultado de su introducción en una disolución o dispersión del mismo. Mediante esta técnica se pueden modificar las características de la superficie (externa e interna) de un material poroso (rugosidad, carácter hidrófilo, tamaño de poro, etc.) [41]. Esta técnica puede ser de gran utilidad en sistemas incompatibles con otro tipo de modificaciones, como puede ser el caso de compuestos orgánicos y de sistemas con interés bioquímico o biosanitarios.

Irradiación de materiales: Las radiaciones ionizantes penetran en la materia e interaccionan con ella, cediéndole toda o parte de su energía mediante distintos mecanismos que dependen de las propiedades del medio material y, fundamentalmente,

del tipo y energía de la radiación. Puede estar constituida por partículas sin carga y sin masa (fotones: radiación gamma y rayos X), partículas cargadas “ligeras” (radiación beta: electrones y positrones), cargadas “pesadas” (radiación alfa) o con masa y sin carga eléctrica (neutrones) [42]. En dicha interacción se pueden formar iones positivos, electrones y radicales libres, y moléculas excitadas capaces de capturar electrones y producir además, aniones, generándose, por tanto, un amplio rango de especies reactivas disponibles para numerosas reacciones en las que, al contrario que en los métodos químicos convencionales, no se necesitan catalizadores, se tiene un mayor control sobre el mecanismo de las reacciones y existe menos riesgo de contaminación. Este hecho, junto con la capacidad de destrucción de microorganismos, ha conducido a su aplicación a gran escala en varios sectores como el biomédico, textil, eléctrico y en la tecnología de membranas [43-44].

La radiación, por otra parte, puede dar lugar a **reacciones de entrecruzamiento**, esto es, a la formación de enlaces entre cadenas poliméricas, en mayor o menor grado dependiendo de la dosis de radiación suministrada y de la naturaleza del polímero, lo que generalmente conlleva la formación de un polímero tridimensional y, por tanto, de mayor peso molecular. También se puede producir el efecto contrario, esto es, reacciones de **escisión** o ruptura de enlaces poliméricos, normalmente cuando la energía de la radiación es elevada, aunque hay que señalar que si el medio es una disolución aireada (presencia de oxígeno) puede ocurrir la degradación del polímero [43].

El **grafting** consiste en la introducción lateral de monómeros (sustancia pura o disolución en estado líquido o vapor) en una cadena polimérica (que puede ser una película, fibra o incluso polvos) que se unen mediante enlaces covalentes. Este procedimiento no presenta límite de tiempo, pudiéndose llevar a cabo durante segundos, horas o días. Mediante este método se pueden conseguir membranas con propiedades superficiales específicas. Su combinación con la radiación puede producir membranas con buenas propiedades químicas y mecánicas. Por otro lado, el **curado** es un proceso de polimerización, normalmente, mediante fuerzas de van der Waals, de una mezcla de monómeros y oligómeros, que transcurre rápidamente (fracciones de segundo) dando lugar a recubrimientos. La posibilidad de aplicación simultánea con el grafting puede conducir a productos de mejores propiedades de adhesión y flexibilidad [43].

1.5. Módulos

En los apartados anteriores se ha considerado la estructura de las membranas, sin embargo, otro punto de importancia en cuanto a su aplicación en procesos industriales de separación, corresponde a la estructura macroscópica o tipo de módulo asociado a un determinado proceso (Figura 1.12) [4]:

Laminar: Son láminas planas, aunque se pueden manipular para formar otro tipo de configuración, dependiendo del tipo de proceso. La configuración plana es característica del proceso de electrodiálisis (Figura 1.7.a), mientras que el enrollamiento en espiral (Figura 1.12.a) es típico de membranas poliméricas en procesos de filtración bajo media/alta presión.

Tubular: Son tubos huecos con diámetros entre 5 y 25 mm y longitud típica en el rango de 600-6000 mm, pudiendo ser de un sólo canal o multicanales. Este tipo de estructura es una de las más usadas a nivel industrial para membranas inorgánicas.

Fibra hueca: Son microtubos huecos con diámetros comprendidos entre 0.2 y 1.25 mm. Se suelen suministrar en paquetes constituidos por un gran número de fibras, lo que ofrece una elevada relación área de membrana / volumen de líquido, presentando, sin embargo, un inconveniente importante relacionado con la dificultad de limpieza. Esta estructura es característica de los sistemas de hemodiálisis, por el reducido volumen de líquido (sangre) disponible.



Figura 1.12. Distintas estructuras de las membranas: (a) Láminas en espiral; (b) Tubulares; (c) De fibra hueca [1].

1.6. Técnicas de caracterización de membranas

Existen numerosas técnicas experimentales que permiten realizar la caracterización de una membrana desde diferentes puntos de vista (estructural, química, eléctrica, selectivas o de transporte, etc.). El conocimiento de parámetros de diferente índole (porosidad, carga volumétrica y superficial, permeabilidad, coeficientes difusivos, composición química), incluyendo aquellos determinados en condiciones experimentales similares a las de aplicación de la membrana, y el establecimiento de relaciones entre ellos, permite conocer el comportamiento de una membrana ante un proceso de separación dado [4].

En la Tabla 1.3 se indican algunas de las técnicas más comunes utilizadas en la caracterización de las membranas. En el Capítulo II se hace una descripción más detallada de las técnicas que se aplican en esta memoria.

Tabla 1.3. Técnicas comunes de caracterización de membranas y materiales.

| Método de Caracterización | Objetivo |
|---|---|
| <u>Técnicas Estructurales o Morfológicas</u> Microscópicas (SEM, AFM) Adsorción-desorción de gases Punto de burbuja, Permoporometría Test de retención de solutos Difracción de rayos X (DRX) Análisis Termogravimétrico (TGA) Calorimetría diferencial de barrido (DSC) | Determinaciones estructurales y de superficie (tamaño de poro, porosidad). Identificación y análisis de fases cristalinas Estudios de descomposición y estabilidad térmica,.. |
| <u>Análisis Químico</u> Espectroscopía XPS Ángulo de contacto | Determinación cualitativa y cuantitativa de la composición química superficial. Determinación del carácter hidrofóbico o hidrofílico superficial |
| <u>Medidas eléctricas</u> Potencial de membrana Espectroscopía de impedancias Potencial de flujo | Determinación de la concentración de carga fija efectiva de la membrana (volumen) y de los números de transporte de los iones en la membrana Obtención de resistencia eléctrica y conductividad Densidad superficial de carga |
| <u>Medidas de flujo de volumen</u> | Determinación de la permeabilidad hidráulica |
| <u>Medidas de difusión</u> Con disoluciones de un determinado soluto (incluyendo trazadores radiactivos) o sales | Determinación de la permeabilidad difusiva de solutos e iones |

BIBLIOGRAFÍA

- [1] R.W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd. 2ª Ed. (2004).
- [2] V. S. Kislik, *Liquid Membranes. Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*, Elsevier B.V. (2010).
- [3] H. K. Lonsdale, Whats a Membrane, Part II, *J. Memb. Sci.*, 43 (1989) 1.
- [4] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, (1991) Dordrecht/ Boston/ London.
- [5] H. Strathmann, Membrane separation processes, *J. Memb. Sci.*, 9 (1981) 121-189.
- [6] S.I. Hwang, K. Kammermeyer, *Membranes in Separation*, en “Techniques of Chemistry”, vol. VII, *Krieger Pub. Co.*, Malabar, Florida, EEUU (1984).
- [7] F. J. Fernández-Carretero, V. Compañ, E. Riande, *Membranas Poliméricas para Pilas de Combustible PEM, Energías Renovables Biológicas – Hidrógeno – Pilas de Combustible, Libros de Ciencia y Tecnología N° 1 (Primera Edición)*, Tecnológico de estudios superiores Ecatepec (Editor), México, 2008.
- [8] G. Pourcelly, C. Gavach, *Chemistry of Solid Materials. Proton Conductors. Solids, Membranes and Gels - Materials and Devices*, Edited by Philippe Colombian, Cambridge University Press, 1992.
- [9] R. Fortunato, L. C. Branco, C. A.M. Afonso, J. Benavente, J. G. Crespo, *J. Memb. Sci.*, 270 (2006) 42–49.
- [10] C. Palet, M. Muñoz, M. Hidalgo, M. Valiente, *J. Membr. Sci.*, 98(3) (1995) 241-248.
- [11] M. J. Ariza, E. Rodríguez-Castelón, M. Muñoz, J. Benavente, *Surf. Interface Anal.*, 34 (2002) 637–641.
- [12] M. Oleinikova, M. Muñoz, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 18(2) (2000) 401-419.
- [13] L. Melita, M. Popescu, F. Gumrah, *Science and Technology of Environmental Protection*, 11 (2004) 18-26.
- [14] L. D. Nghiem, P. Mornane, I.D. Potter, J.M. Perera, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 7–41.
- [15] M. De Lourdes Ballinas, E. Rodríguez De San Miguel, M. T. De Jesús Rodríguez, O. Silva, M. Muñoz, J. De Gyves, *Environ. Sci. Technol.*, 38(3) (2004) 886-891.
- [16] F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw Hill, New York, (1962).
- [17] L. J. Andrés, A. Rodríguez, R. Álvarez, J. Coca, *Electrodialisis: Principios y Aplicaciones, Ingeniería Química*, 23(266) (1991) 235-243.
- [18] N. Lakshminarayana, *Transport phenomena in membranes*, *Academic Press*, Nueva York, EEUU (1972).
- [19] K. Sollner, *J. Macromol. Sci.-Chem.* A3, (1969) 1–86.

- [20] J.A. Ibáñez, Fundamentos de los procesos de Transporte y Separación en Membranas, Secretariado de Publicaciones, Universidad de Murcia, (1989).
- [21] C. Guizard, Clasificación de las membrana y de los procesos que las utilizan, Laboratorio de formulación, Interfases, Reología y Procesos, Universidad de los Andes, Venezuela, 1999.
- [22] V. Gekas, G. Trägårdh, B. Hallström, Ultrafiltration membrane performance fundamentals, Department of Food Engineering, The Swedish Foundation for Membrane technology (1993).
- [23] K. Sakai, *J. Membr. Sci.*, 96 (1994) 91-130.
- [24] C. J. van Oss, *Science*, 139 (1963) 1123–1125.
- [25] A. Cañas, M. J. Ariza, J. Benavente, *J. Colloid Interface Sci.*, 246 (2002) 150–156.
- [26] I. W. Sutherland, *Biotechnology of Microbial Exopolysaccharides*, Ed. Cambridge University Press (1990).
- [27] F. Freitas, V.D. Alves, M. Carvalheira, N. Costa, R. Oliveira, M. A. M. Reis, *Carbohydr. Polym.*, 78 (2009) 549–556.
- [28] H.P. Hsieh, *Inorganic Membranes for Separation and Reaction*. Elsevier, 1996.
- [29] L. Cot, C. Guizard, A. Larbot, in *Membrane Processes in Separation and Purification*, Eds. J.G. Crespo, K.W. Böddeker, Kluwer Academic Publishers, 1993.
- [30] C.A. Smolders, A.J. Reuvers, R.M. Boom, I.M. Wienk, *Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids*, *J. Memb. Sci.*, 73 (1992) 259-275.
- [31] R.M. Boom, I.M. Wienk, Th. van den Boomgaard, C.A. Smolders, *Microstructures in phase inversion-membranes. Part 2. The role of a polymeric additive*, *J. Memb. Sci.*, 73 (1992) 277-292.
- [32] R. Kesting, *Synthetic polymeric membranes*, McGraw-Hill, Nueva York, EEUU (1971).
- [33] Young-Jin Kim, Chang Hyun Ahn, Mi Ok Choi, *Eur. Polym. J.*, 46 (2010) 1957–1965.
- [34] H. Masuda, K. Fukuda, *Science*, 268 (1995) 1466–1468.
- [35] J. Martín, C.V. Manzano, M. Martín-González, *Microporous and Mesoporous Materials*, 151 (2012) 311-316.
- [36] V. Vega, V. M. Prida, M. Hernández-Vélez, E. Manova, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, M. Vázquez. *Nanoscale Res Lett.*, 2 (2007) 355–363.
- [37] D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, D. Pérez-Coll, P. Núñez, *J. Alloys Compd.*, 422 (2006) 249–257.
- [38] J.A. Quinn, J.L. Anderson, W.S. Ho, W.J. Petzny, *Model pores of molecular dimension. Preparation and characterization of track-etched membranes*, *Biophys. J.*, 12 (1972) 990.
- [39] L. Velleman, G. Triani, P. J. Evans, J. G. Shapter, D. Losic, *Microporous and Mesoporous Materials*, 126 (2009) 87–94.
- [40] J. Bachmann, R. Zierold, Y. T. Chong, R. Hauert, C. Sturm, R. Schmidt-Grund, B. Rheinländer, M. Grundmann, U. Gösele, K. Nielsch. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 6177 – 6179.

- [41] J. Zhu, Y. Fan, N. Xu. , J. Memb. Sci., 367 (2011) 14–20.
- [42] X. Ortega Aramburu, J. Jorba Bisbal, Radiaciones ionizantes. Utilización y Riesgos I. Edicions UPC (1996).
- [43] A. Bhattacharya, Radiation and industrial polymers, Progress in Polymer Sci., 25(2000) 371-401.
- [44] M.I. Vázquez, J.A. Heredia-Guerrero, P. Galán, J.J. Benitez, J. Benavente, Mater. Chem. Phys., 126 (2011) 734–740.

CAPÍTULO II.

FUNDAMENTO TEÓRICO Y DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES

La determinación de los parámetros característicos del transporte de electrolitos a través de membranas bajo gradientes de concentración, permite hacer una caracterización electroquímica de las diferentes membranas estudiadas en esta Memoria, obteniendo información sobre la “concentración efectiva de carga fija” en la membrana y el número de transporte de los iones, así como el coeficiente de difusión iónico. La comparación entre los valores de los parámetros de transporte en la membrana y los correspondientes a la disolución, proporciona una idea del efecto de la presencia de una membrana en el transporte de masa y carga, permitiendo incluso obtener información acerca de su estructura. El estudio del transporte a través de membranas se puede realizar según diferentes teorías, en función de la naturaleza de las ecuaciones de flujo empleadas [1].

En esta Memoria se considerará un desarrollo basado en la ecuación de Nernst-Planck, suponiendo en todo momento procesos isoterms.

En una disolución, la ecuación de Nernst-Planck establece la siguiente relación entre el flujo de una especie química i , J_i^0 , y el gradiente de potencial electroquímico de dicha especie, $\nabla \tilde{\mu}_i$, que lo origina:

$$J_i^0 = c_i v_i = -c_i u_i^0 \nabla \tilde{\mu}_i \quad (2.1)$$

donde c_i es la concentración molar de la especie i , y u_i^0 y v_i representan la movilidad y la velocidad de la especie i referida a un sistema de coordenadas ligado al disolvente. El potencial electroquímico se puede expresar como la suma de sus diferentes contribuciones, esto es, en función de la temperatura (T), presión (P), actividad (a_i) y potencial eléctrico (Φ):

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^o [T] + v_i P + RT \ln a_i + z_i F \Phi \quad (2.2)$$

donde R es la constante de los gases, F la constante de Faraday, z_i el número de carga de la especie i y v_i su volumen específico; haciendo uso de la relación de Nernst-Einstein entre la movilidad y el coeficiente de difusión de la especie i D_i^0 , (en el disolvente):

$$D_i^0 = u_i^0 R T \quad (2.3)$$

se puede obtener, para sistemas isotermos y en ausencia de gradientes de presión, la expresión del flujo difusivo debido a los gradientes de concentración y potencial eléctrico:

$$J_i^0 = -D_i^0 \left(\nabla c_i + c_i \nabla \ln \gamma_i + \frac{F}{RT} z_i c_i \nabla \Phi \right) \quad (2.4)$$

Considerando disoluciones diluidas (en las que el coeficiente de actividad es $\gamma_i \cong 1$ y por tanto, $a_i \cong c_i$), la Ec. (2.4) se reduce a:

$$J_i^0 = -D_i^0 \left(\nabla c_i + \frac{F}{RT} z_i c_i \nabla \Phi \right) \quad (2.5)$$

Esta expresión también se puede aplicar al estudio del transporte difusivo en membranas, incluyendo generalmente un término convectivo mediante un factor adicional α_i , que tiene en cuenta el posible acoplamiento de los distintos flujos. Por tanto, la ecuación de Nernst-Planck general quedaría como:

$$J_i = -D_i \left(\nabla c_i + c_i \nabla \ln \gamma_i + \frac{F}{RT} z_i c_i \nabla \Phi \right) + \alpha_i c_i v \quad (2.6)$$

donde v representa la velocidad con que se mueve el disolvente respecto de un sistema de referencia. El desconocimiento de los valores de α_i para los diferentes iones supone una dificultad a la hora de resolver la Ec. (2.6), pues probablemente los valores de este parámetro dependan del perfil de concentraciones que se crearía en el interior de la membrana [2]. Por esa razón, en la mayoría de los casos suele suponerse $\alpha_i = 1$, lo que implica considerar todos los iones inmersos en una corriente de disolvente que se mueve con una velocidad v respecto de la matriz de la membrana.

En la práctica, cuando se consideran membranas densas o de baja porosidad, y en ausencia de un gradiente de presión, de forma que el flujo de volumen a través de ésta es muy pequeño, suele despreciarse el término convectivo [1] obteniéndose, en el caso de disoluciones diluidas, una ecuación similar a la Ec. (2.5), pero referida ahora a la membrana (magnitudes con barra):

$$J_i = -D_i \left(\nabla \bar{c}_i + \frac{F}{RT} z_i \bar{c}_i \nabla \Phi \right) \quad (2.7)$$

Para el caso de flujo unidireccional perpendicular a la superficie de la membrana (eje x), quedaría como:

$$J_i = -K_i D_i \left(\frac{d\bar{c}_i}{dx} + \frac{F}{RT} z_i \bar{c}_i \frac{-d\Phi}{dx} \right) \quad (2.8)$$

donde se ha introducido un coeficiente de partición o reparto, K_i , que para membranas de tamaño de poro relativamente grande o materiales hidrofílicos se puede considerar ≈ 1 [3].

2.1. Potencial de Membrana. Teoría TMS

Cuando no existe intensidad de corriente a través de la membrana, se cumple que:

$$I = \sum_{i=+;-} I_i = \sum_i z_i F J_i = 0 \quad (2.9)$$

por otro lado, la condición de electroneutralidad en el interior de la membrana establece que:

$$\sum_i \bar{c}_i z_i = -X_f \quad (2.10)$$

donde, como ya se indicó, X_f representa la densidad de carga fija efectiva de la membrana. En el supuesto de que la carga de la membrana se encuentra homogéneamente distribuida en el volumen del poro y de que no depende de las concentraciones locales de iones, a partir de la Ec. (2.10) se obtiene que:

$$\sum_i \frac{d\bar{c}_i}{dx} z_i = 0 \quad (2.11)$$

Si se sustituye la Ec. (2.8), particularizada para cationes y aniones, en la Ec. (2.9) y se tiene en cuenta la Ec. (2.11), se obtiene una expresión que, integrada entre los valores de las concentraciones correspondientes a los extremos de los poros o superficies internas de la membrana, da lugar a la siguiente expresión para el potencial de difusión a través de la membrana, $\Delta\Phi_{dif}$ [3-6]:

$$\Delta\Phi_{dif} = -\frac{RT}{z_+ F} \left[U \ln \left(\frac{\sqrt{1+4y_2^2} - wU}{\sqrt{1+4y_1^2} - wU} \right) \right] \quad (2.12)$$

donde el parámetro w es función del signo de la carga de la membrana, con valor igual a +1 para membranas con carga positiva y -1 para membranas con carga negativa, y los

subíndices 1 y 2 se refieren a las disoluciones a ambos lados de la membrana (en esta Memoria, $c_1 > c_2$). Los parámetros y_1 e y_2 se definen como:

$$y_2 = \frac{z_+ K_{S,2} c_2}{w |X_f|} \quad \text{y} \quad y_1 = \frac{z_+ K_{S,1} c_1}{w |X_f|} \quad (2.13)$$

expresiones en las que $K_{S,2}$ y $K_{S,1}$ son coeficientes de reparto, definidos como

$$K_{S,2} = \sqrt{K_{+,2} K_{-,2}} \quad \text{y} \quad K_{S,1} = \sqrt{K_{+,1} K_{-,1}}, \quad \text{siendo} \quad K_{+,j} = \frac{\overline{c_{+,j}}}{c_j} \quad \text{y} \quad K_{-,j} = \frac{\overline{c_{-,j}}}{c_j}, \quad \text{para}$$

electrolitos 1:1, y con $j = 1, 2$ para las disoluciones a ambos lados de la membrana.

$$\text{A partir de la Ec. (2.10), se puede escribir } \overline{c_{-,j}} = \frac{(-w |X_f|) - (z_+ \overline{c_{+,j}})}{z_-} \quad (\text{Ec. (2.10}^{\circ}),$$

con $K_{S,j} \approx 1$ para membranas con tamaño de poro grande o altamente hidrófilas [3].

El parámetro U está relacionado con los coeficientes de difusión catiónico, D_+ , y aniónico, D_- , mediante la expresión [4]:

$$U = \frac{D_+ + D_-}{z_+ D_+ - z_- D_-} \quad (2.14)$$

De la definición del número de transporte o fracción de la corriente transportada por

un ión, $t_i = \frac{I_i}{I_T} = \frac{z_i F J_i}{I_T}$, y teniendo en cuenta que (para sales simples) $\sum t_i = t_+ + t_- = 1$,

se obtienen las siguientes relaciones entre este parámetro, las movilidades iónicas y los coeficientes de difusión (electrolitos 1:1) [1]:

$$t_+ = \frac{u_+}{(u_+ + u_-)} = \frac{D_+}{(D_+ + D_-)} \quad t_- = \frac{u_-}{(u_+ + u_-)} = \frac{D_-}{(D_+ + D_-)} \quad (2.15)$$

por lo que el parámetro U se relaciona con los números de transporte mediante la siguiente expresión (electrolitos 1:1):

$$U = \left[\frac{t_+}{|z_+|} - \frac{t_-}{|z_-|} \right] = (t_+ - t_-) = (2t_+ - 1) \quad (2.16)$$

El potencial de difusión de los iones en disolución (ausencia de membrana), $\Delta\Phi_{\text{dif}}^0$, se puede obtener a partir de la Ec. (2.12) suponiendo $X_f \approx 0$ y $t_+ = t_+^0$ [1], donde el superíndice 0 hace referencia al transporte en disolución. Su expresión para un electrolito 1:1 quedaría como:

$$\Delta\Phi_{dif}^0 = -\frac{RT}{z_+F}(1-2t_+^0)\ln\left(\frac{c_2}{c_1}\right) \quad (2.17)$$

La comparación del potencial de difusión en la membrana, $\Delta\Phi_{dif}$, con el potencial de difusión en disolución, $\Delta\Phi_{dif}^0$, suele servir como referencia cualitativa para el análisis del comportamiento eléctrico de la membrana.

Por otra parte, cuando dos fases líquidas adyacentes se someten a la restricción de que uno o más de los componentes no pueden pasar de una fase a otra, se desarrolla un equilibrio de características particulares denominado equilibrio Donnan. Habitualmente, esta restricción se introduce suponiendo la presencia de una membrana, gel o cualquier tipo de sistema permeable a iones pequeños, pero impermeable a iones de tamaño coloidal, o bien, en el caso de membranas de intercambio iónico, impermeable a los cationes o aniones del mismo signo que el de los grupos cargados ligados a la matriz de la membrana. En estas condiciones, el potencial de equilibrio que se establece en la interfase se denomina potencial Donnan [4]. Para el caso de una membrana que separa dos disoluciones de un mismo electrolito, la restricción al paso de un ión puede generar diferencias en las concentraciones en una cara de la membrana, $\overline{c_i^{int}}$, y en la disolución adyacente, c_i^{int} , cuya expresión es:

$$\frac{\overline{c_i^{int}}}{c_i^{int}} = \exp\left(-\frac{z_i F \Delta\Phi_{Don}^{int}}{RT}\right) \quad (2.18)$$

que permite despejar el potencial Donnan, donde el superíndice “int” se refiere a cada una de las dos interfases membrana/disolución. De forma que:

$$\Delta\Phi_{Don} = -\frac{RT}{z_i F} \ln\left(\frac{\overline{c_i^{int}}}{c_i^{int}}\right) \quad (2.19)$$

Meyer y Sievers [7] y Teorell [8], propusieron un modelo para representar el comportamiento de una membrana que separa dos disoluciones de un mismo electrolito y diferentes concentraciones (Teoría TMS), en el que la diferencia de potencial eléctrico entre ambos lados de la membrana, denominada potencial de membrana, $\Delta\Phi_{mbr}$, se considera como la suma de: a) dos potenciales Donnan, asociados a las interfases disolución(1)/membrana ($\Delta\Phi_{Don}^{(1)}$) y membrana/disolución(2) ($\Delta\Phi_{Don}^{(2)}$), y b) el potencial de difusión a través de la membrana, debido a la distinta

movilidad/difusividad de los iones en la misma. La Figura 2.1 muestra un esquema de los distintos potenciales, donde también se incluye el potencial medido (ΔE) y el potencial de electrodo ($\Delta\Phi_{el}$):

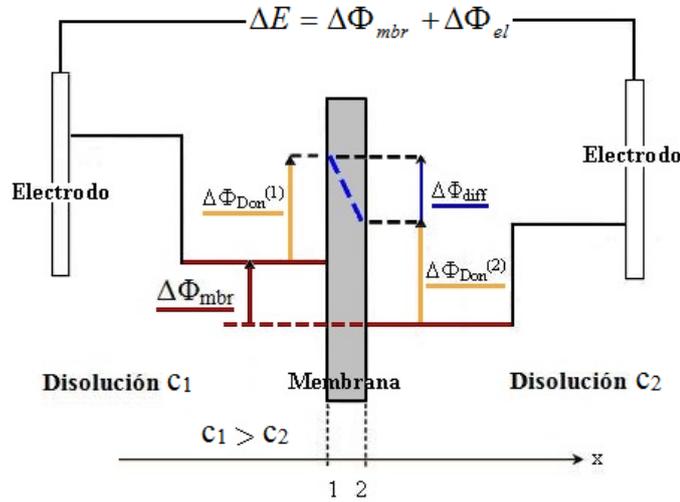


Figura 2.1. Esquema de los elementos constituyentes del potencial medido, ΔE , y de membrana. Sistema formado por dos disoluciones de un mismo electrolito de concentraciones diferentes ($c_1 > c_2$), separados por una membrana, más los dos electrodos necesarios para su medida.

Agrupando los dos potenciales Donnan en un sólo término, se obtiene $\Delta\Phi_{Don} = \Delta\Phi_{Don}^{(1)} + \Delta\Phi_{Don}^{(2)} = -\frac{RT}{z_+ F} \ln\left(\frac{c_{+,2} c_{+,1}}{c_{+,1} c_{+,2}}\right)$ que, teniendo en cuenta las Ec. (2.10') y (2.13), se puede expresar de la siguiente manera [3-6]:

$$\Delta\Phi_{Don} = -\frac{RT}{z_+ wF} \ln\left[\frac{c_1}{c_2} \cdot \frac{1 + \sqrt{1 + 4y_2^2}}{1 + \sqrt{1 + 4y_1^2}}\right] \quad (2.20)$$

De esta forma, el potencial de membrana, $\Delta\Phi_{mbr} = \Delta\Phi_{Don} + \Delta\Phi_{diff}$, quedaría como [3-6]:

$$\Delta\Phi_{mbr} = -\frac{RT}{z_+ wF} \left[\ln\left[\frac{c_1}{c_2} \cdot \frac{1 + \sqrt{1 + 4y_2^2}}{1 + \sqrt{1 + 4y_1^2}}\right] + wU \ln\left(\frac{\sqrt{1 + 4y_2^2} - wU}{\sqrt{1 + 4y_1^2} - wU}\right) \right] \quad (2.21)$$

Como ejemplo práctico de la información que suministran las medidas de potencial de membrana mediante el ajuste de los datos por la Ec. (2.21) obtenido en el desarrollo anterior, en la Figura 2.2 se han representado los valores experimentales (puntos

rellenos) del potencial de membrana en función de las concentraciones del electrolito a ambos lados de la membrana, para diferentes tipos de membranas.

En concreto, en la Figura 2.2.a se han representado los valores para una membrana intercambiadora de aniones (AR204-SZRA-412, de la casa comercial Ionics Ibérica, S.A.) para procesos de electrodiálisis, mientras que los de la Figura 2.2.b corresponden a una membrana nanoporosa de alúmina, y los de la Figura 2.2.c a una membrana catiónica, Nafion[®]115 de DuPont (USA), obtenidos todos ellos empleando una concentración fija $c_f=10^{-2}$ M. En estas Figuras también se ha representado los resultados de potencial de membrana obtenidos del ajuste con la Ec. (2.21) (línea continua burdeos), y las contribuciones de los potenciales Donnan ($\Delta\Phi_{\text{Don}}$, línea continua naranja) y de difusión ($\Delta\Phi_{\text{dif}}$, línea continua celeste), indicando los valores de los parámetros X_f y t_+ obtenidos; como referencia, también se han representado los dos valores límites del potencial de membrana, correspondientes a una membrana intercambiadora ideal (línea discontinua negra) y al potencial de difusión de la disolución, $\Delta\Phi_{\text{dif}}^0$ (con $t_+^0 = t_{\text{Na}^+}^0 = 0,39$ [9], línea discontinua celeste). Por otra parte, la Figura 2.2.d corresponde a una membrana de celulosa regenerada, y medidas realizadas manteniendo constante la relación de concentraciones de LiCl a ambos lados de la membrana, $c_1/c_2=2$, donde los valores se han representado en función de la concentración mayor.

Como puede verse, la membrana AR204-SZRA-412 (Figura 2.2.a) presenta un comportamiento eléctrico muy similar al de una membrana intercambiadora de aniones ideal, solapándose los valores experimentales de potencial de membrana con los resultantes del ajuste, y coincidiendo prácticamente con los correspondientes al potencial Donnan en todo el intervalo de concentraciones estudiado, y el valor del número de transporte es similar al indicado por la casa comercial ($t_+ = 0.96$). En esta Figura también se comparan los valores de potencial de membrana en función de las actividades (puntos huecos) y concentraciones de las disoluciones, no apreciándose prácticamente diferencias entre ambos tipos de resultados, por lo que se han utilizado concentraciones en el resto de las representaciones de esta Memoria.

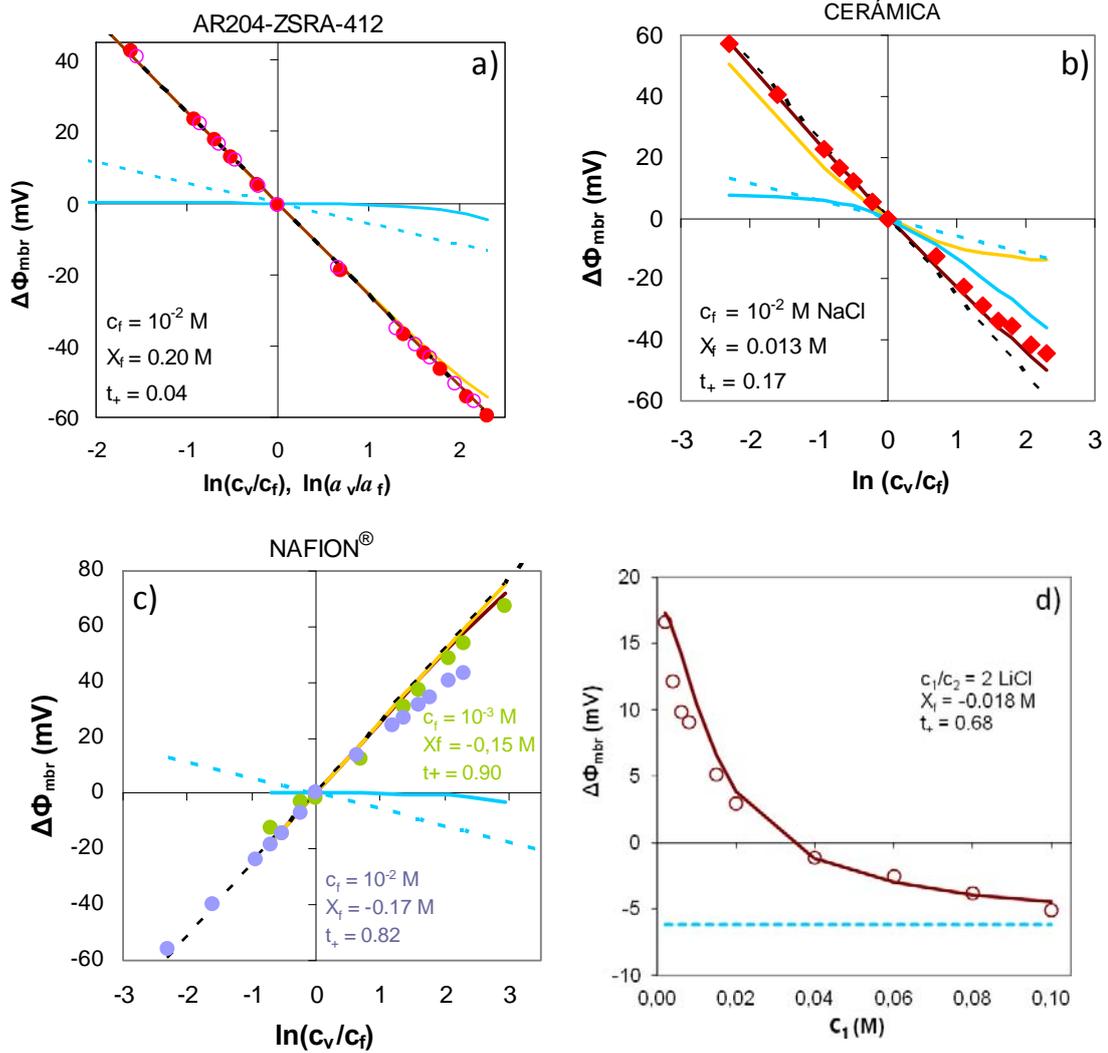


Figura 2.2. Valores experimentales de potencial de membrana en función de concentraciones (puntos rellenos), y en función de actividades (puntos huecos) para las membranas: (a) AR204-SZRA-412, (b) cerámica porosa, (c) Nafion® 115, experiencias realizadas para el valor de concentración fija, c_f , de NaCl indicado, y (d) celulosa regenerada, experiencia con $c_1/c_2=2$ de LiCl. Contribuciones del potencial Donnan (—) y difusivo (—) al potencial de membrana teórico (—) determinados mediante la Ec. (2.21) (con indicación de los parámetros X_f y t_+ obtenidos). Potencial de membrana intercambiadora de iones ideal (—) y difusivo para disoluciones de electrolito (—).

Los valores de potencial de membrana correspondientes a la membrana cerámica porosa (Figura 2.2.b) muestran un comportamiento eléctrico parecido al de la membrana positivamente cargada AR204-SZRA-412, a concentraciones de NaCl bajas, $c_v < 10^{-2}$ M (85% contribución Donnan y 15% difusiva), con una mayor contribución del potencial de difusión (aproximadamente del 60%) a concentraciones altas ($> 3 \cdot 10^{-2}$ M NaCl). Este hecho se refleja en un valor menor de la carga fija efectiva y un aumento en el transporte de coiones.

En cambio, la dependencia del potencial de membrana con la concentración de NaCl para la membrana Nafion[®] 115 (Figura 2.2.c) con carga negativa, muestra una tendencia opuesta, con valores de potencial de membrana muy similares a los de una membrana ideal intercambiadora de cationes para medidas realizadas para dos valores diferentes de la concentración fija de NaCl a un lado de la membrana ($c_f = 10^{-3}\text{M}$ y 10^{-2}M). El ajuste de los datos experimentales no muestra prácticamente diferencias en el valor de la carga fija efectiva, pero sí una reducción del número de transporte catiónico ($\approx 9\%$).

Como puede observarse, cuanto mayor es la carga fija de las membranas, más se asemeja el valor del número de transporte al de una membrana intercambiadora de iones ideal, aunque el aumento de la concentración del electrolito puede neutralizar parte de esa carga y, consecuentemente, disminuir el transporte de contraiones.

Las membranas de las Figuras 2.2.a, b y c, tanto las densas como la porosa, son de estructura relativamente rígida, y con capacidad de hinchamiento reducida. Por ello, en la Figura 2.2.d, se ha considerado una membrana de celulosa regenerada con alto grado de hinchamiento, (118 ± 4) %. En este caso, los valores experimentales se han obtenido manteniendo constante la relación de concentraciones de las disoluciones de LiCl a ambos lados de la membrana $c_1/c_2 = 2$, y se han representado frente al valor de la concentración mayor de electrolito, c_1 . También se muestran los valores teóricos de potencial de membrana (línea continua), indicándose los valores de X_f y t_+ , obtenidos mediante el ajuste con la Ec. (2.21). Estos valores son similares a los obtenidos empleando una concentración fija $c_f = 10^{-2}\text{M}$ ($X_f = -0.018\text{M}$ y $t_+ = 0.72$), lo que indica la no dependencia de los resultados obtenidos respecto del procedimiento experimental. Por otra parte, ambos valores han resultado claramente menores que los correspondientes a la membrana de intercambio catiónico Nafion[®]115, y del orden de las indicadas en bibliografía [3, 10].

2.2. Potencial de Membrana. Modificación de la Teoría TMS

En el desarrollo del potencial de membrana realizado hasta ahora, no se han particularizado efectos relacionados con el radio de poro de las membranas. En la modelización del transporte de iones a través de membranas de nanofiltración (radio de poro efectivo ≈ 0.5 nm), Lanteri et al. [15, 16] propusieron la consideración de distintos efectos derivados del transporte en espacios confinados, mediante la inclusión de factores particulares en la expresión del potencial de membrana. En el caso de los

efectos estéricos, incluyeron un coeficiente, Φ_i , cuya expresión en el caso de poros cilíndricos uniformes es $\Phi_i = (1 - \lambda_i)^2$, en el que λ_i se define como el cociente entre la sección disponible al paso del ión y la sección transversal total del poro, donde $\lambda_+ = \frac{r_+}{r_p}$, $\lambda_- = \frac{r_-}{r_p}$, siendo r_+ y r_- los radios de Stokes del catión y del anión, y r_p , el radio del poro.

De esta manera, los coeficientes de reparto toman ahora la forma indicada en las ecuaciones siguientes:

$$K_{+,j}^* = \frac{K_{+,j}}{(1 - \lambda_+)^2} \quad (2.22) \quad K_{-,j}^* = \frac{K_{-,j}}{(1 - \lambda_-)^2} \quad (2.23)$$

Por otra parte, el parámetro U , viene ahora dado por la expresión [11]:

$$U^* = \frac{K_{+,d} D_+ - K_{-,d} D_-}{z_+ K_{+,d} D_+ - z_- K_{-,d} D_-} \quad (2.24)$$

donde, para poros cilíndricos, $K_{+,d} = \frac{6\pi}{K_{+,t}}$ y $K_{-,d} = \frac{6\pi}{K_{-,t}}$, siendo [12]:

$$K_{+,t} = \frac{9}{4} \pi^2 \sqrt{2} (1 - \lambda_+)^{-5/2} \left[1 + \sum_{n=1}^2 a_n (1 - \lambda_+)^n \right] \quad (2.25)$$

$$K_{-,t} = \frac{9}{4} \pi^2 \sqrt{2} (1 - \lambda_-)^{-5/2} \left[1 + \sum_{n=1}^2 a_n (1 - \lambda_-)^n \right] \quad (2.26)$$

con: $a_1 = -73/60$, $a_2 = 77.293/50.4$, $a_3 = -22.5083$, $a_4 = -5.6117$, $a_5 = -0.3363$, $a_6 = -1.216$, $a_7 = 1.647$. La modificación de los coeficientes de reparto de la manera indicada da lugar a las siguientes expresiones para los parámetros y_1 e y_2 [5, 11-12]:

$$y_2^* = \frac{z_+ K_{S,2}^* c_2}{w |X_f|} \quad \text{y} \quad y_1^* = \frac{z_+ K_{S,1}^* c_1}{w |X_f|} \quad (2.27)$$

quedando la siguiente ecuación para el potencial de membrana, que ahora incluye el efecto del radio de poro en los términos con el símbolo (*):

$$\Delta\Phi_{mbr} = -\frac{RT}{z_+ w F} \left[\ln \left[\frac{c_1}{c_2} \cdot \frac{1 + \sqrt{1 + 4y_2^{*2}}}{1 + \sqrt{1 + 4y_1^{*2}}} \right] + w U^* \ln \left[\frac{\sqrt{1 + 4y_2^{*2}} - w U^*}{\sqrt{1 + 4y_1^{*2}} - w U^*} \right] \right] \quad (2.28)$$

Por tanto, el ajuste de los valores experimentales mediante la Ec. (2.28) permite la estimación, además de X_f y t_i , del radio de poro de la membrana.

Tal como se procedió anteriormente, a continuación también se presentan unos ejemplos de aplicación de la Ec. (2.28).

En la Figura 2.3.a, se muestran de nuevo los valores experimentales de potencial de membrana para la membrana cerámica nanoporosa del ejemplo de la Figura 2.2.b, esta vez, en función de c_v , junto a los valores teóricos de potencial de membrana, Donnan y de difusión, obtenidos mediante el ajuste con la Ec. (2.28). Este ajuste se ha realizado partiendo de los valores de los parámetros X_f , t_+ (y U), estimados previamente sin la inclusión del radio de poro (Ec. (2.21)), y tanto el valor obtenido para el radio de poro (≈ 6 nm) como las contribuciones de los potenciales Donnan y difusivo (35% y 65%, respectivamente), son coincidentes con los valores anteriores para esta membrana, encontrando una diferencia media entre los valores de potencial de membrana experimentales y teóricos ≈ 3 %.

Con el fin de mostrar la sensibilidad del ajuste mediante la Ec. (2.28) respecto del valor del radio de poro, en la Figura 2.3.b se muestran los resultados del ajuste manteniendo el mismo valor de la carga efectiva de la membrana, pero variando el valor del radio de poro (ahora, un orden menor, $r_p = 0.6$ nm). Como puede observarse, la calidad del ajuste a concentraciones altas ($c_v > 0.02$ M), empeora ligeramente (diferencia media ≈ 6 %) con un leve aumento en el aporte del componente difusivo (del 70%).

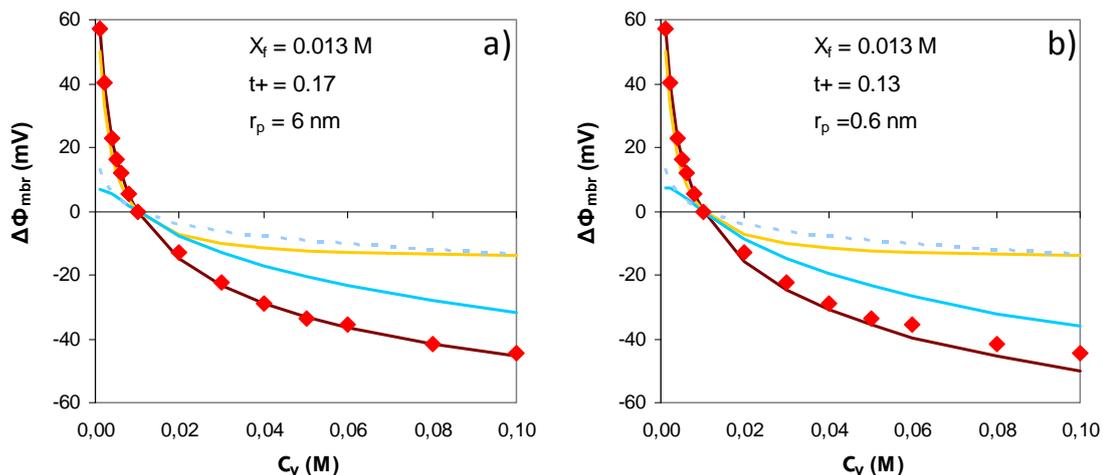


Figura 2.3. Valores experimentales de $\Delta\Phi_{mbr}$ (♦) correspondientes a la membrana cerámica porosa, frente a c_v , para $c_f = 10^{-2}$ M. Valores teóricos de potencial de membrana, Donnan y difusivo, $\Delta\Phi_{mbr}$ (—), $\Delta\Phi_{Don}$ (—) y $\Delta\Phi_{dif}$ (—), y resultados de los parámetros X_f , t_+ , y r_p , obtenidos mediante el ajuste con la Ec. (2.28). Efecto de la variación del radio de poro en la bondad del ajuste: (a) valor de r_p estimado considerando valores de X_f y t_+ adecuados; (b) valor de r_p diferente al estimado considerando valores de X_f y t_+ adecuados. Valores de $\Delta\Phi_{dif}^0$ para disoluciones de NaCl (—).

También se ha considerado el efecto de la variación de los parámetros t_+ y X_f en los resultados del ajuste de los datos mediante la Ec. (2.28). Concretamente, en la Figura 2.4.a, se puede observar un peor ajuste de los valores experimentales de potencial de membrana para dos conjuntos de valores de t_+ y X_f respecto de los indicados en la Figura 2.3.a. Las diferencias medias de los valores teóricos respecto de los experimentales son, en ambos casos, de $\approx 14\%$.

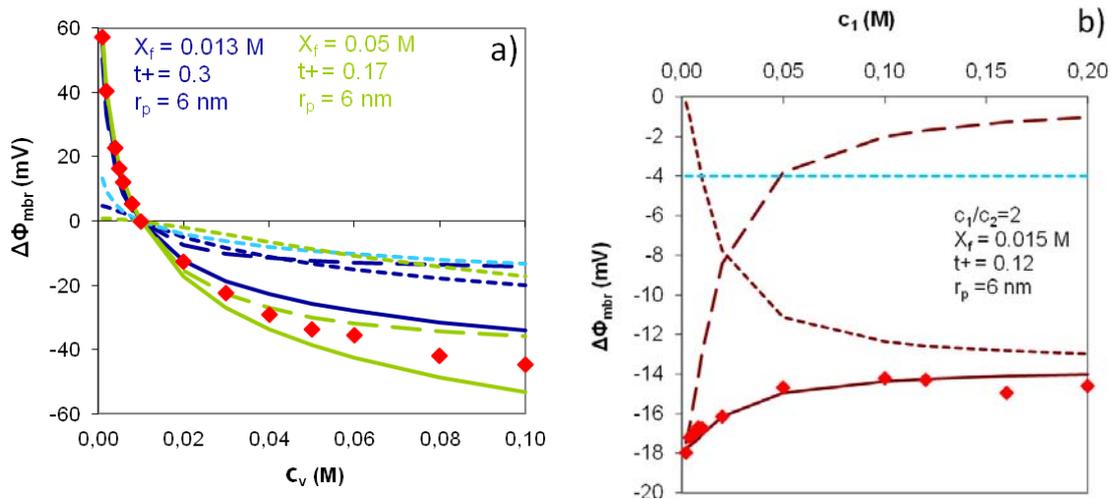


Figura 2.4. Valores experimentales de potencial de membrana (♦) correspondientes a la membrana cerámica porosa: (a) frente a c_v , experiencia con $c_f = 10^{-2}$ M. Efectos en la bondad del ajuste del aumento del número de transporte (color azul) y del aumento de la carga efectiva (color verde); (b) frente a c_1 , para $c_1/c_2 = 2$; Valores teóricos de potencial de membrana (líneas continuas), Donnan (líneas de trazos grandes) y difusivo (líneas de trazos pequeños), de los parámetros X_f , t_+ y r_p , obtenidos mediante el ajuste con la Ec. (2.28). Valores de $\Delta\Phi_{diff}^0$ para disoluciones de NaCl (— —).

En este caso, también se ha llevado a cabo un análisis del potencial de membrana con la membrana cerámica porosa del estudio anterior, para medidas realizadas manteniendo constante la relación de concentraciones de las disoluciones de NaCl a ambos lados de la membrana $c_1/c_2 = 2$. En la Figura 2.4.b se han representado los valores de potencial de membrana frente a c_1 , junto a las diferentes contribuciones, obtenidos a partir del ajuste que incluye r_p . Los valores de los parámetros X_f , t_+ , y r_p , estimados en estas condiciones, se indican en la figura. Como puede verse, estos resultados son bastante similares a los obtenidos con las medidas a $c_2 = 10^{-2}$ M (Figura 2.3.a), lo que pone de manifiesto la independencia de los resultados (relación de concentraciones constante o variable), para gradientes de concentración similares, como ya se obtuvo en el apartado anterior.

Se ha considerado interesante la inclusión de estos ejemplos con el fin de mostrar la incidencia de diferentes parámetros, directamente relacionados con el transporte difusivo de electrolito a través membranas nanoporosas, en relación a la adecuación de los distintos parámetros estimados mediante la Ec. (2.28), así como la corroboración de los resultados obtenidos mediante distintos procedimientos de medida.

2.3. Medidas difusivas.

Otros parámetros de interés en algunos procesos de membrana (diálisis, hemodiálisis, dispositivos de difusión controlada, etc,...) son los coeficientes de difusión (iónicos y salinos) en la membrana.

Entre las caracterizaciones que permiten obtener de forma individualizada el coeficiente de difusión de un determinado ión o soluto, se encuentra el análisis del flujo difusivo del mismo. La expresión para el transporte difusivo en una membrana, debido únicamente a un gradiente de concentración, se obtiene de la simplificación de la Ec. (2.8) (Ley de Fick). Para un sistema isoterma:

$$J_i = -D_i \frac{d\bar{c}_i}{dx} \quad (2.29)$$

Reagrupando términos, se tiene que $J_i \Delta x = - \int_{\bar{c}_i^{(1)}}^{\bar{c}_i^{(2)}} D_i d\bar{c}_i$, donde Δx es el espesor de la membrana. Teniendo en cuenta que la densidad de flujo de una especie i , J_i , se define como $J_i = \frac{1}{S} \frac{dn_i}{dt}$, donde n_i es el número de moles de la especie i que atraviesa un área S de membrana en la unidad de tiempo, e integrando esta expresión suponiendo que el coeficiente de difusión en la membrana permanece constante en el intervalo de concentraciones considerado, se obtiene:

$$J_i = \frac{1}{S} \frac{dn_i}{dt} = \frac{D_i}{\Delta x} \Delta \bar{c}_i = P_i \Delta c \quad (2.30)$$

siendo P_i la permeabilidad difusiva de la membrana, y $\Delta c = c_1 - c_2$, la diferencia de las concentraciones de las disoluciones externas en contacto con la membrana. Esta ecuación también se puede expresar como:

$$\frac{dc_2}{c_1 - c_2} = \left(\frac{S}{V_0} \right) P_i dt \quad (2.31)$$

donde V_0 es el volumen de la semi-célula. Teniendo en cuenta la continuidad de la masa: $c_1^0 + c_2^0 = c_1^t + c_2^t = \text{cte}$, donde c_1^0 y c_2^0 indican las concentraciones iniciales ($t=0$), y c_1^t y c_2^t , corresponden a los valores en un instante de tiempo t , se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln \left[\frac{c_1^t - c_2^t}{\Delta c^0} \right] = - \left(\frac{2S P_i}{V_0} \right) t \quad (2.32)$$

El ajuste de los datos experimentales permite determinar la permeabilidad difusiva de la membrana y, conocidos los parámetros geométricos de la misma (espesor y porosidad, $\Theta = \text{área de poros/área membrana}$), se puede obtener el valor del coeficiente de difusión del ión/soluto en los poros de la membrana [13].

$$D_i = \frac{P_i \Delta x}{\Theta} \quad (2.33)$$

En el caso de membranas densas, en las que el flujo de soluto se supone que tiene lugar a través de toda la superficie de la membrana, la relación entre ambos parámetros es:

$$D_i = \frac{P_i \Delta x}{K} \quad (2.34)$$

donde K , es un coeficiente de reparto o cociente entre la concentración de i en la membrana respecto de la solución externa, $K = \bar{c}_i / c$.

2.4. Medidas electrocinéticas: Potencial de Flujo y Potencial Zeta.

Los procesos electrocinéticos son fenómenos que se originan como consecuencia del movimiento relativo entre un líquido que contiene cargas móviles (iones) y la superficie de un sólido cargado (o susceptible de adquirir carga). La distribución de las cargas del electrolito cerca de la interfase puede verse modificada debido a la interacción eléctrica entre ambas fases, generándose la denominada “doble capa eléctrica” (d.c.e.) [14-15].

El estudio de la respuesta eléctrica del electrolito ante una diferencia de presión aplicada, permite determinar parámetros eléctricos característicos de la interfase

sólido/líquido (en nuestro caso, membrana/disolución) que se pueden relacionar con propiedades del sólido a partir de teorías electrocinéticas [14].

El Modelo de Helmholtz, de “doble capa rígida”, es el más simple [15], y considera las cargas del sólido situadas en un plano coincidente con su superficie, y los iones de carga opuesta (contraiones) en otro plano paralelo, a una cierta distancia δ . Este sistema equivaldría a un condensador plano paralelo, de manera que el potencial eléctrico, ψ , disminuye linealmente con la distancia a la superficie del sólido, de acuerdo al esquema de la Figura 2.5.a (para un sólido cargado negativamente). Este modelo, no describe correctamente los resultados experimentales, obviando otras propiedades de la fase líquida tales como la concentración de electrolito.

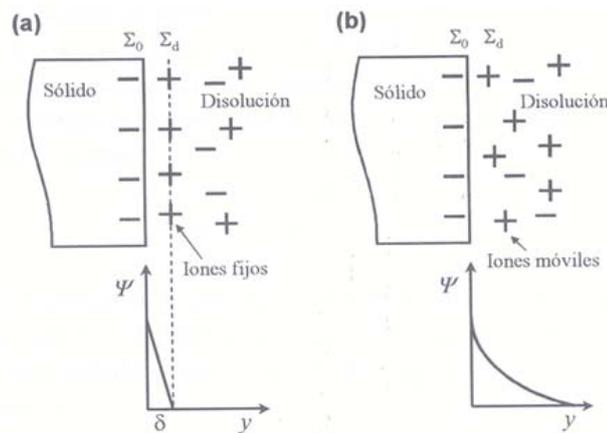


Figura 2.5. Esquema de la distribución de carga y de la variación del potencial eléctrico (ψ) en la doble capa eléctrica para el caso de un sólido con carga superficial negativa. (a) Doble capa rígida según el modelo de Helmholtz; (b) Doble capa difusa de Gouy-Chapman [16].

El Modelo de Gouy-Chapman también considera la energía térmica de los iones en la disolución, y propone una “doble capa difusa”, de forma que los iones no están situados en un plano fijo, sino que se distribuyen en el espacio, dependiendo tanto del potencial de la superficie del sólido como de la concentración y características de la disolución. En la Figura 2.5.b se muestra tanto el esquema de la distribución de cargas (aumento de contraiones junto a la superficie sólida) como de la variación del potencial eléctrico en este tipo de doble capa eléctrica.

Para obtener las ecuaciones correspondientes a la distribución de carga y el potencial eléctrico en la doble capa eléctrica para este modelo, se supone que la distribución de carga en el sólido es uniforme (potencial, ψ_0) y que los iones son cargas puntuales inmersas en un medio dieléctrico cuya permitividad (ϵ) no depende de la posición del

ion [15]. El número de cargas (n_i) o la concentración de iones a una determinada distancia del sólido está dada por una distribución de Boltzmann:

$$n_i = n_i^0 \exp\left(\frac{-z_i e \psi}{kT}\right) \quad \text{y} \quad c_i = c_i^0 \exp\left(\frac{-z_i RT \psi}{F}\right) \quad (2.35)$$

donde n_i^0 es el número de iones en la disolución, e , la carga del electrón, k , la constante de Boltzmann y c_i^0 representa la concentración de la disolución.

Para valores no muy elevados de ψ_0 ($\psi_0 < F/RT$), el potencial en la doble capa se puede representar por la siguiente expresión [1, 15]:

$$\psi(y) = \psi_0 \exp(-\kappa y) \quad (2.36)$$

donde se ha introducido el parámetro de Debye-Hückel, κ :

$$\kappa = \left(\frac{e^2 \sum c_i^0 z_i^2}{\epsilon k T} \right)^{1/2} \quad (2.37)$$

El inverso de este parámetro, κ^{-1} , se conoce como espesor de la d.c.e. En este modelo, el efecto de la concentración del electrolito queda incluido en el parámetro κ , de forma que cuando se incrementa la concentración de iones disminuye el espesor de la doble capa eléctrica y, generalmente, el fenómeno electrocinético.

El modelo de Stern (1924), incorpora el efecto del tamaño finito de los iones e introduce la 'adsorción específica de iones'. Este modelo, que puede considerarse como una combinación de los dos modelos anteriores, considera la interfase dividida en dos zonas, fundamentalmente, en la que se pueden definir dos planos de interés: uno que pasa por el centro de los iones específicamente adsorbidos (plano interior de Helmholtz, IHP), y un segundo plano que pasa por la última capa de iones adsorbidos (plano exterior de Helmholtz, OHP), tal como se indica en la Figura 2.6, donde también se ha representado el plano de deslizamiento, límite entre las cargas fijas y las móviles de la fase líquida [15]. El valor del potencial en este plano es el denominado potencial electrocinético o potencial zeta (ζ), de gran interés por ser el único accesible experimentalmente. Además, a partir de la electroneutralidad de la interfase, también se puede obtener la densidad electrocinética superficial de carga.

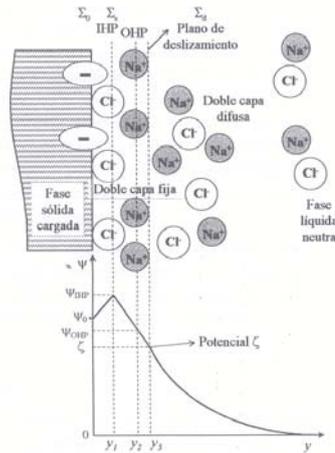


Figura 2.6. Representación según el modelo de Stern de una posible distribución de cargas y potencial eléctrico en la interfase sólido/líquido donde se ha formado la doble capa eléctrica.

El potencial de flujo (ΔV) representa la diferencia de potencial eléctrico entre los extremos de un capilar o canal, como consecuencia del movimiento de iones causado por una diferencia de presión hidráulica (ΔP) ejercida sobre la fase líquida, bajo condiciones de intensidad de corriente nula. En la Figura 2.7 se muestra un esquema del desarrollo del potencial de flujo [16]. Se denomina coeficiente de potencial de flujo al cociente entre estas dos magnitudes experimentales: $\phi = (\Delta V / \Delta P)_{I=0}$ [14-15].

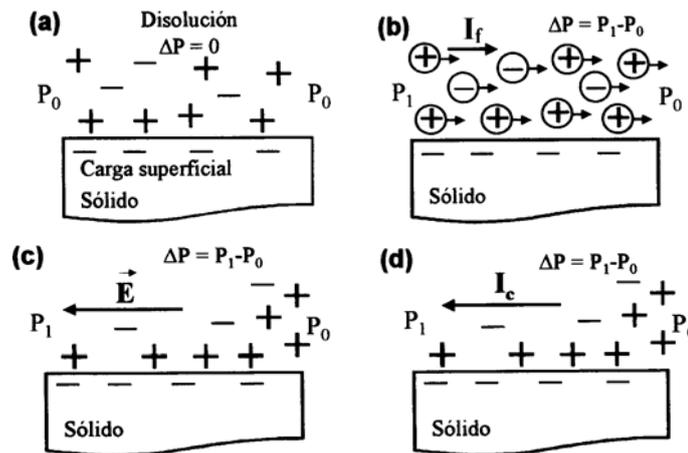


Figura 2.7. Representación esquemática del comportamiento de una interfase sólido/líquido donde se ha formado: (a) una doble capa difusa; (b) desarrollo de una corriente de flujo; (c) un campo eléctrico en sentido opuesto; (d) una corriente de conducción asociada al someter el líquido a una diferencia de presión ($P_1 - P_0$).

En aquellos casos en que la conductividad del sistema se puede considerar igual a la del electrolito, λ_e , (sistemas de baja carga o en los que el electrolito ocupa un gran volumen entre los puntos de medida), el potencial zeta se puede determinar a partir de los valores de potencial de flujo mediante la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski [17]:

$$\zeta = \frac{\eta \lambda_e}{\varepsilon} \phi \quad (2.38)$$

Sin embargo, las cargas fijas en la doble capa también pueden contribuir a la conducción de carga dentro del plano en el que se encuentran, dando lugar a conductividad superficial [15]. En ese caso, se suele aplicar la corrección de Fairbrother y Mastin, que considera despreciable este efecto a concentraciones muy altas (típicamente 0,1 M, representado por λ_{alta}), de forma que la expresión para la determinación del potencial zeta será [18]:

$$\zeta = \frac{\eta \lambda_e^{alta} R^{alta}}{\varepsilon R_{cel}} \phi \quad (2.39)$$

donde R_{cel} es la resistencia eléctrica del sistema a la concentración de trabajo del electrolito, y R_{alta} , la correspondiente a concentraciones altas, siendo experimentales todos los parámetros que aparecen en la expresión.

La ecuación de Gouy-Chapman permite calcular la densidad de carga electrocinética a partir de los valores de ζ [15]:

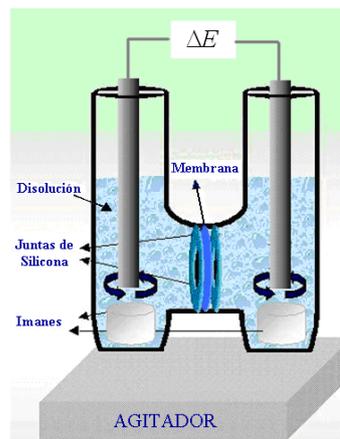
$$\sigma_e = \frac{2\varepsilon\kappa RT}{zF} \operatorname{senh}\left(\frac{zF\zeta}{2RT}\right) \quad (2.40)$$

En esta Memoria se han realizado medidas de potencial de flujo con membranas porosas y densas. En el caso de las membranas porosas se caracteriza la pared del poro, mientras que el estudio con membranas densas (o láminas delgadas) corresponde a la superficie externa de la membrana.

2.5. Procedimientos experimentales

2.5.1. Medidas electroquímicas

Para llevar a cabo tanto las medidas de potencial de membrana como las de difusión, se ha utilizado una célula de flujo terminal (tipo dead-end) como la que se muestra en la Figura 2.8. La membrana se encuentra soportada por dos juntas de silicona, con un área de exposición al flujo de $(0.60 \pm 0.04) \text{ cm}^2$, situada entre las dos semi-células de vidrio de 15 cm^3 . Como sistema de agitación de las disoluciones junto a la membrana se usan dos imanes teflonados, situados uno en cada compartimento, que se accionan mediante un agitador externo (REDOX B212, con velocidad regulable entre 0 y 1200 rpm) realizándose las medidas a una velocidad de agitación de $\approx 540 \text{ rpm}$, con el fin de minimizar el posible efecto de polarización de la concentración en las superficies de la membrana [19].



2.8. Representación esquemática de la célula de medida tipo dead-end.

Las medidas de potencial de membrana se han realizado con un par de electrodos de Ag / AgCl reversibles al ión cloruro (Radiometer, Copenhague), conectados a un voltímetro digital de alta impedancia de entrada, que da la fuerza electromotriz de la celda, ΔE , de acuerdo al esquema de la Figura 2.1. Este parámetro también incluye la contribución de los electrodos, $\Delta\Phi_{el} = (RT/F) \ln c_1/c_2$, por lo que el potencial de membrana se obtiene mediante la sustracción de este término [1]:

$$\Delta\Phi_{mbr} = \Delta E - \Delta\Phi_{el} \quad (2.42)$$

Para la preparación de las disoluciones, se utilizó básicamente NaCl (casa comercial Panreac Química, pureza 98 %) y agua bidestilada y desionizada ($(1.6 \pm 0.1) \mu\text{S/cm}$).

La mayoría de las medidas de potencial de membrana se han realizado manteniendo constante la concentración de la disolución a un lado de la membrana ($c_2 = c_f = 10^{-2} \text{ M}$) y variando gradualmente la concentración en la otra semi-célula ($c_1 = c_v$) en un rango comprendido, generalmente, entre $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y 10^{-1} M . Con algunas membranas se ha mantenido constante la relación entre las concentraciones de las disoluciones a ambos lados de la membrana, $c_1 / c_2 = 2$, variando en este caso la concentración de la disolución diluida, c_2 , entre $2 \cdot 10^{-3}$ y 10^{-1} M . En ambos tipos de experiencias se ha seleccionado el intervalo de concentraciones de trabajo con vistas a conseguir un número significativo de medidas de potencial de membrana (al menos 12 valores) en situaciones casi simétricas y bajo condiciones de disoluciones diluidas. Los valores que se indican en los Capítulos 3 y 4 corresponden, en general, a la media de tres series de medidas, todas ellas realizadas a la temperatura de operación de $(25 \pm 2) ^\circ\text{C}$ y manteniendo neutro el valor de pH ($5,8 \pm 0,3$).

Las membranas, antes de cada serie de medidas, se pusieron en contacto con la disolución salina de menor concentración durante 12-24 horas aproximadamente, para asegurar el acondicionamiento de las membranas, mientras que los electrodos de Ag/AgCl se mantuvieron, en los periodos de reposo, en contacto con la disolución de menor concentración del electrolito, y se procedió a su renovación cuando se encontraron diferencias mayores de 5 mV.

Los valores del potencial de celda se toman una vez alcanzado el estado estacionario en el sistema, que puede variar dependiendo de la membrana y de las disoluciones consideradas. Este hecho implica determinar la evolución temporal del potencial de celda para cada membrana y par de disoluciones. En la Figura 2.9 se ha representado esa evolución para una membrana cerámica nanoporosa ($r_p \approx 6 \text{ nm}$, Figura 2.9.a), y para dos membranas poliméricas con diferente estructura, una membrana nanoporosa de celulosa regenerada (Spectra/Por[®]7) y una membrana microporosa de PVDF ($r_p \approx 0.1 \mu\text{m}$), para distintos gradientes de concentraciones de NaCl. En estas figuras se puede apreciar una cierta variación en los valores del potencial eléctrico durante los primeros minutos, alcanzándose un valor estacionario aproximadamente a los 10 minutos. A la vista de estos resultados se eligió un intervalo de aproximadamente 15 minutos para la toma del valor de dicho potencial.

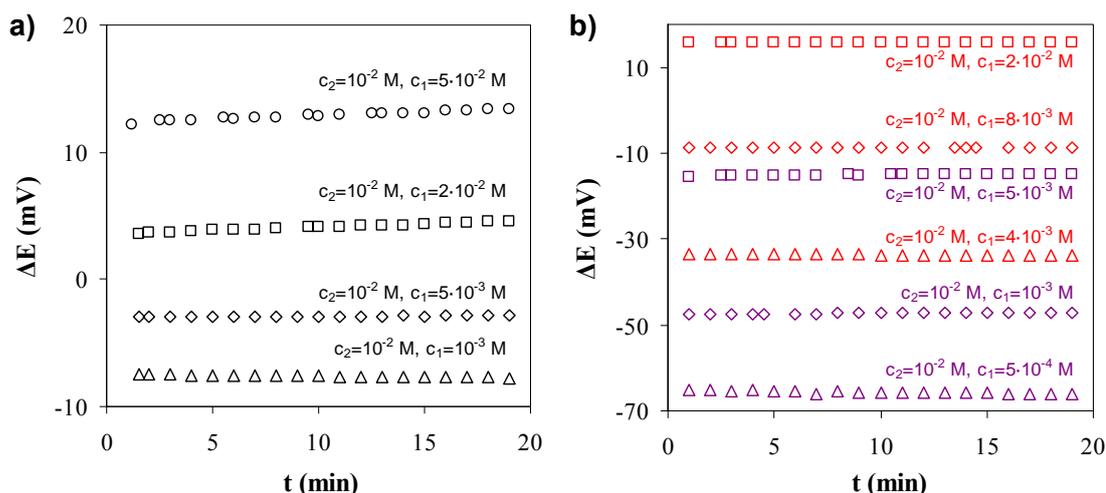


Figura 2.9. Estudio de la evolución temporal del potencial eléctrico para diferentes gradientes de concentración de NaCl: a) Membrana cerámica nanoporosa y b) membranas poliméricas Spectra/Por[®]7 (color rojo) y membrana microporosa de PVDF (color violeta). Experiencias realizadas empleando una agitación de 550 rpm.

Las medidas de difusión se llevaron a cabo colocando inicialmente en una de las semi-células una disolución del radiotrazador de una determinada actividad (alimento), y en la otra semicélula agua bidestilada y desionizada (receptor). Para estas medidas se han utilizado dos tipos de radiotrazadores, uno iónico ($^{22}\text{NaCl}$, actividad específica de 248.95 mCi/mg $^{22}\text{Na}^+$ y concentración de 11.03 mCi/ml $^{22}\text{NaCl}$) y otro neutro (tritio, actividad específica de 1 mCi/g y concentración radioquímica de 1 mCi/ml), ambos de la casa comercial PerkinElmer.

La transferencia del radiotrazador a través de la membrana se determinó a partir de la variación temporal de la actividad radiactiva de las disoluciones alimento y receptor, tomando muestras de 30 μl de cada semicélula a distintos intervalos de tiempo. Para el análisis de las muestras se añadió 1 ml de agua bidestilada y desionizada, y 4 ml de líquido de centelleo (ULTIMA Gold, PerkinElmer), utilizando un contador de centelleo Beckman LS6500. Estas medidas se llevaron a cabo en el Laboratorio de Radioisótopos de los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Málaga, siguiendo los protocolos de seguridad frente a la radiación.

2.5.2. Medidas electrocinéticas

Las medidas de potencial de flujo se han realizado con un analizador electrocinético (EKA, Anton Paar, Austria, Figura 2.10), conectado a un ordenador que controla y registra las medidas. El sistema consta, básicamente, de: a) la célula de medida, que incluye dos electrodos de Ag/AgCl; b) una bomba hidráulica, que conduce la disolución de electrolito desde un depósito hasta la célula de medida con una presión máxima de 300 mbar, y con un sistema de válvulas que permite los dos sentidos de circulación del electrolito; c) elementos auxiliares como medidores de pH, temperatura y conductividad [16]. La adquisición de datos y control de las medidas, se realizaron mediante el programa EKS 100 RV 4.33, que proporciona directamente el potencial zeta a partir de la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski (Ec.(2.38)), así como el valor corregido mediante la aplicación de la corrección de Fairbrother y Mastin (Ec.(2.39)) [20].



Figura 2.10. Fotografía del sistema de análisis electrocinético EKA (célula de flujo a través de los poros).

La caracterización electrocinética se ha realizado con dos tipos de membranas, porosas y densas (ósmosis inversa), lo que conlleva la utilización de células diferentes. Las medidas de potencial de flujo para las membranas porosas se realiza a través de los poros de las mismas, utilizándose en este caso la célula cilíndrica de la Figuras 2.11.a. Sin embargo, tanto la estructura de las membranas de ósmosis inversa (capa activa densa sobre soporte poroso) como el funcionamiento de las mismas (alto rechazo salino), no hace posible el uso de esa configuración (diferente concentración alimento-permeado), por lo que la caracterización electrocinética de la capa activa, que es la que produce el rechazo, se realiza mediante medidas de flujo tangencial. Para ello, se crea

un canal artificial entre dos membranas, con sus capas activas enfrentadas, entre las que circula el electrolito, y cuyo esquema se indica en la Figura 2.11.b [20].

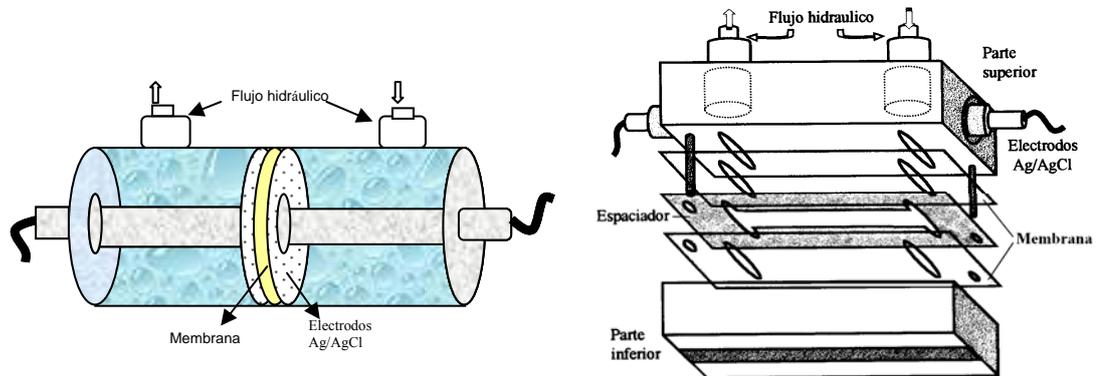


Figura 2.11. Esquema de las células de medida de potencial de flujo: (a) configuración de flujo a través de los poros; (b) configuración tangencial.

La determinación de las condiciones de medida más adecuadas en el dispositivo tangencial, así como el estudio hidrodinámico y eléctrico del sistema, se llevó a cabo en una Tesis anterior realizada por la doctora M.J. Ariza [16]. Los espaciadores utilizados para estas medidas dejan un canal de (74 ± 1) mm de longitud, (10 ± 1) mm de anchura y (300 ± 10) μm de altura o separación entre las dos membranas.

Los valores del coeficiente de potencial de flujo $(\phi = \Delta V / \Delta P)_{I=0}$ se han determinado a partir una serie de 10 medidas generadas a presión constante y para un intervalo de presiones entre $75 \cdot 10^3$ Pa y $3 \cdot 10^4$ Pa. Como electrolito se ha utilizado NaCl, preparando las disoluciones a partir de agua bidestilada y desionizada, en un intervalo entre $7.5 \cdot 10^{-4}$ M y $1.2 \cdot 10^{-2}$ M, comenzando siempre las medidas por la disolución de menor concentración. Estas medidas también se han realizado a una temperatura de (25 ± 2) °C y pH standard $(5,8 \pm 0,3)$.

2.5.3. Técnicas Auxiliares

A continuación se describen brevemente algunas técnicas experimentales que también se han utilizado en el desarrollo de este trabajo, lo que ha permitido obtener una información más completa sobre la composición y estructura de las diferentes membranas.

2.5.3.1. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

La composición química de la superficie de las membranas se ha analizado mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS). La técnica de XPS consiste en la determinación de las energías de enlace de los niveles electrónicos de procedencia de los electrones emitidos al hacer incidir un haz de fotones sobre un material, a partir de la medida de las energías cinéticas de los éstos. Dado que cada especie atómica posee un conjunto característico de niveles electrónicos de energías definidas, mediante esta técnica es posible determinar la composición química del sólido (detecta prácticamente todos los elementos químicos, a excepción del H y el He), junto con una gran resolución en superficie, lo que la hace adecuada para el estudio de capas muy finas, incluso del orden de monocapas atómicas [21]. Las medidas se realizan en condiciones de ultra-alto vacío, por lo que no es posible trabajar con materiales en fase líquida o que contengan componentes volátiles [16].

El sistema de medida utilizado es un espectrómetro Perkin-Elmer (PHI Sistema ESCA 5701, Figura 2.12), con rayos X MgK_{α} (300 W y 15 kV) como fuente de excitación y que puede trabajar a distintos ángulos de análisis (entre 15° y 70°), aunque lo más común es realizar las medidas a 45° , ángulo óptimo del equipo, que es el que se ha utilizado, habiendo usado. Antes de introducir las muestras, éstas fueron desecadas en alto vacío durante varias horas, pasando a continuación a la cámara de análisis, donde el vacío fue siempre menor de 4×10^{-7} Pa.

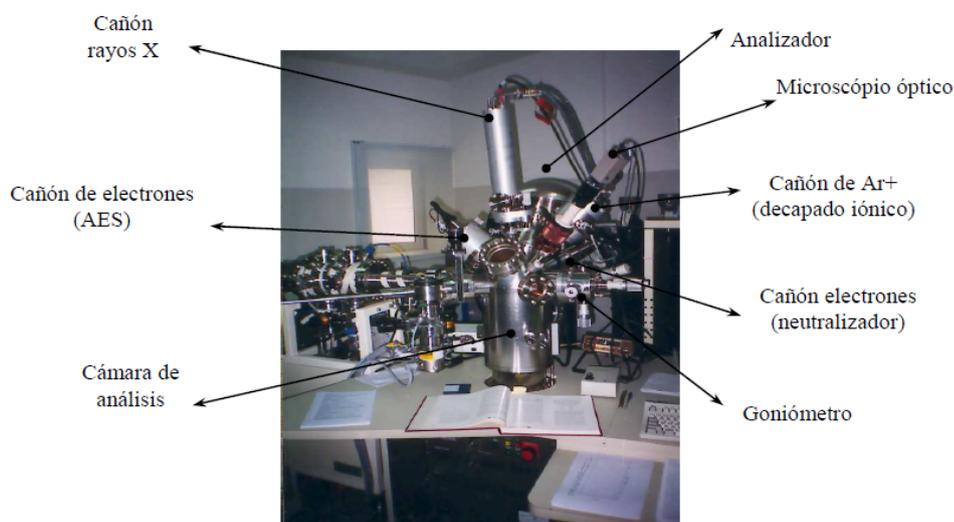


Figura 2.12. Fotografía del equipo de medida de XPS donde se aprecia en la parte central la cámara de análisis en forma de campana, en la parte posterior el analizador hemisférico, y a la izquierda el cañón de rayos.

El espectro se obtiene como una representación del número de electrones detectados por intervalo de energía, frente a su energía cinética y, para una mezcla de elementos, es aproximadamente la suma de los picos de los constituyentes elementales. La composición química de la superficie de las membranas se ha determinado a partir de las alturas o áreas de los picos y la identificación de los estados químicos puede realizarse a partir de medidas exactas de energía de ligadura y de los desplazamientos de los picos, así como a partir de ciertos hechos espectrales [22-23].

La toma de datos de los espectros de XPS ha sido realizada por la técnico D^a M^a del Valle Martínez de Yuso en los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Málaga, que también ha ayudado en el análisis de los mismos.

2.5.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La Microscopía Electrónica de Barrido o SEM permite obtener imágenes tanto de la superficie como de la sección transversal de la membrana. El principio de la microscopía SEM consiste en hacer incidir un haz estrecho de electrones con energía cinética (5-50 keV) sobre la muestra (membrana). Los electrones incidentes se denominan electrones primarios (de alta energía), mientras que los electrones reflejados o electrones secundarios (de baja energía) son los que determinan la imagen que posteriormente puede verse en el monitor o recogerse en una fotografía.

Hay que destacar que, cuando el haz de electrones incide sobre algunos materiales poliméricos, éstos pueden verse afectados (incluso quemados) dependiendo del tipo de polímero y del voltaje aplicado, dificultando un enfoque adecuado de la muestra. Para analizar las muestras, se cubren con una capa metálica muy delgada (habitualmente una película de oro del orden de unos cientos de angstroms), con lo que crece la producción de electrones secundarios aumentando así el contraste de las imágenes.

Las microfotografías de las membranas nanoporosas de alúmina caracterizadas en esta memoria han sido obtenidas en la Unidad de Microscopía de la Universidad de Oviedo por el Dr. V. Vega usando un microscopio de barrido Jeol JSM-6490LV; mientras que las correspondientes a las membranas de ósmosis inversa, las ha realizado la Dra. Rocío Romero Pareja, de la Unidad de Nanotecnología de la Universidad de Málaga, mediante un microscopio Helios Nanolab 650 Dual Beam.

También se muestran otras microfotografías obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-6490L V), que he realizado bajo la supervisión del técnico D. Gregorio Martín en el Servicio de Microscopia Electrónica (Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación) de la Universidad de Málaga. Este equipo incluye un módulo de adquisición de datos INCA X-stream (resolución de 133 eV) para el análisis microelemental superficial puntual (detección de elementos ligeros a partir de Berilio).

2.5.3.3. Ángulos de Contacto

Las medidas del ángulo de contacto agua/membrana proporcionan información sobre las características de mojabilidad o carácter hidrofóbico/hidrofílico de la superficie de las mismas. Puesto que el análisis del transporte se realiza con disoluciones acuosas, estas medidas pueden suministrar información complementaria de interés asociada tanto al material original como a los efectos de distintas modificaciones.

Las medidas se han realizado con un equipo TECLIS T2010 (Figura 2.14) que permite el uso de dos técnicas diferentes, el método de la gota depositada y el de ángulo de contacto dinámico (avance - retroceso). En esta Memoria, las medidas se han realizado mediante el método de la gota depositada (“Sessile drop”), que mide el valor del ángulo a partir de la tangente al perfil de una gota de líquido depositada sobre la superficie plana del material problema.

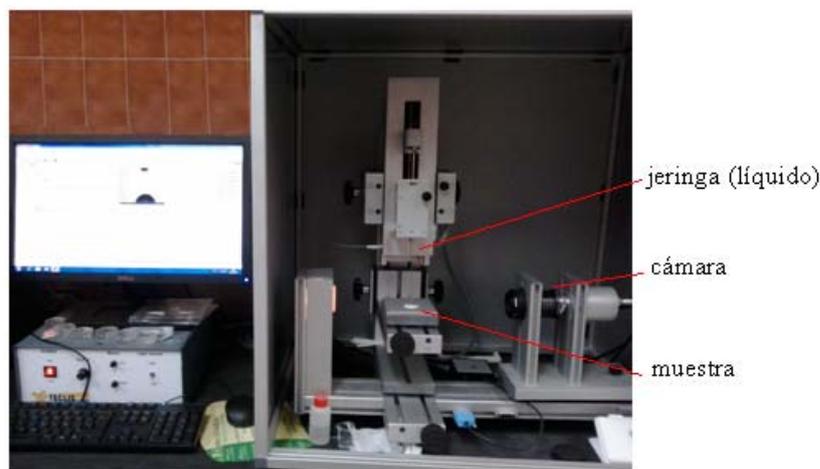


Figura 2.14. Equipo de medida de ángulos de contacto T2010.

El programa “TRACKER software 2010” permite establecer el volumen de gota, así como el tiempo de registro de las medidas. El sistema dispone de una cámara de video con la que mide los valores del ángulo de contacto establecidos a ambos lados de la gota cada 250 ms, proporcionando la media de ambos valores. También registra la evolución temporal del área frontal de la gota, así como del volumen de la misma, información útil en el caso de la utilización de disolventes de volatilidad elevada.

El equipo suministra el volumen de gota establecido de manera automática, mediante un motor que acciona el pistón de la jeringa que contiene el líquido, tras lo que el depósito de la gota se realiza de manera manual [24]. Las medidas de ángulo de contacto de las membranas caracterizadas se realizaron empleando agua destilada, de la que se depositó una gota de 5 μl sobre las muestras de membranas secas, tomándose como resultado la media de 10 medidas en ambas caras de las membranas, o en la superficie de interés.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J.A. Ibáñez. Fundamentos de los procesos de Transporte y Separación en Membranas, Secretariado de Publicaciones, Universidad de Murcia, (1989).
- [2] F. Helfferich, Ion Exchange, McGraw Hill, New York, (1962).
- [3] Y. Kimura, H.-J. Lim, T. Iijima, J. Membr. Sci., 18 (1984) 285-296.
- [4] N. Lakshminarayanaiah, Transport Phenomena in Membranes, Academic Press, New York, (1969).
- [5] H.-U. Demisch, W. Pusch, J. Colloid Interface Sci., Vol. 69, No. 2, (1979).
- [6] M.D. Reboiras, J. Membr. Sci., 92 (1994) 75-84.
- [7] K.H. Meyer, J.F. Sievers., Helv. Chim. Acta, 19 (1936) 646.
- [8] T. Teorell, Transport Phenomena in Membranes, Discuss. Faraday Soc., 21 (1956) 9.
- [9] R.A. Robinson, R.H. Stokes, "Electrolyte Solutions", (1959).
- [10] M.I. Vázquez, J. Benavente. J. Membr. Sci., 219 (2003) 59–67.
- [11] Y. Lanteri, A. Szymczyk, P. Fievet, Langmuir 2008, 24, 7955-7962.
- [12] A. Szymczyk, P. Fievet, J. Membr. Sci., 252 (2005) 77-88.
- [13] M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, (1991) Dordrecht/ Boston/ London.
- [14] J. Liklema, Fundamentals of interface and colloid science. Academic Press, London, 1993.
- [15] R.J. Hunter, Zeta potential in colloid science. Principles and applications. Academic Press, London, 1988.
- [16] M. J. Ariza Camacho. "Caracterización electrocinética y química de la superficie de las membranas poliméricas mediante potencial de flujo y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X", Tesis Doctoral, Universidad de Málaga (2000).
- [17] W.R. Bowen, X. Cao, J. Membrane Sci., 140 (1998) 267-273.
- [18] F. Fairbrother, H. Mastin, J. Chem Soc., 125 (1924) 2319.
- [19] L. Pelaez, M.I. Vázquez, J. Benavente, Ceram. Int., 36 (2010) 797–801.
- [20] Manual EKA. Manual de equipo de Anton Paar.
- [21] M.J. Ariza, J. Benavente, J. Membr. Sci., 190 (2001) 119-132.
- [22] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp., (1992).
- [23] E. Rodríguez-Castellón, M.J. Ariza, D. Leinen, J. Benavente, A. Cañas, M. Muñoz, M. Oleinikova, Advances Sci& Technol., 16(2000) 515-519.
- [24] TRACKER. Manual de usuario.

CAPÍTULO III. CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS

En este capítulo se estudia el transporte a través de membranas nanoporosas de alúmina (NPAs) obtenidas por anodización electroquímica de aluminio, con distinto tamaño de poro, y modificadas mediante recubrimiento con SiO_2 , así como una membrana compuesta de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ soportada.

La anodización electroquímica del aluminio da lugar a membranas con una geometría muy bien definida, bastante similar a la de una membrana porosa ideal, como se indicó en el Capítulo I. Las membranas NPAs suelen tener espesores entre 10 y 100 μm y porosidades entre 15% y 50%, aproximadamente [1]. La modificación de su superficie (interna y externa) permite tanto la reducción del tamaño de poro, manteniendo la distancia entre poros, como su biocompatibilización o adecuación para su utilización en distintos dispositivos (difusión controlada, sensores electroquímicos o biosensores) [2].

Por otro lado, la membrana de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ caracterizada, consiste en una subcapa de partículas de Al_2O_3 recubierta con otra capa externa de partículas de ZrO_2 , soportadas por una malla de acero inoxidable. La característica particular de estas membranas, propuesta para su utilización en procesos de filtración, es su gran flexibilidad, lo que hace que se pueda cortar y manejar prácticamente como si fuesen poliméricas [3].

3.1. Membranas nanoporosas de alúmina

Se han utilizado distintas membranas nanoporosas de alúmina, una comercial (Anopore[®] Anodisc 13, de Whatman International, Inglaterra), y otras fabricadas para este estudio en el Laboratorio de Membranas del Servicio de Nanotecnología de la Universidad de Oviedo (muestras Al-X), donde también se ha realizado su caracterización morfológica.

Los parámetros geométricos de la membrana Anopore[®], indicados por el fabricante, son: radio de poro, $r_p = 10 \text{ nm}$, espesor $\Delta x_m = 60 \mu\text{m}$ y porosidad entre 25% y 50%. En la Figura 3.1 se muestran las fotografías SEM de la superficie y sección transversal de esta membrana.

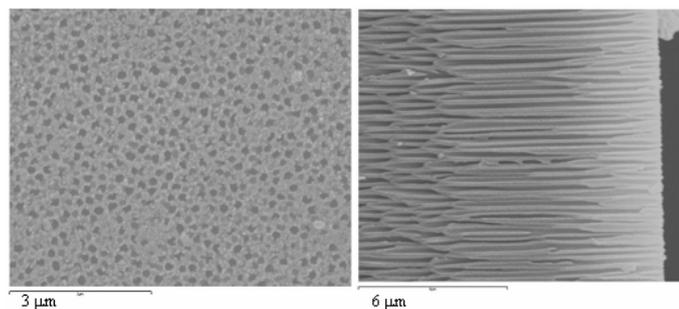


Figura 3.1. Micrografías SEM (a) superficial y (b) transversal, para la membrana Anopore®.

Las membranas Al-X fueron fabricadas con distintos tamaños de poro, lo que se consigue variando las condiciones particulares de trabajo utilizadas en el primer paso del proceso de anodización de una lámina de aluminio de gran pureza (Al 99.999%, Goodfellow), de 0,5 mm de espesor, sometidas posteriormente a tratamientos de limpieza y reducción de la rugosidad superficial. Los dos pasos del proceso de anodización se realizaron aplicando un potencial constante entre la lámina de aluminio y un contraelectrodo de Pt, empleando soluciones acuosas de ácidos diferentes, como se indica en el esquema presentado en la Figura 3.2 [4]. En las referencias [5-6] se hace una descripción más detallada del proceso de fabricación.

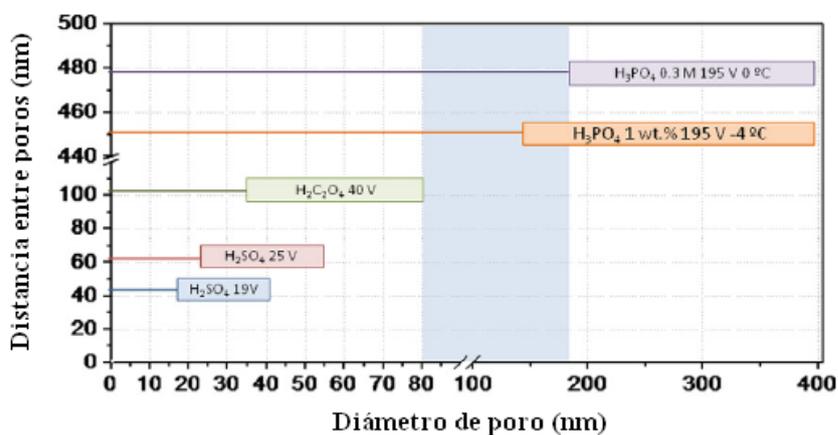


Figura 3.2. Relación diámetro de poro - distancia entre poros en función de las condiciones del proceso de anodización: H₂SO₄ al 10wt.% a 19V (línea azul), disolución 0.3M de H₂SO₄ a 25V (línea rosa), disolución 0.3M de H₂C₂O₄ a 40V (línea verde), disolución 0.3M de H₃PO₄ a 195V (línea violeta), y H₃PO₄ al 1wt.% a 195V (línea naranja). La zona coloreada representa el rango de diámetro de poro no accesible para las membranas de alúmina obtenidas, hasta la fecha, por anodización [4].

Las condiciones utilizadas para la obtención de las membranas Al-X se indican en la Tabla 3.1, donde la denominación genérica X se ha sustituido por la correspondiente al ácido utilizado para la obtención de cada membrana (“Sf” para sulfúrico, “Ox” para oxálico y “Ph” para fosfórico). También se han estudiado dos membranas (muestras Al-Sf y Al-Ox) a las que se les realizó un ensanchamiento adicional de poro mediante inmersión en ácido fosfórico al 5% en peso a 30°C, durante 8 minutos para la membrana Al-Sf y 30 minutos para la Al-Ox, denominadas en adelante como Al-SfPW8m y Al-OxPW30m, respectivamente [7]. El espesor de todas estas membranas se ajustó a unas 60 μm en el segundo paso del proceso de anodización.

Tabla 3.1. Parámetros característicos empleados en la fabricación de las membranas NPAs

| Muestra | V _{ánodo} (V) | Temperatura (°C) | Electrolito |
|---------|------------------------|------------------|--|
| Al-Sf | 25 | 1-2 | 0.3 M Ácido Sulfúrico |
| Al-Ox | 40 | 1-3 | 0.3 M Ácido Oxálico |
| Al-Ph | 195 | 0-1 | 0.1 M Ácido Fosfórico y 5% vol. Etanol |

La caracterización morfológica de las membranas se realizó mediante el análisis de micrografías electrónicas de barrido (SEM). Los parámetros geométricos (tamaño de poro, distancia entre poros y espesor de las membranas) se obtuvieron usando el software ImageJ por el grupo de la Universidad de Oviedo.

Las imágenes SEM correspondientes a la superficie de las membranas Al-Sf, Al-Ox y Al-Ph se muestran en la Figura 3.3.a, donde se puede observar la estructura de poro bien definida y el diferente tamaño del mismo, dependiendo de las condiciones experimentales de fabricación. En la Figura 3.3.b puede verse la distribución del tamaño de poro de las distintas muestras, determinada mediante análisis superficial de las micrografías SEM. En la Figura 3.4.a se muestra la micrografía SEM de la sección transversal de la membrana Al-Ox, donde se observa la uniformidad de los poros de la membrana a lo largo de toda su longitud. Hay que señalar la mayor homogeneidad de la estructura de estas membranas en comparación con la membrana Anopore[®] (Figura 3.1). Por otra parte, en la Figura 3.4.b se muestra la micrografía SEM de la superficie de la membrana Al-SfPW8m, y su comparación con la Figura 3.3.a muestra el efecto del ensanchamiento del poro.

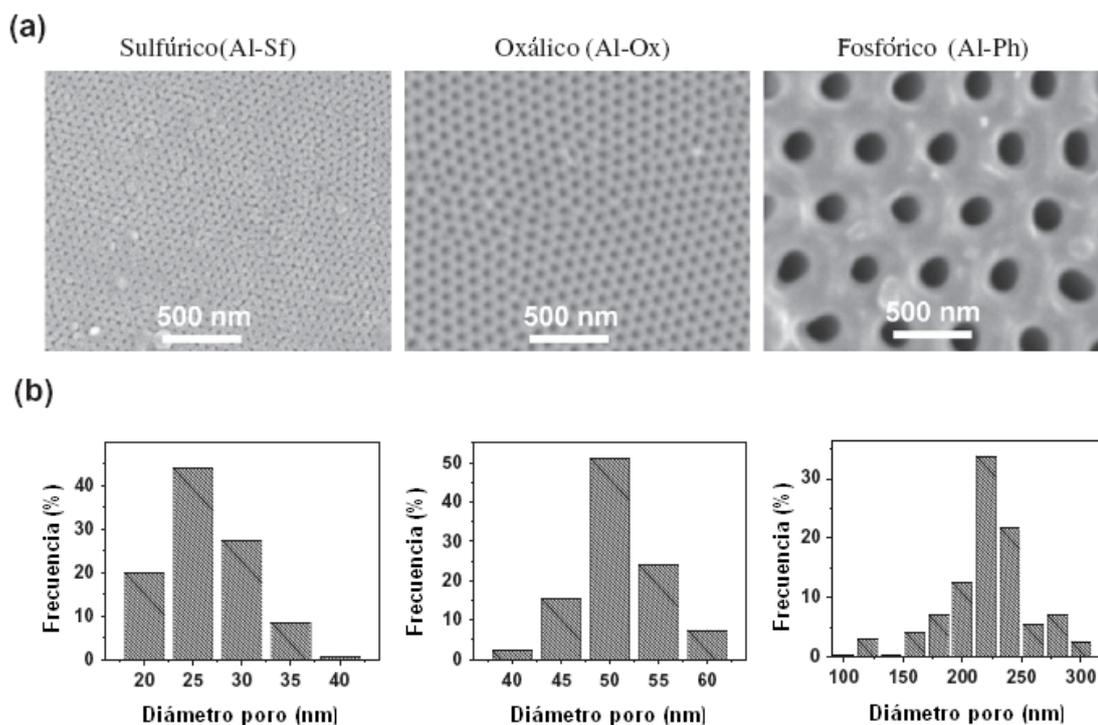


Figura 3.3. (a) Micrografías SEM superficiales y (b) distribución del tamaño de poro, para las membranas Al-Sf, Al-Ox y Al-Ph, respectivamente.

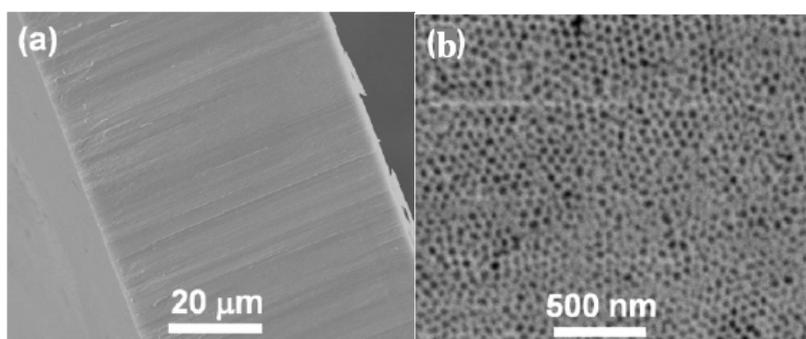


Figura 3.4. Micrografías SEM de: (a) sección transversal de la membrana Al-Ox; (b) superficie de la membrana Al-SfPW8m.

El radio medio de poro, $\langle r_p \rangle$, y la distancia entre poros, D_{int} , resultantes del análisis de las distintas membranas, se indican en la Tabla 3.2, junto con los valores de porosidad media, $\langle \Theta \rangle$, estimada mediante la Ec. (3.1), que tiene en cuenta la disposición hexagonal de los poros en este tipo de membranas [8].

$$\langle \Theta \rangle = 2\pi 3^{-1/2} (r_p / D_{int})^2 \quad (3.1)$$

En la Tabla 3.2 también se presentan los parámetros correspondientes a la membrana Anopore[®], donde puede observarse que su radio de poro es comparable al de la muestra Al-Sf, pero con mayor porosidad. El tratamiento aplicado a las muestras Al-SfPW8m y Al-OxPW30m parece haber afectado también a la uniformidad de la geometría de los poros, magnificando defectos superficiales, lo que se refleja en los valores mayores de los errores relativos del tamaño de poro y porosidad para estas muestras.

Tabla 3.2. Parámetros morfológicos (radio de poro medio $\langle r_p \rangle$, distancia entre poros D_{int} , y porosidad $\langle \Theta \rangle$) para las membranas de alúmina indicadas.

| Membrana | $\langle r_p \rangle$ (nm) | D_{int} (nm) | $\langle \Theta \rangle$ (%) |
|-----------------------|----------------------------|----------------|------------------------------|
| Al-Sf | 13 ± 2 | 65 | 15 ± 3 |
| Al-Ox | 23 ± 1 | 100 | 19 ± 2 |
| Al-Ph | 120 ± 10 | 490 | 22 ± 4 |
| Al-SfPW8m | 14 ± 4 | 65 | 16 ± 5 |
| Al-OxPW30m | 24 ± 3.5 | 100 | 21 ± 6 |
| Anopore ^{®*} | 10 | --- | 50 - 25 |

*Datos ofrecidos por la casa comercial.

3.1.1. Estudio del transporte de iones a través de membranas de alúmina.

La determinación de los parámetros electroquímicos característicos de las membranas (concentración de carga fija efectiva, X_f , números de transporte iónicos, t_i , y coeficientes de difusión iónicos, D_i , y salinos, D_s), se realizó mediante el análisis de las medidas de potencial de membrana.

La Figura 3.5.a muestra el potencial de membrana ($\Delta\Phi_{mbr}$) en función del cociente de concentraciones de las disoluciones a ambos lados de la membrana ($c_2 = c_1 = 10^{-2}$ M NaCl) para las distintas muestras estudiadas, donde se observan claras diferencias dependiendo del tamaño de poro de las membranas. En esta Figura también se ha representado el potencial de membrana teórico, correspondiente a una membrana intercambiadora de aniones ideal (Ec. (2.21) con $t=1$, línea discontinua de color negro) y el potencial de difusión de la disolución, $\Delta\Phi_{dif}^0$ (Ec. (2.12) con $t_+ = t_{Na^+}^0 = 0,39$ [9], línea discontinua en azul), que corresponden a los dos valores límite del potencial de

membrana, es decir, rechazo total de los co-iones o selectividad nula de la membrana, respectivamente.

Por otra parte, con el fin de establecer el efecto del electrolito en los valores de potencial de membrana, en la Figura 3.5.b se comparan los valores obtenidos para las muestras Al-Ox y Anopore[®] con disoluciones de NaCl y KCl, donde se puede apreciar que a bajas concentraciones, intervalo donde predomina el potencial Donnan, las diferencias en los valores del potencial de membrana para los dos electrolitos son pequeñas, lo que parece indicar la no dependencia con el electrolito utilizado, mientras que las diferencias son mayores a concentraciones altas, donde predomina el potencial de difusión sobre el Donnan, indicando diferencias en el transporte de los diferentes iones en la membrana.

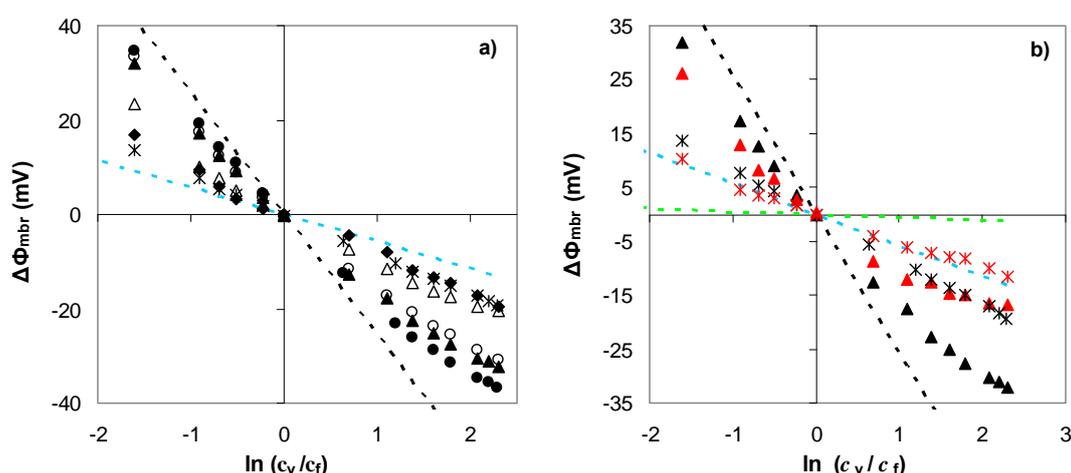


Figura 3.5. Potencial de membrana frente a la relación de concentraciones de las disoluciones: (a) membranas Al-Sf (●), Al-Ox (▲), Al-Ph (◆), Al-SfPW8m (○), Al-OxPW30m (△), Anopore[®] (*), $c_f = 10^{-2}$ M NaCl; (b) Membranas Al-Ox (▲) y Anopore[®] (*), $c_2 = 10^{-2}$ M KCl. Valores teóricos del potencial para una membrana intercambiadora de aniones ideal (— —) y difusivo para disoluciones de NaCl (— —) y de KCl (— —).

Los valores de los parámetros X_f y t_+ , para cada membrana se han obtenido mediante el ajuste de estos datos con la Ec. (2.21).

$$\Delta\Phi_{mbr} = \Delta\Phi_{Don} + \Delta\Phi_{dif} = -\frac{RT}{z_w F} \left[\ln \left[\frac{c_1}{c_2} \cdot \frac{1 + \sqrt{1 + 4y_2^2}}{1 + \sqrt{1 + 4y_1^2}} \right] + wU \ln \left(\frac{\sqrt{1 + 4y_2^2} - wU}{\sqrt{1 + 4y_1^2} - wU} \right) \right] \quad (2.21)$$

En las Tablas 3.3 y 3.4 se indican los resultados para las medidas realizadas con NaCl y KCl, respectivamente.

Tabla 3.3. Concentración de carga fija efectiva (X_f), número de transporte catiónico (t_+) y coeficientes de difusión iónicos (D_+ , D_-) y salino (D_s) resultantes del ajuste con Ec. (2.21). Medidas realizadas con NaCl. Valores disolución: $D_{Na^+}^0 = 1.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{Cl^-}^0 = 2.1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ y $D_{NaCl}^0 = 1.6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [9].

| Membrana | X_f (M) | t_+ | D_+ (m^2/s) | D_- (m^2/s) | D_s (m^2/s) |
|----------------------|----------------------|-------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Al-Sf | $12.0 \cdot 10^{-3}$ | 0.26 | $3.3 \cdot 10^{-10}$ | $1.0 \cdot 10^{-9}$ | $4.9 \cdot 10^{-10}$ |
| Al-Ox | $7.0 \cdot 10^{-3}$ | 0.28 | $4.8 \cdot 10^{-10}$ | $1.3 \cdot 10^{-9}$ | $6.9 \cdot 10^{-10}$ |
| Al-Ph | $1.0 \cdot 10^{-3}$ | 0.35 | $9.5 \cdot 10^{-10}$ | $1.7 \cdot 10^{-9}$ | $12.3 \cdot 10^{-10}$ |
| Al-SfPW8m | $6.0 \cdot 10^{-3}$ | 0.28 | $5.5 \cdot 10^{-10}$ | $1.4 \cdot 10^{-9}$ | $7.9 \cdot 10^{-10}$ |
| Al-OxPW30m | $3.0 \cdot 10^{-3}$ | 0.31 | $6.9 \cdot 10^{-10}$ | $1.5 \cdot 10^{-9}$ | $9.5 \cdot 10^{-10}$ |
| Anopore [®] | $1.0 \cdot 10^{-3}$ | 0.35 | $10.4 \cdot 10^{-10}$ | $1.9 \cdot 10^{-9}$ | $13.4 \cdot 10^{-10}$ |

Tabla 3.4. Concentración de carga fija efectiva (X_f), número de transporte catiónico (t_+), coeficientes de difusión iónicos (D_+ , D_-) y salino (D_s) resultantes del ajuste con Ec. (2.21). Medidas realizadas con KCl. Valores disolución: $D_{K^+}^0 = 1.9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{Cl^-}^0 = 2.1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ y $D_{KCl}^0 = 2.0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [9].

| Membrana | X_f (M) | t_+ | D_+ (m^2/s) | D_- (m^2/s) | D_s (m^2/s) |
|----------------------|----------------------|-------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Al-Sf | $10.0 \cdot 10^{-3}$ | 0.40 | $8.7 \cdot 10^{-10}$ | $1.3 \cdot 10^{-9}$ | $10.4 \cdot 10^{-10}$ |
| Al-Ox | $7.0 \cdot 10^{-3}$ | 0.42 | $7.9 \cdot 10^{-10}$ | $1.1 \cdot 10^{-9}$ | $9.2 \cdot 10^{-10}$ |
| Al-Ph | $0.9 \cdot 10^{-3}$ | 0.44 | $12.0 \cdot 10^{-10}$ | $1.5 \cdot 10^{-9}$ | $13.5 \cdot 10^{-10}$ |
| Anopore [®] | $1.5 \cdot 10^{-3}$ | 0.44 | $14.3 \cdot 10^{-10}$ | $1.9 \cdot 10^{-9}$ | $16.2 \cdot 10^{-10}$ |

Como se puede observar, todas las membranas tienen un carácter electropositivo, en concordancia con el punto isoeléctrico de la alúmina, de valor 8 [10-11] y el pH de las soluciones empleadas (5.8 ± 0.3), aunque existen diferencias apreciables dependiendo del tamaño de poro de las distintas membranas, tal como se indicó anteriormente. En particular, hay que señalar el pequeño valor de X_f obtenido para la membrana comercial Anopore[®], aunque el tamaño de poro es similar al de la membrana Al-Sf, y para las dos muestras ensanchadas (variación de 12% y 4% en d_p , pero de 50% en X_f), lo que parece poner de manifiesto cierta influencia del tratamiento químico en la carga de las membranas. Por otra parte, estas diferencias también aparecen en los valores de t_+ , tanto más cercanos a los valores correspondientes al del catión en disolución ($t_{Na^+}^0=0,39$ y $t_{K^+}^0=0,49$ [9]) cuanto menor es la carga de la membrana, independientemente del electrolito utilizado.

En las Figuras 3.6.a y b, se comparan los valores de $\Delta\Phi_{\text{mbr}}$ experimentales (puntos) y teóricos (línea burdeos) correspondientes al ajuste realizado con la Ec. (2.21) para las muestras Al-Sf y Anopore[®] con NaCl, respectivamente. En estas Figuras también se han representado, de forma separada, las contribuciones teóricas de los potenciales Donnan ($\Delta\Phi_{\text{Don}}$) (líneas amarillas) y de difusión ($\Delta\Phi_{\text{dif}}$) (líneas celestes), pudiéndose observar claramente la reducción de $\Delta\Phi_{\text{Don}}$ y el aumento de $\Delta\Phi_{\text{dif}}$ con el aumento de la relación de concentraciones. Mientras que para la muestra Al-Sf los valores de $\Delta\Phi_{\text{mbr}}$ se aproximan a los $\Delta\Phi_{\text{Don}}$ a bajas concentraciones, aumentando el predominio de $\Delta\Phi_{\text{dif}}$ a concentraciones altas, para la membrana Anopore[®] los valores de $\Delta\Phi_{\text{mbr}}$ son similares a los de $\Delta\Phi_{\text{dif}}$ en todo el intervalo de concentraciones estudiado, pues debido al pequeño valor de X_f , la contribución Donnan es prácticamente despreciable. Estos resultados también permiten observar una gran concordancia entre los valores teóricos y experimentales, con porcentajes de error en los valores estimados de X_f y t_+ comprendidos entre 3% y 15% para las distintas membranas. De acuerdo con los resultados obtenidos, el transporte de iones en los poros de las membranas Al-X depende significativamente del tamaño de los mismos, tal como se indicó en el Capítulo I (Figura 1.5).

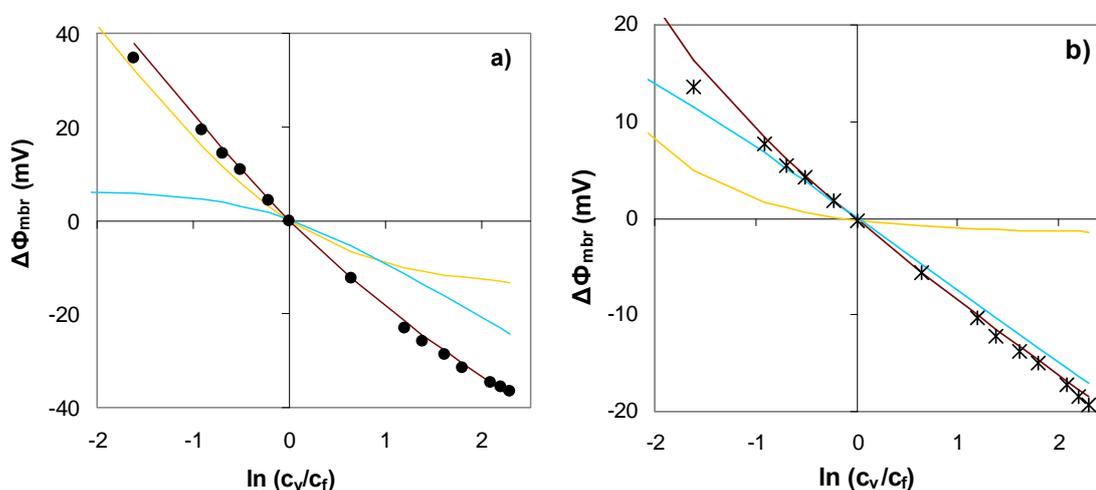


Figura 3.6. Potencial de membrana experimental (puntos): (a) Membrana Al-Sf (●) y (b) Membrana Anopore[®] (×). Contribuciones del potencial Donnan (—) y difusivo (—) al potencial de membrana teórico (—), determinados mediante la Ec. (2.21).

En las Tablas 3.3 y 3.4 también se indican los valores de los coeficientes de difusión iónicos (D_+ y D_-) y salino (D_s), que son los parámetros que se suelen considerar normalmente en las membranas que se utilizan en sistemas de difusión controlada [10, 12]. Para su estimación se ha partido, según lo descrito en el Capítulo II, de los valores obtenidos de t_+ y t_- , y de la relación $t_+/t_- = D_+/D_-$, así como de la relación entre D_i y D_s [13]:

$$D_s = \frac{2 D_+ D_-}{D_+ + D_-} \quad (3.2)$$

Los valores de los coeficientes de difusión, tanto iónicos como salinos, en las membranas experimentales con menor radio de poro (y mayor carga fija efectiva) han resultado ser significativamente más bajos (un orden de magnitud) que los correspondientes a disolución, indicados en el encabezamiento de la Tabla 3.3. Este hecho podría atribuirse a efectos de fricción en los nanoporos de las membranas, pero los valores obtenidos para la membrana Anopore[®] (con menor radio de poro pero menor carga efectiva) también parecen poner de manifiesto el efecto de interacciones eléctricas.

Por otro lado, también hay que señalar que por el tipo de relación entre el parámetro de ajuste U y los coeficientes de difusión iónicos, $U = \frac{D_+ + D_-}{z_+ D_+ - z_- D_-}$, es posible un conjunto de pares de valores (D_+ y D_-) con distintos exponentes que verifiquen esa relación, por lo que es necesario recurrir a otras técnicas experimentales que permitan su determinación y confirmen los valores estimados en las Tablas 3.3 y 3.4. En esta Memoria se ha recurrido, en algunos casos, a la realización de experiencias de difusión usando radiotrazadores, lo que se tratará en el siguiente apartado. Estas medidas, así como las de espectroscopía de impedancias y difusión salina, realizadas por otros miembros del grupo de investigación, y consideradas también para la verificación de los resultados, permiten la determinación directa de D_i , ($D_+ + D_-$) o D_s pero, a diferencia del análisis precedente, necesita de la utilización de los parámetros geométricos de las membranas.

3.1.1.1. Estudio difusivo mediante radiotrazadores de las membranas Anopore[®] y Al-Sf.

Para confirmar los valores del coeficiente de difusión catiónico estimados a partir de las medidas de potencial de membrana, se han realizado medidas directas de los mismos para las membranas Anopore[®] y Al-Sf, utilizando sustancias marcadas radiactivamente (radiotrazadores). Se ha elegido un soluto iónico (²²NaCl) y otro neutro (agua tritiada, ³H₂O), con el fin de establecer la contribución de los efectos eléctricos y de rozamiento en la reducción de los valores de los coeficientes de difusión en los nanoporos de las membranas.

En estas medidas, realizadas siguiendo el procedimiento experimental indicado en el Capítulo II (Apartado 2.5.1), se analiza la evolución temporal de las actividades radiactivas de las disoluciones alimento y receptor, separadas por la membrana, para las dos muestras estudiadas, para distintas concentraciones de NaCl (10^{-8} , 10^{-4} , 10^{-3} y 10^{-2} M) y una misma actividad inicial, $A_{\text{Na}^+}^0 = 1.8 \cdot 10^{-6}$ mCi = 4000 cpm, refiriéndose el superíndice cero a los valores iniciales, y el subíndice Na⁺ al catión radiactivo [14].

En la Figura 3.7.a se muestran los valores obtenidos con la membrana Anopore[®] para concentraciones de NaCl 10^{-8} M y 10^{-2} M, donde se puede observar como el aumento de la concentración de NaCl favorece el flujo de masa. Para la determinación de la permeabilidad difusiva del ion Na⁺ en las membranas, P_{Na^+} , se ha utilizado la Ec. (2.32), en la que se han sustituido las concentraciones por las actividades de las disoluciones radiotrazadoras, quedando la expresión como:

$$\ln \left[\frac{A_1 - A_2}{\Delta A^0} \right] = - \left(\frac{2 S P_{\text{Na}^+}}{V_0} \right) t \quad (3.3)$$

La variación del término $\ln \left[\frac{A_1 - A_2}{\Delta A^0} \right]$ con el tiempo (para cada concentración de electrolito y actividad inicial), se representa en la Figura 3.7.b para las membranas Anopore[®] y Al-Sf y distintas concentraciones de NaCl. También se ha considerado el posible efecto del nivel de la actividad radiactiva inicial de ²²NaCl, para lo que también se han realizado medidas con la membrana Anopore a la concentración de 10^{-4} M de NaCl con dos actividades iniciales diferentes ($A'_{\text{Na}^+}{}^0 = 2.5 \cdot A_{\text{Na}^+}{}^0 = 4.4 \cdot 10^{-6}$ mCi = 9700 cpm). A partir de la pendiente de estas rectas se puede determinar P_{Na^+} mediante la Ec. (3.4) y el coeficiente de difusión mediante la Ec. (2.33).

$$P_{Na^+} = \frac{V_0 (pte)}{2 S_m} \quad (3.4) \quad \text{y} \quad D_{Na^+} = \frac{P_{Na^+} \Delta x}{\Theta} \quad (2.33)$$

Como puede observarse en la Figura 3.7.b, no existen diferencias apreciables en los valores obtenidos en función de la actividad inicial, así como en los resultados de permeabilidad del catión Na^+ (variación del 5% entre las dos actividades diferentes).

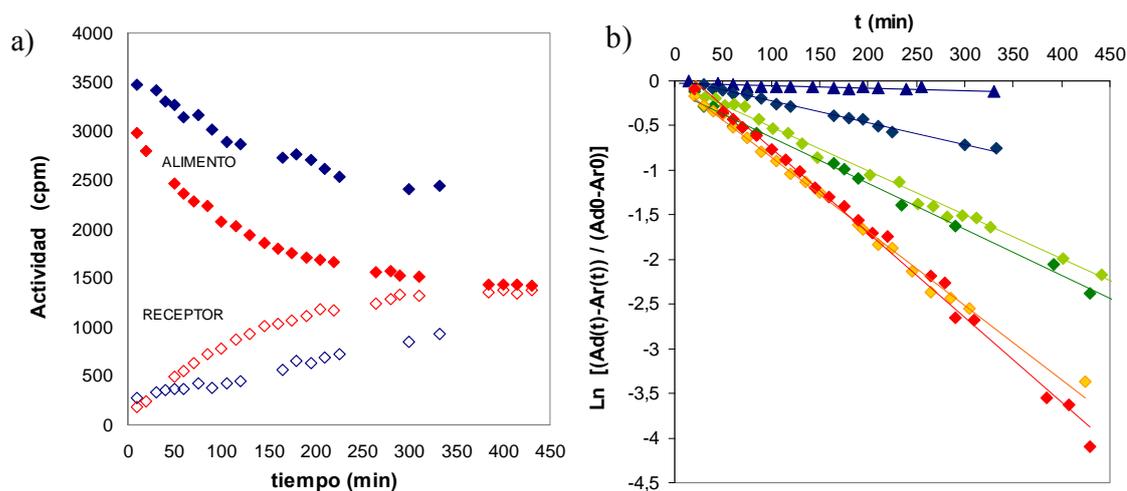


Figura 3.7. Difusión de Na^+ en las muestras Anopore[®] y Al-Sf para concentraciones de NaCl diferentes y actividad $A_{Na^+}^0$. (a) Evolución de las actividades en los compartimentos alimento y receptor con el tiempo, membrana Anopore[®] (◆ ◇ $10^{-8}M$ y ◆ ◇ $10^{-2}M$); (b) Comparación de la linealización de la evolución temporal de las actividades de Na^+ y efecto de la actividad inicial: Anopore[®] (◆ $10^{-4}M$, ◆ $10^{-4}M$ con $A'_{Na^+}{}^0$, ◆ $10^{-3}M$); Al-Sf (▲ $10^{-8}M$).

En la Tabla 3.5 se presentan los valores de P_{Na^+} obtenidos para ambas membranas a las distintas concentraciones de NaCl, donde se observa un cierto aumento en los valores de P_{Na^+} con el aumento de la concentración de NaCl, así como una reducción de un orden de magnitud en los valores de permeabilidad para la membrana Al-Sf, que puede ser debido a la diferente porosidad de las membranas.

Tabla 3.5. Permeabilidad del $^{22}Na^+$ en las membranas Anopore[®] y Al-Sf.

| Membrana | Anopore [®] | Al-Sf |
|---------------------|----------------------|----------------------|
| Concentraciones (M) | P_{Na^+} (m/s) | P_{Na^+} (m/s) |
| 10^{-8} | $1.3 \cdot 10^{-6}$ | $0.17 \cdot 10^{-6}$ |
| 10^{-4} | $2.6 \cdot 10^{-6}$ | $0.21 \cdot 10^{-6}$ |
| 10^{-3} | $4.6 \cdot 10^{-6}$ | $0.34 \cdot 10^{-6}$ |
| 10^{-2} | $5.0 \cdot 10^{-6}$ | $0.43 \cdot 10^{-6}$ |

En la Figura 3.8 se han representado los valores de D_{Na^+} para la membrana Al-Sf, tomando $\Theta = 15\%$ (porosidad superficial), y para la membrana Anopore[®], tomando en este caso los dos valores extremos de porosidad indicados por el fabricante (25% y 50%); por comparación, también se ha representado el coeficiente de difusión del Na⁺ en disolución (línea azul discontinua) [9].

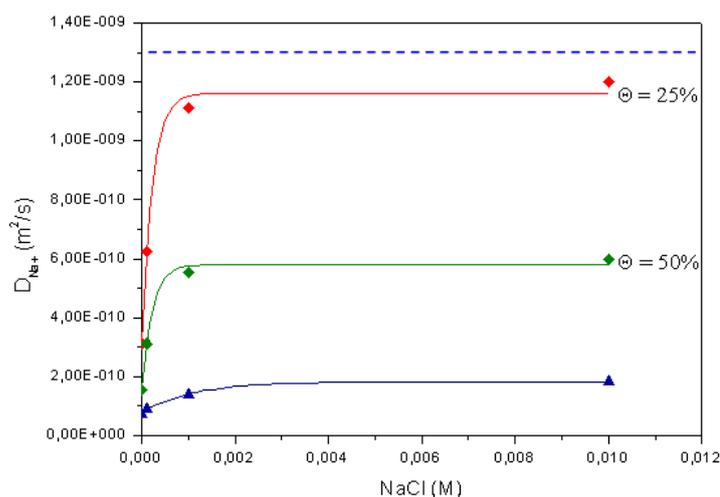


Figura 3.8. Efecto de la concentración inicial de NaCl en los valores de D_{Na^+} para las membranas Al-Sf ($\Theta = 15\%$ ▲) y Anopore[®] ($\Theta = 50\%$ ◆, y 25% ◆), (curvas sigmoideas en líneas continuas del mismo color). Valor del coeficiente de difusión en disolución, $D_{Na^+}^0$ (---).

Para las dos membranas, el coeficiente de difusión alcanza un valor casi constante para concentraciones de NaCl mayores de 10^{-3} M, lo que se atribuye al apantallamiento de la carga fija de las membranas por parte de las cargas del electrolito, a partir de ese valor de la concentración. Además, el valor obtenido para la membrana Al-Sf y 10^{-2} M NaCl ($\approx 2 \cdot 10^{-10}$ m²/s) no difiere significativamente del obtenido mediante el análisis de potencial de membrana ($3.3 \cdot 10^{-10}$ m²/s), mientras que el obtenido para la membrana Anopore[®] a 10^{-8} M NaCl y 50 % de porosidad ($2.2 \cdot 10^{-10}$ m²/s) es bastante similar al indicado en la literatura ($1.1 \cdot 10^{-10}$ m²/s, [12]) para ese valor de la concentración de NaCl. Sin embargo, los resultados obtenidos con esta membrana y porosidad del 50 % difieren significativamente del obtenido mediante potencial de membrana, siendo bastante más similares cuando se supone una porosidad del 25% (diferencia de $\approx 10\%$ entre ambas determinaciones).

Una vez comprobada la adecuación de los resultados obtenidos indirectamente mediante potencial de membrana, y establecido un valor para la porosidad de la

membrana Anopore[®], se consideró interesante realizar el mismo tipo de estudio con una especie neutra (agua tritiada), lo que elimina la contribución de efectos eléctricos. En este caso también se ha analizado el posible efecto de la actividad radiactiva inicial del agua tritiada, realizando las medidas con la membrana Anopore[®] para dos valores iniciales de actividad diferentes ($A_{w,1}^0 = 19 \cdot 10^{-6} \text{ mCi} = 42500 \text{ cpm}$ y $A_{w,2}^0 = 9.5 \cdot 10^{-6} \text{ mCi} = 21000 \text{ cpm} \approx A_{w,1}^0/2$, donde el subíndice w se refiere al agua). En la Figura 3.9.a. se indica la variación temporal de la actividad en ambas semicélulas y, como puede observarse, los valores son diferentes, pero tienden a igualarse para un mismo tiempo, lo que indica la similitud en la permeabilidad de la membrana (P_w), que se ha calculado de una forma similar a la P_{Na^+} , indicada anteriormente, y cuyos valores se indican en la Tabla 3.7.

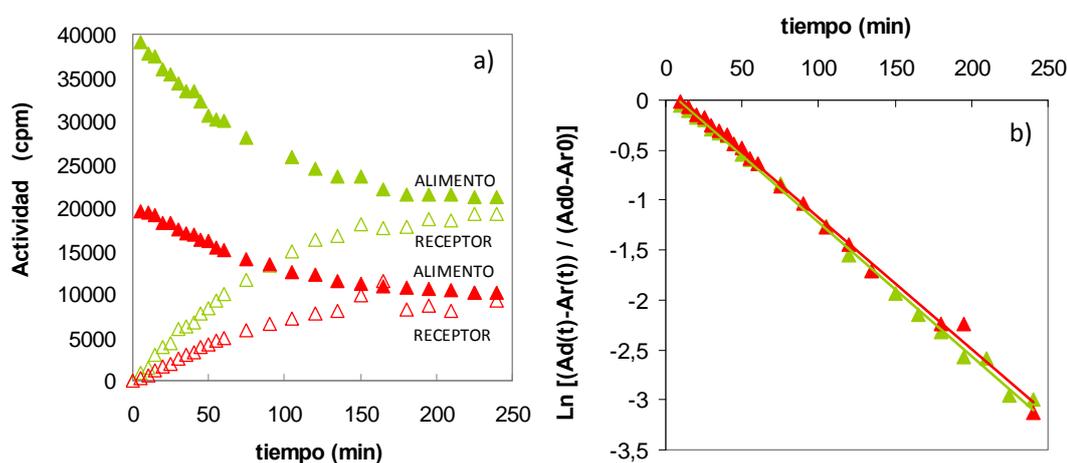


Figura 3.9. Difusión de disoluciones de agua tritiada de actividades iniciales diferentes a través de la membrana Anopore[®]: $A_{w,1}^0$ (\blacktriangle , \triangle) y $A_{w,2}^0$ (\blacktriangle , \triangle). (a) Evolución de las actividades en los compartimentos alimento y receptor con el tiempo; (b) Linealización de la evolución temporal de las actividades.

En la Figura 3.10.a y b, se comparan los valores obtenidos con las membranas Anopore[®] y Al-Sf para el mismo valor de actividad inicial ($A_{w,1}^0 = 42500 \text{ cpm}$), observándose ahora diferencias en la variación temporal de la actividad y en la pendiente de las rectas, respectivamente, dependiendo de la membrana considerada. Los valores de P_w y D_w en ambas membranas se indican en la Tabla 3.6 (porosidad membrana Anopore[®], $\Theta = 25\%$).

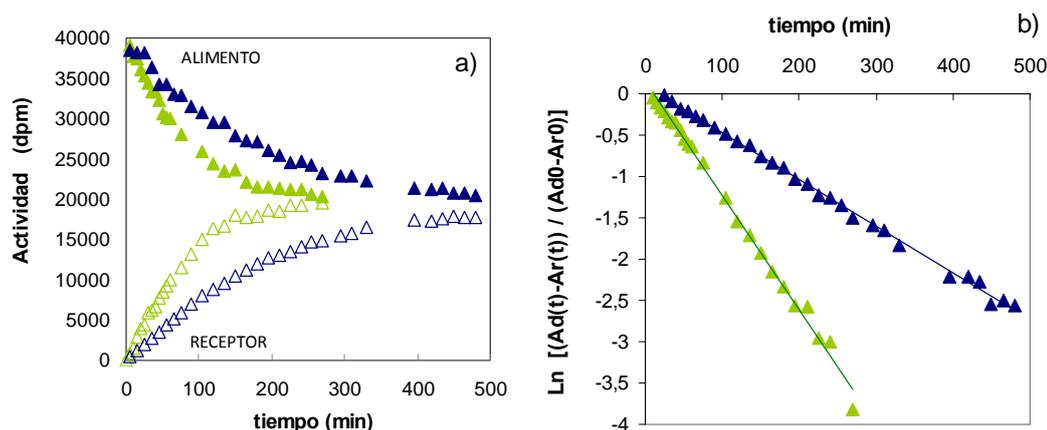


Figura 3.10. Comparación de la difusión de una disolución de agua tritiada de actividad $A_{w,1}^0$ para las muestras Anopore® (\blacktriangle , \triangle) y Al-Sf (\blacktriangle , \triangle): a) Evolución de las actividades en los compartimentos alimento y receptor con el tiempo; b) Linealización de la evolución de las actividades.

Tabla 3.6. Resultados de las experiencias de difusión con agua tritiada de actividad A_w^0 para las muestras Anopore® y Al-Sf.

| Membrana | P_w (m/s) | D_w (m^2/s) |
|----------|---------------------|---------------------|
| Anopore® | $8.0 \cdot 10^{-6}$ | $1.6 \cdot 10^{-9}$ |
| Al-Sf | $3.0 \cdot 10^{-6}$ | $1.3 \cdot 10^{-9}$ |

La mayor permeabilidad de la membrana Anopore® en comparación con la membrana Al-Sf, con similar radio de poro, corresponde a su mayor porosidad, no existiendo diferencias significativas en los valores de D_w . La comparación de estos valores con el del coeficiente de autodifusión del agua tritiada ($D_w^0 = 2.5 \cdot 10^{-9} m^2/s$ [15]) pone de manifiesto efectos de fricción en el transporte en los nanoporos de las membranas, siendo esta contribución para la membrana Al-Sf bastante menor que la obtenida para el catión, donde también participaban efectos eléctricos.

3.2. Efecto de la modificación superficial de membranas nanoporosas de alúmina en el transporte de iones.

La modificación de las superficies externa e interna (pared de los poros) de las membranas nanoporosas de alúmina estudiadas en el apartado anterior puede afectar al transporte difusivo de iones, tanto por la modificación química de la superficie como por la reducción del tamaño de poro/porosidad. Es este apartado se considerará el efecto en el transporte a través de membranas NPA con dos tipos de modificaciones:

i) el recubrimiento con sílice, mediante la técnica de depósito de capa atómica (Atomic Layer Deposition o ALD) [16].

ii) el recubrimiento de las superficies de la membrana con un compuesto orgánico específico por inmersión de la membrana en una disolución del mismo (“dip-coating”).

3.2.1. Modificación con partículas de SiO_2 por depósito de capa atómica.

En este apartado se caracteriza un conjunto de membranas NPAs, tres de ellas fabricadas de forma similar con parámetros geométricos semejantes a los de las estudiadas en el apartado 3.1, denominadas en adelante como Al-Sf’, Al-Ox’ y Al-Ph’, y otras tres, resultantes de recubrir réplicas de éstas con nanopartículas de SiO_2 , de 5 nm de espesor, mediante la técnica de depósito de capa atómica (ALD), denominadas Al-Sf’+ SiO_2 , Al-Ox’+ SiO_2 y Al-Ph’+ SiO_2 [16]. La técnica de ALD también incluye un tratamiento térmico (calentamiento a 150 °C) [17], y con el fin de estudiar su efecto de manera independiente, también se han caracterizado dos muestras resultantes de aplicar dicho tratamiento térmico a las membranas Al-Sf’ y Al-Ox’, a las que se denominará Al-Sf’^{Tt} y Al-Ox’^{Tt}. Además, para separar el efecto eléctrico de la modificación (asociado al material) del geométrico (reducción de poro), también se ha analizado el transporte en una membrana modificada por ADL con nanopartículas de alúmina (espesor de 5 nm) y a la que se ha denominado Al-Sf’+ Al_2O_3 . Estas modificaciones han sido realizadas por el Dr. V. Vega en el Laboratorio del Profesor Dr. K. Nielsch, del Institut für Angewandte Physik, de la Universidad de Hamburgo (Alemania). El espesor de estas membranas también se ajustó al valor de, aproximadamente, 60 μm .

La Figura 3.11 muestra las fotografías SEM de las superficies de las membranas Al-Sf’ (a) y Al-Sf’+ SiO_2 (b), donde se puede observar claramente la reducción del tamaño de poro debido al recubrimiento con partículas de SiO_2 . El análisis de las fotografías SEM permitió la obtención de los parámetros morfológicos: radio de poro, distancia entre poros y porosidad media que se indican en la Tabla 3.7, y que también fueron suministrados por el Laboratorio de Membranas del Servicio de Nanotecnología de la Universidad de Oviedo.

En la Tabla 3.7 también se indican los valores medios del ángulo de contacto obtenidos para las distintas muestras, encontrando un valor algo mayor para las membranas recubiertas de SiO_2 , de acuerdo con el carácter más hidrofóbico de este

material. La reducción de los parámetros geométricos de las membranas modificadas por ALD, y su carácter más hidrofóbico, ponen de manifiesto la presencia de SiO₂ en la superficie externa de las membranas modificadas.

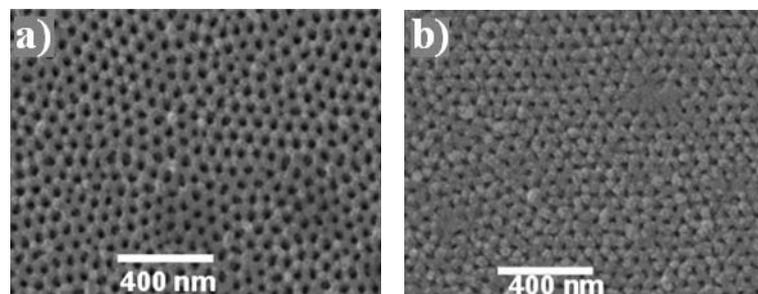


Figura 3.11. Micrografías SEM superficiales de las muestras (a) Al-Sf' y (b) Al-Sf'+SiO₂.

Tabla 3.7. Parámetros morfológicos de las membranas NPAs indicadas.

| Membrana | $\langle r_p \rangle^a$ (nm) | D _{int} (nm) | $\langle \Theta \rangle$ (%) | $\langle \alpha \rangle$ (°) |
|-------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| Al-Sf' | 11 ± 2 | 65 ± 2 | 10 | 62 ± 7 |
| Al-Ox' | 16 ± 3 | 105 ± 2 | 8 | 60 ± 6 |
| Al-Ph' | 82 ± 20 | 490 ± 2 | 10 | 55 ± 6 |
| Al-Sf'+SiO ₂ | 6 ± 2 | 65 ± 2 | 3 | 85 ± 6 |
| Al-Ox'+SiO ₂ | 11 ± 3 | 105 ± 2 | 4 | 76 ± 9 |
| Al-Ph'+SiO ₂ | 77 ± 20 | 490 ± 2 | 9 | 74 ± 11 |

^a Corresponden a la media de las dos caras.

El análisis del flujo difusivo de iones en las distintas membranas permitirá verificar la presencia de la capa de SiO₂ en el interior de los poros. En la Figura 3.12.a se comparan los valores de potencial de membrana obtenidos para las membranas Al-Sf' y Al-Sf'+SiO₂, mientras que los valores correspondientes a las membranas Al-Ox' y Al-Ox'+SiO₂ se indican en la Figura 3.12.b. Además, en la Figura 3.12.a también se han representado los valores obtenidos con la membrana Al-Sf'+Al₂O₃, y en la Figura 3.12.b los correspondientes a la membrana Al-Ox' Tt, esto es, sin nanopartículas pero con tratamiento térmico. En ambas figuras también se indican los valores del potencial de membrana correspondiente a una membrana intercambiadora de aniones ideal (línea discontinua de color negro) y de difusión en ausencia de membrana, $\Delta\Phi_{\text{dif}}^0$ (línea discontinua azul).

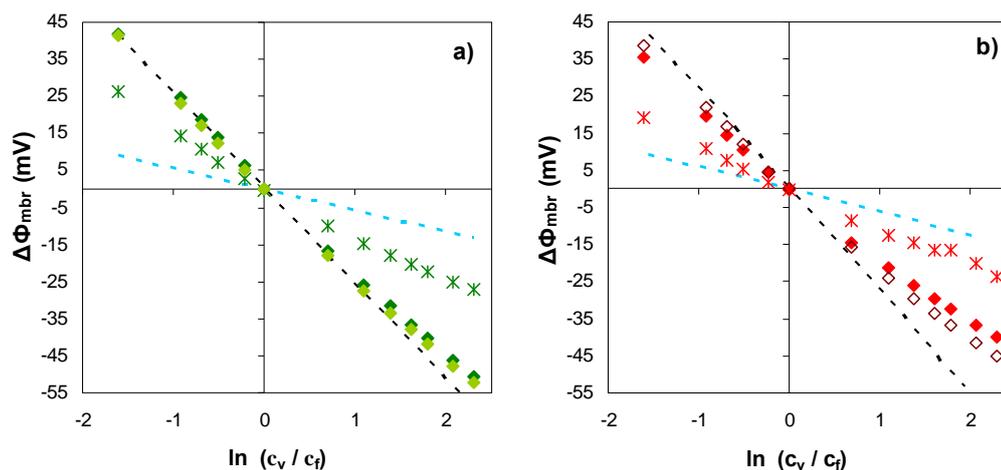


Figura 3.12 Potencial de membrana frente al logaritmo del cociente de concentraciones para las membranas (a) Al-Sf' (◆), Al-Sf'+SiO₂ (✱) y Al-Sf'+Al₂O₃ (◊); (b) Al-Ox' (◆), Al-Ox'Tt (◇) y Al-Ox'+SiO₂ (✱); $\Delta\Phi_{\text{mbr}}$ para una membrana intercambiadora de cationes ideal (---) y $\Delta\Phi_{\text{dif}}^0$ para disoluciones de NaCl (- -).

Como puede observarse, el recubrimiento con partículas de SiO₂ tanto de la membrana Al-Sf' como de la Al-Ox', reduce significativamente los valores de potencial de membrana. Esta disminución no se puede atribuir ni a la reducción del tamaño de poro (igualdad de valores entre las membranas Al-Sf' y Al-Sf'+Al₂O₃), ni al tratamiento térmico (similitud de valores entre las membranas Al-Ox' y Al-Ox'Tt), por lo que únicamente parece depender de la “naturaleza química” de la pared de los poros (Al₂O₃ o SiO₂).

En la Figura 3.13.a se hace una comparación de los valores de potencial de membrana obtenidos para las tres membranas modificadas con SiO₂, así como los valores para la membrana Al-Ph'. Como puede observarse, la diferencia entre los valores obtenidos con las membranas Al-Ph' y Al-Ph'+ SiO₂ son mucho menores que los encontrados para las otras dos membranas, con menor tamaño de poro, y más próximos a la línea que representa el potencial de difusión (menor contribución eléctrica).

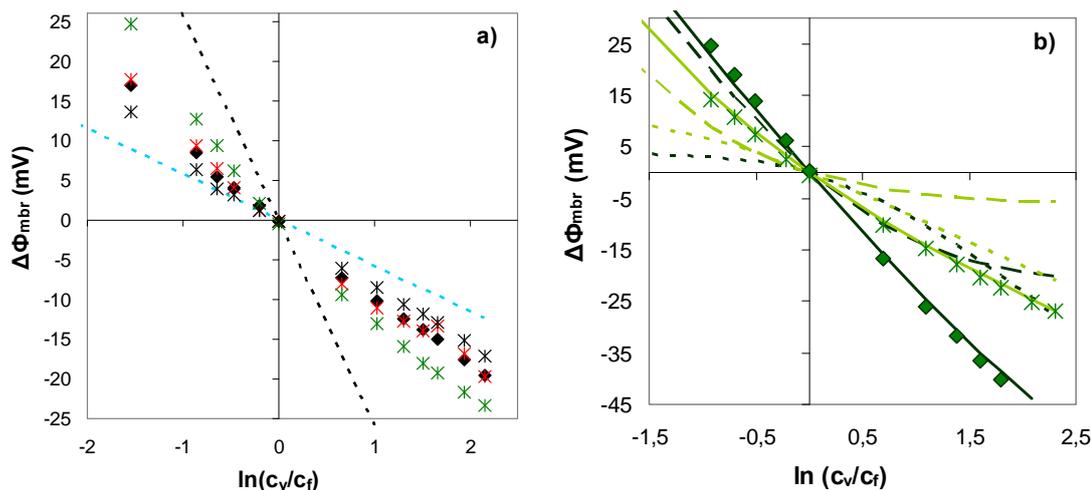


Figura 3.13. (a) Potencial de membrana frente al logaritmo del cociente de concentraciones. Valores experimentales: Al-Ph⁺ (◆), Al-Sf⁺+SiO₂ (✱), Al-Ox⁺+SiO₂ (✱), y Al-Ph⁺+SiO₂ (✱). (b) Contribuciones del potencial Donnan (líneas de trazos grandes) y difusivo (líneas punteadas) al potencial de membrana teórico (líneas continuas) determinados mediante la Ec. (2.28) para las muestras Al-Sf⁺ (verde oscuro) y Al-Sf⁺+SiO₂ (verde claro). Potencial de membrana intercambiadora de cationes ideal (— —) y potencial de difusión para disoluciones de NaCl (— —).

El ajuste de los datos del potencial de membrana para todas las muestras, con la Ec. (2.28) resultante de la inclusión del radio de poro y efectos de fricción (parámetros de ajuste X_f , U y r_p^*), ha permitido la determinación de los parámetros electroquímicos y difusivos de estas membranas, cuyos valores se indican en la Tabla 3.8.

$$\Delta\Phi_{mbr} = -\frac{RT}{z_+ wF} \left[\ln \left[\frac{c_1}{c_2} \cdot \frac{1 + \sqrt{1 + 4y_2^{*2}}}{1 + \sqrt{1 + 4y_1^{*2}}} \right] + wU^* \ln \left(\frac{\sqrt{1 + 4y_2^{*2}} - wU^*}{\sqrt{1 + 4y_1^{*2}} - wU^*} \right) \right] \quad (2.28)$$

Como ejemplo de la adecuación de estos resultados, en la Figura 3.13.b, se han representado también el resultado de los ajustes (líneas continuas) para las membranas Al-Sf⁺ y Al-Sf⁺+SiO₂, así como las respectivas contribuciones de los potenciales Donnan (líneas trazos grandes) y de difusión (líneas trazos pequeños). En ambos casos, así como en el resto de las membranas, también se observa la disminución del efecto Donnan con el aumento de la concentración, como ya se indicó en el apartado anterior.

Tabla 3.8. Concentración de carga fija efectiva, X_f , número de transporte catiónico, t_+ , coeficientes de difusión iónicos y salino, D_+ , D_- y D_s y radio de poro r_p^* resultantes del ajuste realizado con la Ec. (2.28) para las membranas NPAs indicadas.

| Membrana | X_f (M) | t_+ | D_+ (m ² /s) | D_- (m ² /s) | D_s (m ² /s) | r_p^* (nm) |
|-------------------------|----------------------|-------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------|
| Al-Sf' | $20.0 \cdot 10^{-3}$ | 0.17 | $2.2 \cdot 10^{-10}$ | $1.1 \cdot 10^{-9}$ | $3.7 \cdot 10^{-10}$ | 11 |
| Al-Ox' | $10.0 \cdot 10^{-3}$ | 0.22 | $3.5 \cdot 10^{-10}$ | $1.2 \cdot 10^{-9}$ | $5.5 \cdot 10^{-10}$ | 16 |
| Al-Ph' | $2.5 \cdot 10^{-3}$ | 0.34 | $7.7 \cdot 10^{-10}$ | $1.5 \cdot 10^{-9}$ | $10.2 \cdot 10^{-10}$ | > 80 |
| Al-Sf'+SiO ₂ | $5 \cdot 10^{-3}$ | 0.31 | $6.2 \cdot 10^{-10}$ | $1.3 \cdot 10^{-9}$ | $8.5 \cdot 10^{-10}$ | 8 |
| Al-Ox'+SiO ₂ | $3 \cdot 10^{-3}$ | 0.34 | $7.2 \cdot 10^{-10}$ | $1.4 \cdot 10^{-9}$ | $9.5 \cdot 10^{-10}$ | 10 |
| Al-Ph'+SiO ₂ | $1.5 \cdot 10^{-3}$ | 0.35 | $8.9 \cdot 10^{-10}$ | $1.7 \cdot 10^{-9}$ | $11.7 \cdot 10^{-10}$ | > 70 |

El recubrimiento con partículas de SiO₂ parece reducir el carácter electropositivo de las membranas, lo que está de acuerdo con el punto isoeléctrico de la SiO₂ (p.I. \approx 3) en relación al pH de trabajo [18] y, por tanto, una reducción del efecto barrera de las membranas al movimiento de cationes, dando lugar a un aumento del transporte de éstos, a pesar de la reducción del tamaño de poro, siendo los parámetros obtenidos mediante el ajuste muy similares a los geométricos (Tabla 3.7). Por otra parte, se observa que el coeficiente D apenas depende de los parámetros X_f y r_p . La disminución de X_f parece influir sobre los coeficientes de difusión catiónicos en mayor medida que la reducción del tamaño de poro, dejando patente la influencia de este parámetro sobre el transporte de carga. La validez de los resultados difusivos está avalada por el análisis de las medidas realizadas con radiotrazadores en el apartado anterior, así como por resultados de medidas de espectroscopía de impedancias [16].

Estas consideraciones quedan más claramente reflejadas en la Figura 3.14, donde se ha representado la dependencia del coeficiente de difusión salino con el radio de poro de las membranas. Como puede observarse, existe una correlación clara, y lógica, entre el aumento del radio de poro y del coeficiente de difusión salino, para la mayoría de las membranas de alúmina por un lado, y las modificadas con SiO₂ por otro, tendiendo hacia un mismo valor de D_s , para tamaños de poro mayores de 100 nm, bastante similar al de disolución. Sin embargo, tanto las membranas con aumento del radio de poro por tratamiento químico (Al-SfPW8m y Al-OxPW30m) como la comercial de alúmina (sin información exacta de la forma de fabricación), no se ajustan a la correlación correspondiente, lo que podría ser debido a diferencias químicas de las superficies

asociadas al tratamiento, o bien, a diferencias entre la morfología superficial y la interior del poro. La dependencia de la concentración de carga fija efectiva de las membranas con el radio de poro se muestra en la Figura 3.14.b, donde también se observan las diferencias indicadas anteriormente, así como la similitud del valor obtenido para las muestras de mayor radio de poro, independientemente de la naturaleza química de la superficie, tal como se indicó en el Capítulo I.

El efecto de la “carga fija efectiva” en el transporte difusivo de iones (cargas) queda claramente reflejado en las Figuras 3.14.c y 3.14.d, donde se muestra la dependencia del coeficiente de difusión catiónico y salino, respectivamente, con X_f . La correlación entre los valores representados en ambas figuras para las distintas membranas estudiadas, parece indicar de forma clara el carácter predominante de X_f en el transporte difusivo de carga a través de las membranas.

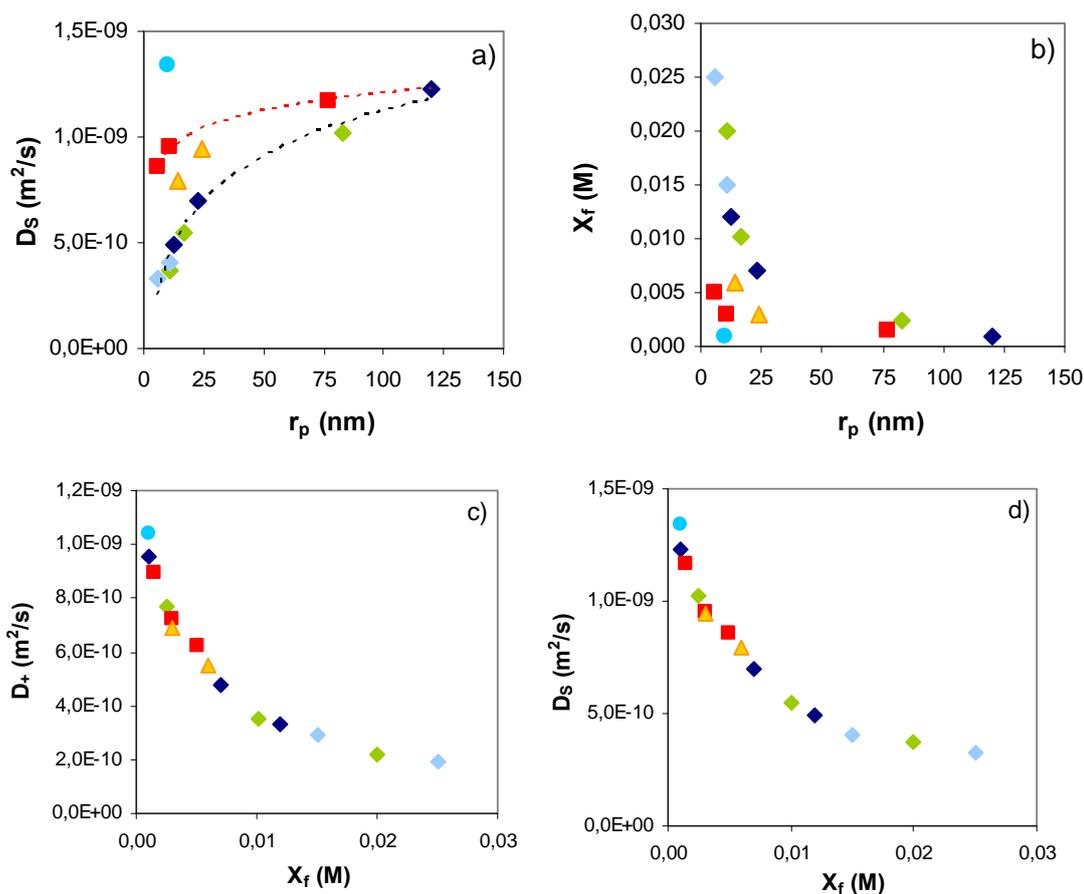


Figura 3.14. Influencia del radio de poro en: (a) D_s y (b) X_f . Influencia de X_f en (c) D_+ y (d) D_s . Valores correspondientes a las membranas: Al-Sf, Al-Ox, Al-Ph (◆); Al-Sf', Al-Ox', Al-Ph' (◆); Al-Sf'+Al₂O₃ y Al-Ox'+Al₂O₃ (◆); Al-SfPW8m y Al-OxPW30m (▲); Al-Sf'+SiO₂, Al-Ox'+SiO₂ y Al-Ph'+SiO₂ (■); Anopore® (●).

3.2.2. Modificación con el compuesto orgánico Teo 1.

Tal como se indicó anteriormente, también se ha ensayado otro posible método de recubrimiento superficial, de interés en el caso de compuestos orgánicos o bioquímicos, que consiste en la inmersión de la membrana en una disolución de una sustancia modificante (“dip-coating”). En concreto, se ha utilizado la membrana comercial Anopore® y un derivado de la teofilina, en concreto Teo 1, con fórmula molecular $C_{32}H_{48}N_4O_7$ y aproximadamente 4 nm de longitud, cuya estructura se muestra en la Figura 3.15. Tanto la síntesis del compuesto Teo 1 [19] como la modificación de la membrana ha sido realizado por el Grupo del Dr. J.M López Romero del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Málaga.

Las teofilinas, son derivados de la xantina que se encuentra de forma natural mayoritariamente en el té y en el café y han sido muy estudiados debido a su capacidad de interacción con las proteínas constituyentes de los receptores de adenosina así como por sus propiedades farmacológicas [20].

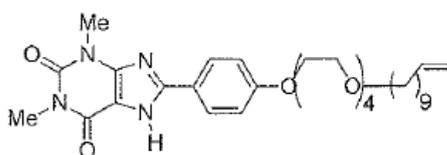


Figura 3.15. Estructura molecular de la molécula de Teo 1 [19].

Para la caracterización química superficial de las membranas se analizaron los espectros obtenidos mediante XPS por los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Málaga, que permiten la determinación de los elementos presentes en la superficie de las membranas y los porcentajes de concentración atómica (C.A.). Los resultados se presentan en la Tabla 3.9, donde puede observarse la presencia de los elementos característicos de la membrana Anopore®, aluminio y oxígeno, en una relación $O/Al = 1.8$, que es mayor que la correspondiente a la alúmina ($O/Al = 1.5$). El mayor porcentaje de oxígeno detectado, así como de otros elementos (carbono, nitrógeno y fósforo), se pueden asociar a otros compuestos utilizados en la fabricación de la membrana o procedentes de contaminación. La superficie de la membrana Anopore/Teo 1 indica un mayor contenido en nitrógeno, elemento identificativo de la Teo 1, lo que confirma la presencia del compuesto en la superficie de la membrana

Anopore, y justifica también el aumento del contenido de carbono, así como la disminución de aluminio y oxígeno, aunque la detección de un porcentaje significativo de aluminio en la membrana Anopore/Teo **1** indica sólo una cobertura parcial del soporte.

Tabla 3.9. Porcentajes de concentraciones atómicas de los elementos encontrados en la superficie de las membranas indicadas.

| membranas | C 1s (%) | O 1s (%) | Al 2p (%) | N 1s (%) | P 2p (%) |
|----------------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|
| Anopore | 16.6 ± 0.4 | 51.2 ± 0.8 | 27.8 ± 0.1 | 0.5 ± 0.1 | 3.1 ± 0.1 |
| Anopore/Teo 1 | 39.5 ± 0.9 | 36.3 ± 0.9 | 19.0 ± 0.3 | 3.5 ± 0.2 | ---- |

También se han realizado medidas de ángulo de contacto, obteniendo para la membrana Anopore[®] un valor medio de $(59 \pm 6)^\circ$ frente a los $(80 \pm 7)^\circ$ para la muestra recubierta con Teo **1**, que es muy similar al indicado por Dove et al. [21] para la teofilina $(77 \pm 3)^\circ$. Estos resultados también permiten establecer un posible esquema del enlace del compuesto Teo **1** sobre la membrana Anopore[®], que se realizaría principalmente a través de la cadena alquílica, con orientación predominante de la teofilina hacia el exterior, como se indica en la Figura 3.16, con una separación superior a 4 nm entre dos puntos de unión consecutivos. La relación tamaño de poro/molécula activa, junto con su orientación, podría producir una reducción cuantificable del tamaño de poro en la muestra modificada.

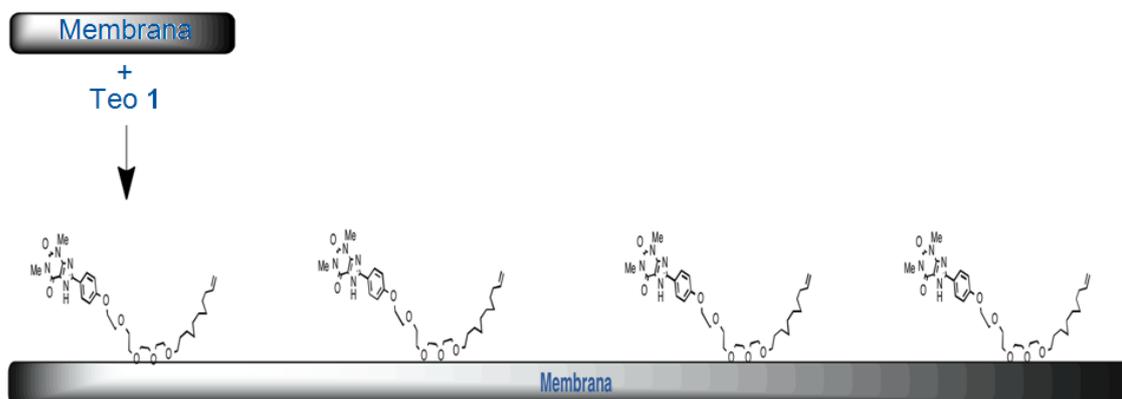


Figura 3.16. Esquema de la membrana Anopore[®] recubierta con Teo **1**.

Las medidas de potencial de membrana también pueden servir, en este caso, para confirmar la presencia de Teo **1** en las paredes de los poros o superficie interna de la membrana, al comparar los resultados obtenidos con la membrana modificada y sin modificación. En la Figura 3.17 se representan los valores de $\Delta\Phi_{\text{mbr}}$ experimentales y los teóricos resultantes del ajuste realizado con la Ec. (2.28) ($c_2 = 10^{-2}$ M de NaCl) para las membranas Anopore[®] y Anopore/Teo **1**, donde pueden observarse diferencias entre ambos comportamientos, con un mayor carácter electropositivo en el caso de la membrana Anopore/Teo **1** en todo el intervalo de concentraciones analizado.

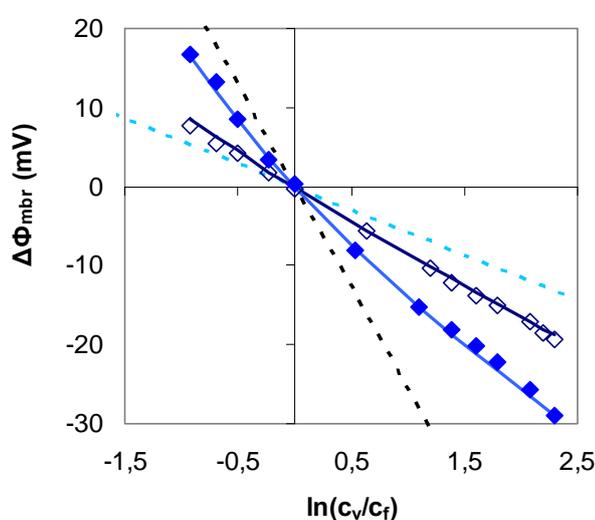


Figura 3.17. Potencial de membrana frente al cociente de concentraciones de las disoluciones. Valores experimentales: muestra Anopore[®] (\diamond) y Anopore/Teo **1** (\blacklozenge); Valores teóricos Ec. (2.28): membrana Anopore[®] (—) y Anopore/Teo **1** (—); $\Delta\Phi_{\text{mbr}}$ para una membrana intercambiadora de cationes ideal (—) y $\Delta\Phi_{\text{dif}}$ para disoluciones de NaCl (—).

En la Tabla 3.10 se presentan los resultados obtenidos a partir del ajuste de los valores de potencial de membrana, que están de acuerdo con lo observado a partir en Figura 3.21. En concreto, la presencia de Teo **1** sobre las paredes de los poros de la membrana Anopore[®] aumenta de su carácter electropositivo con reducción en los valores de t_+ y D_+ , así como del radio de poro. Este último resultado está de acuerdo con la disminución del valor de la permeabilidad difusiva en un 30% obtenido a partir de medidas de difusión salina [22] por otros miembros del grupo de investigación.

Tabla 3.10. Parámetros eléctricos, difusivos y morfológicos resultantes del ajuste realizado con la Ec. (2.28) para c_2 de 10^{-2} M de NaCl y las membranas NPAs indicadas.

| Membrana | X_f (M) | t_+ | D_+ (m ² /s) | D_- (m ² /s) | D_s (m ² /s) | r_p^* (nm) |
|----------------------|---------------------|-------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------|
| Anopore [®] | $1.0 \cdot 10^{-3}$ | 0.35 | $10.4 \cdot 10^{-10}$ | $1.9 \cdot 10^{-9}$ | $1.34 \cdot 10^{-9}$ | 10 |
| Anopore/Teo 1 | $6.0 \cdot 10^{-3}$ | 0.30 | $8.2 \cdot 10^{-10}$ | $1.9 \cdot 10^{-9}$ | $1.14 \cdot 10^{-9}$ | 7 |

Como ya se ha indicado, una de las principales razones para la elección del compuesto Teo **1** radica en su fuerte interacción con los receptores de adenosina. Para monitorizar esta interacción se ha utilizado un derivado con propiedades fluorescentes de la proteína estreptavidina (SV-Atto-565). Este hecho queda claramente reflejado en la Figura 3.18, donde se muestran micrografías de campo brillante de: (a) la membrana Anopore/Teo **1**, (b) la membrana Anopore[®] tratado con SV-Atto-565 (sin Teo **1**) y (c) tras inmersión de la membrana Anopore/Teo **1** durante 30 minutos en una disolución de SV-Atto-565, donde se observa de forma clara la interacción entre ambos compuestos.

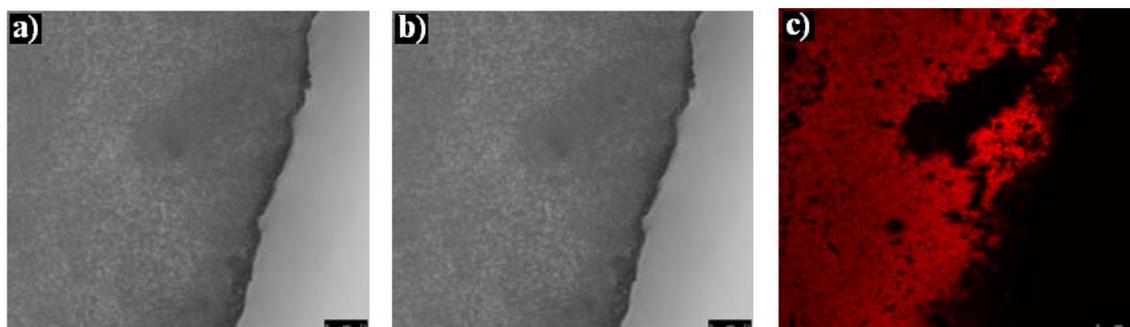


Figura 3.18. Micrografías de campo brillante de las membranas: (a) Anopore/Teo **1**, (b) Anopore[®] con SV-Atto-565, (c) Anopore/Teo **1**/ SV-Atto-565.

Por tanto, la modificación de la superficie de la membrana de alúmina por simple inmersión en la disolución del compuesto Teo **1** ha permitido obtener una membrana biofuncionalizada y estable al flujo, con posible utilización en sistemas de reconocimiento molecular.

3.3. Membranas compuestas de Alúmina y Óxido de Circonio para procesos de filtración.

La última de las membranas cerámicas estudiada en este capítulo es una membrana compuesta, formada por una capa de partículas de Al_2O_3 recubierta con otra capa de partículas de ZrO_2 de menor tamaño, soportada sobre un entramado flexible de acero inoxidable. En la Figura 3.20 se muestra un esquema de esta membrana, fabricada por Degusa, Creavis Technology and Innovations (Alemania), para procesos de filtración, a la que se denominará Z25S [3]. Las características morfológicas de la membrana, suministradas por la casa comercial son, tamaño de poro de 25 nm y porosidad de la capa selectiva del 25% [3]. Como ya se ha indicado anteriormente, la característica particular de esta membrana inorgánica es su flexibilidad y manejabilidad, suministrada por el tipo de estructura.

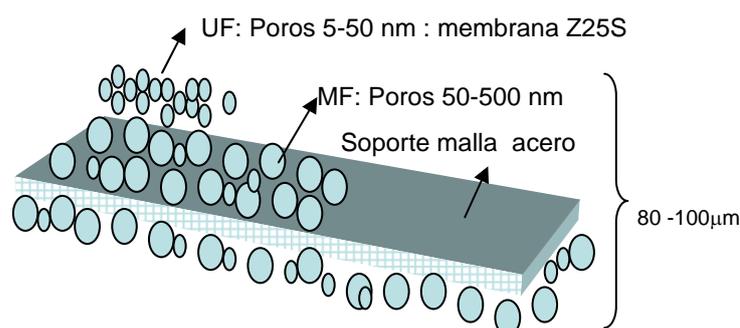


Figura 3.19. Esquema de la estructura de las membranas CREAMFILTER (simétrica respecto de la malla de acero).

La utilización de la membrana Z25S en procesos de filtración, hace que la caracterización de la colmatación o “ensuciamiento” (fouling) de esta membrana sea uno de los aspectos fundamentales en relación a su operatividad. Por ello, se ha caracterizado una muestra de membrana colmatada por la filtración de una disolución de 5 gr/l de seroalbúmina bovina o BSA (peso molecular 67000 gr/mol), a la que se denominará Z25S/BSA.

En la Figura 3.20, se muestra un esquema de tres citaciones comunes asociadas con la colmatación de membranas: (A) formación de una capa o torta superficial, (B) reducción del tamaño de poro y (C) combinación de ambos. En todos los casos, el principal efecto del depósito/absorción de partículas en la superficie (externa e interna de la membrana) es una reducción del flujo de volumen debido a la disminución de la

presión efectiva o del caudal y, por tanto, del rendimiento del proceso de filtración. La estimación del mecanismo principal causante del ensuciamiento de la membrana permite establecer los protocolos de limpieza más apropiados, y su caracterización se suele hacer mediante el análisis de las curvas de flujo de volumen/diferencia de presión (de difícil interpretación en muchos casos) y del potencial electrocinético o potencial zeta. En esta Memoria se han utilizado tanto este último tipo de medidas como las de potencial de membrana para establecer la presencia del BSA sobre la superficie de los poros, analizando la superficie de la membrana mediante XPS para determinar su mayor o menor recubrimiento por la proteína BSA.

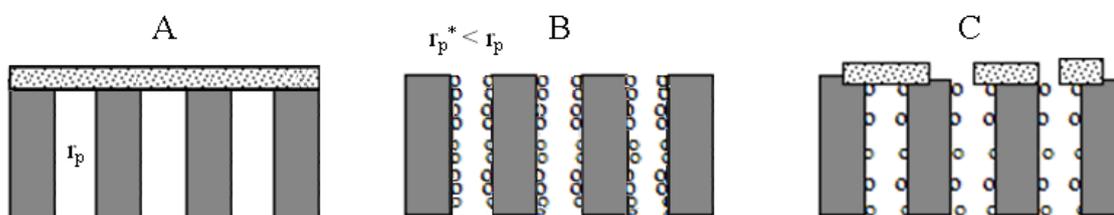


Figura 3.20. Esquema de diferentes mecanismos de ensuciamiento de una membrana.

En la Tabla 3.11 se indican los valores de las concentraciones atómicas de los distintos elementos encontrados en la superficie de las membranas Z25S y Z25S/BSA, obtenidos a partir de los espectros de XPS.

Tabla 3.11. Porcentajes de concentraciones atómicas de los elementos encontrados en la superficie de las membranas indicadas.

| membranas | C 1s (%) | O 1s (%) | Al 2p (%) | Zr 3d _{5/2} (%) | N 1s (%) |
|-----------------|----------|----------|-----------|--------------------------|----------|
| Z25S | 21.9 | 50.8 | 0.8 | 24.8 | 1.7 |
| Z25S/BSA | 51.7 | 30.9 | 0.4 | 8.0 | 9.0 |

Los valores para la membrana Z25S de la relación entre el oxígeno y el circonio, $O/Zr \approx 2$, es la correspondiente a su composición nominal, detectándose una escasa cantidad de aluminio proveniente de la capa inferior. Además, también se ha detectado un porcentaje considerable de carbono, que probablemente pertenezca a algún compuesto orgánico utilizado como aglutinante (binder) de las partículas de ZrO_2 y posible contaminación ambiental, así como una pequeña cantidad de nitrógeno que

también puede asociarse a contaminación o a la fabricación de la membrana. En el caso de la membrana colmatada, se observa el aumento de los porcentajes de carbono y nitrógeno, elementos que identifican la presencia de la proteína, junto con la disminución del contenido de circonio y aluminio característicos de la membrana Z25S, y del oxígeno. La presencia de la proteína sobre la superficie de la membrana Z25S se observa de forma clara al comparar los espectros C1s obtenidos para las membranas Z25S (línea azul) y Z25S/BSA (línea roja), que se muestran en la Figura 3.21.a con el espectro de la proteína BSA (Figura 3.21.b) tomada de la literatura [23]. La comparación de ambas figuras permite asociar el hombro a mayores energías de enlace (288.2 eV) en la membrana Z25S/BSA con la presencia de la proteína, debido a los grupos carboxilato de las amidas y amidas constituyentes de la proteína [24].

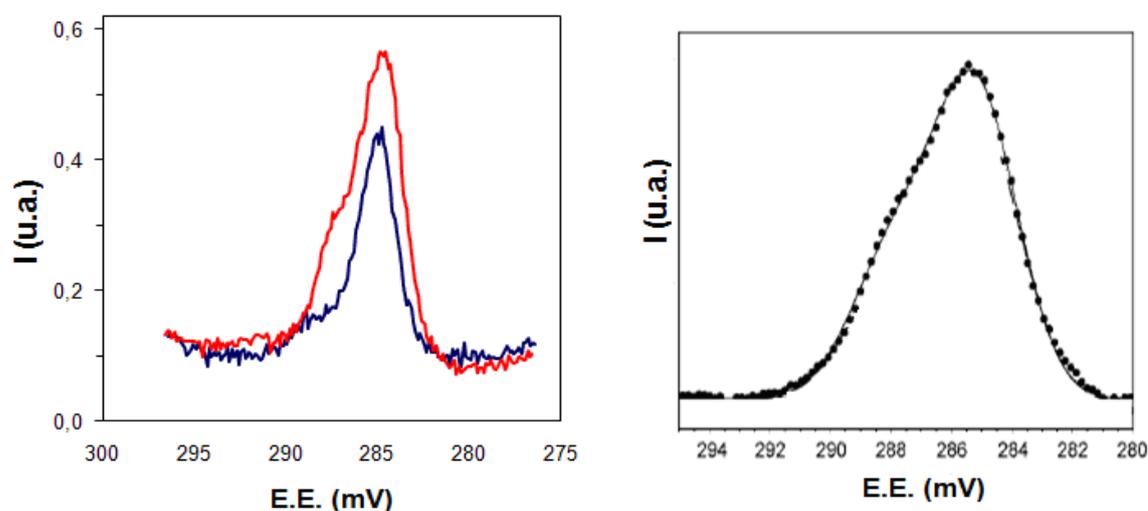


Figura 3.21. Espectros C1s obtenidos mediante XPS para: (a) las membranas Z25S (línea azul) y Z25S/BSA (línea roja); (b) la proteína BSA [23].

También se han realizado medidas de ángulo de contacto con ambas membranas, resultando un valor medio de $(81 \pm 3)^\circ$ para la Z25S, y $(61 \pm 3)^\circ$ para la membrana Z25S/BSA, reducción que está justificada por el carácter más hidrofílico de la proteína BSA [25].

Tal como se indicó previamente, la presencia de la proteína en los poros de la membrana Z25S/BSA se ha analizado mediante medidas de potencial de flujo y la determinación del potencial zeta ($\zeta = \frac{\eta\lambda}{\varepsilon} \phi$, Ec. (2.38)). La variación del potencial zeta con la concentración de NaCl está representada en la Figura 3.22. Como puede

observarse, la membrana original Z25S tiene carácter electropositivo, que se ve reducido en la membrana Z25S/BSA debido a la presencia de BSA, con carácter electronegativo al $\text{pH} \approx 5.8$ de las disoluciones de trabajo (punto isoelectrico BSA ≈ 4.0 [26]).

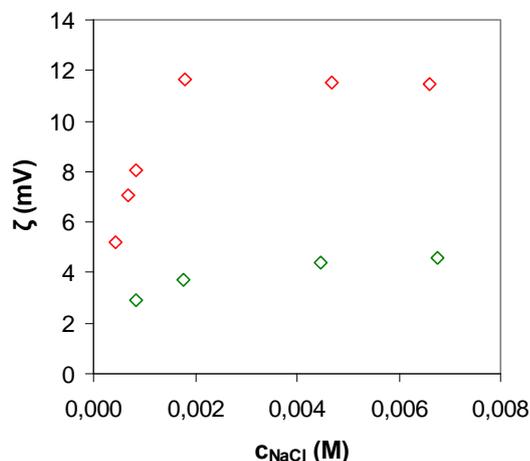


Figura 3.22. Variación de los valores de potencial zeta a través de los poros de las membranas Z25S (◇) y Z25S/BSA (◇) con la concentración de NaCl.

Sin embargo, como se ha visto en los apartados anteriores, no sólo el potencial de flujo sino el estudio difusivo mediante potencial de membrana, también se podría utilizar para establecer modificaciones en la superficie de los poros, que en este caso correspondería a la presencia de BSA. En la Figura 3.23 se muestra la variación del potencial de membrana con la concentración de las disoluciones, donde los puntos indican los valores experimentales, y las líneas continuas, los teóricos (Ec. (2.21)), existiendo ligeras diferencias entre los valores de ambas membranas en la rama difusiva. Este hecho queda más claramente reflejado en la Tabla 3.12, donde se indican los valores resultantes del ajuste.

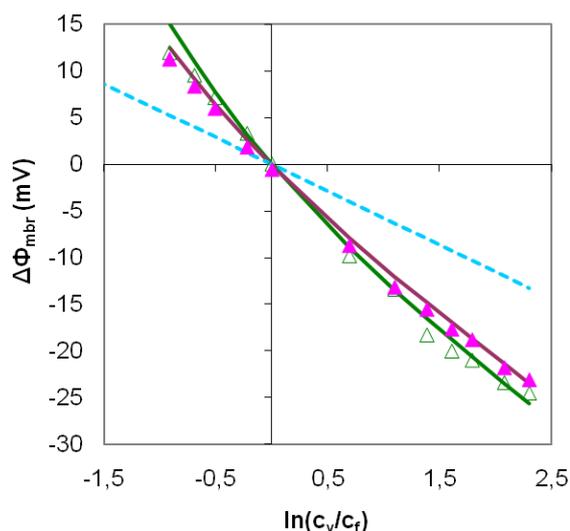


Figura 3.23. Potencial de membrana frente al cociente de concentraciones de las disoluciones: Valores experimentales para las membranas Z25S (\triangle) y Z25S/BSA (\blacktriangle); Valores teóricos (Ec. (2.21)) para las membrana Z25S (—) y Z25S/BSA (—); $\Delta\Phi_{\text{dif}}$ para disoluciones de NaCl (---).

Tabla 3.12. Parámetros resultantes de los ajustes realizados con la Ec. (2.21) para las membranas indicadas.

| Membrana | X_f (M) | t_+ | D_+ (m^2/s) | D_- (m^2/s) | D_S (m^2/s) |
|----------|-------------------|-------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Z25S/BSA | $4 \cdot 10^{-3}$ | 0.31 | $6.1 \cdot 10^{-10}$ | $1.4 \cdot 10^{-9}$ | $8.4 \cdot 10^{-10}$ |
| Z25S/BSA | $3 \cdot 10^{-3}$ | 0.33 | $6.9 \cdot 10^{-10}$ | $1.4 \cdot 10^{-9}$ | $9.2 \cdot 10^{-10}$ |

La ligera reducción del carácter electropositivo de la membrana Z25S/BSA concuerda con los resultados de potencial zeta, aunque en este caso la diferencia en los valores de los distintos parámetros es claramente menor. El análisis de los resultados obtenidos por las tres técnicas utilizadas indica un mecanismo de ensuciamiento mixto, con presencia de BSA tanto en la superficie como en los poros de la membrana.

Finalmente, también hay que señalar que la correlación entre los resultados de potencial de flujo y de potencial de membrana es un resultado de interés, ya que parecen suministrar el mismo tipo de información y, en este último caso sin necesidad de realizar medidas bajo presión, que pueden estar a veces limitadas por la propia estructura de la membrana.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J.M. Montero-Moreno, M. Sarret, C. Müller, *Microporous Mesoporous Mater.*, 136 (2010) 68–74.
- [2] D. Losic, M.A. Cole, B. Dollmann, K. Valisev, H. Griesser, *J. Nanotechnology*, 19 (2008) 245704.
- [3] S. Augustin, V. Hennige, G. Hörpel, Ch. Hying, *Desalination*, 146 (2002) 23-28.
- [4] J. Martín, C.V. Manzano, M. Martín-González, *Microporous Mesoporous Mater.*, 151 (2012) 311-316.
- [5] H. Masuda, K. Fukuda, *Science*, 268 (1995) 1466–1468.
- [6] V.M. Prida, K.R. Pirota, D. Navas, A. Asenjo, M. Hernández-Vélez, M. Vázquez, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 7 (2007) 272–285.
- [7] V. Romero, V. Vega, J. García, V.M. Prida, B. Hernando, J. Benavente, *J. Colloid Interface Sci.*, 376 (2012) 40–46.
- [8] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R.B. Wherpohn, U. Gösele, *Nano Lett.*, 2 (2002) 677–680.
- [9] R.A. Robinson, R.H. Stokes, “*Electrolyte Solutions*”, (1959).
- [10] R. Kennard, W.J. de Sisto, M.D. Mason, *Appl. Phys. Lett.*, 97 (2010) 213701–213703.
- [11] Wei Chen, Jin-Hua Yuan, Xing-Hua Xia, *Anal. Chem.*, 77 (2005) 8102-8108.
- [12] E.A. Bluhm, E. Bauer, R.M. Chamberlin, K.D. Abney, J.S. Young, G.D. Jarvinen, *Langmuir*, 15 (1999) 8668–8672.
- [13] R.A. Robinson, R.H. Stokes, *Electrolytes solutions*, In: Butterworths, London, 1965.
- [14] V. Romero, M.I. Vázquez, S. Cañete, V. Vega, J. García, V.M. Prida, B. Hernando, J. Benavente, *J. Phys. Chem. B*, 117 (2013) 25513-25518.
- [15] R. Kumar, A.K. Pandey, M.K. Sharma, L. V. Panicker, S. Sodaye, G. Suresh, S. V. Ramagiri, J. R. Bellare, A. Goswami. *J. Phys. Chem. B*, 115 (2011) 5856–5867.
- [16] V. Romero, V. Vega, J. García, R. Zierold, K. Nielsch, V. M. Prida, B. Hernando, J. Benavente. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (2013) 3556–3564.
- [17] J. Bachmann, R. Zierold, Y. T. Chong, R. Hauert, C. Sturm, R. Schmidt-Grund, B. Rheinländer, M. Grundmann, U. Gösele, K. Nielsch. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 6177 – 6179.
- [18] V. Szczepanski, I. Vlassiuk, S. Smirnov, *J. Membr. Sci.*, 281 (2006) 587–591.
- [19] J. Hierrezuelo, J.M. Lopez-Romero, R. Rico, J. Brea, M. I. Loza, C. Z. Cai, M. Algarra, *Biorg. Med. Chem.*, 18 (2010) 2081.
- [20] S. Nafisi, F. Manouchehri, H.A. Tajmir-Riahi, M.J. Varavipour., *J. Mol. Struct.*, 875 (2008) 392–399.
- [21] J.W. Dove, G. Buckton, C. Doherty, *Int. J. Pharm.*, 138 (1996) 199 206.

-
- [22] M.I. Vázquez, V. Romero, J. Hierrezuelo, J. M. López-Romero, J. Benavente. Engineering with Membranes 2013, Saint Pierre D'Oleron (Francia).
- [23] G. Iucci, G. Polzonetti, G. Infante and L. Rossi. Surf. Interface Anal., 36 (2004) 724–728.
- [24] I. Frateura, J. Lecoeur, S. Zanna, C.-O.A. Olsson, D. Landolt, P. Marcus, Electrochim. Acta, 52 (2007) 7660–7669.
- [25] T. Bialopiotrowicz, B. Janczuk, J. Surfactants Deterg., Vol. 4, No. 3 (July 2001).
- [26] W.D. Geoghegan, G.A. Ackerman, J. Histochem. Cytochem., 25(11) (1997) 1187-1200.

CAPÍTULO IV. CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Este capítulo está dedicado al estudio del transporte y caracterización electrocinética de membranas poliméricas, de diversos materiales y estructuras y, por tanto, aplicaciones. Las membranas se agrupan de acuerdo a la estructura que presentan, diferenciándose así entre membranas densas, nanoporosas, microporosas y de ósmosis inversa.

Se incluye también el estudio en el comportamiento eléctrico de esas membranas, del efecto de distintas modificaciones. Entre otras, se considera la modificación con sustancias lipídicas, tanto embebidas como depositadas sobre su superficie, y por su posible interés en aplicaciones biotecnológicas. También se analiza el posible efecto de la modificación en planta de una membrana de ósmosis inversa y de una muestra de ésta misma membrana sometida a tratamientos químicos, con el fin de estudiar su resistencia a protocolos de limpieza.

Este capítulo también presenta un apartado donde se expone la fabricación de una membrana, mediante la técnica de electrospinning, y su modificación por impregnación con partículas cerámicas, así como su caracterización eléctrica.

4.1. Membranas nanoporosas.

En este apartado se estudia el transporte difusivo de iones a través de distintas membranas comerciales de celulosa regenerada y estructura nanoporosa para aplicación en procesos de diálisis (separación de macromoléculas).

La denominación y características geométricas de las membranas son:

- Membrana Spectra/Por[®]7, de la casa comercial Spectrum Laboratories (USA), simétrica, con tamaño de corte (“cut off”) de 2 kDa y espesor mojado de $(56 \pm 2) \mu\text{m}$ [1].

- Membrana RC-MD, de la casa Medicell Internacional (Inglaterra), simétrica, con tamaño de corte de 12 kDa, y espesor mojado de $(118 \pm 4) \mu\text{m}$.

- Membrana RC70PP, de la casa comercial Alfa Laval Naskov A/S (Dinamarca). Esta membrana consta de una capa de acetato de celulosa regenerada con tamaño de corte de 10 kDa, soportada sobre polipropileno, con un espesor total de $(220 \pm 8) \mu\text{m}$,

estimándose un espesor para la capa celulósica de aproximadamente 150 μm [2]. Debido al soporte de polipropileno, esta membrana resiste un rango medio de presión, por lo que también se utiliza en procesos de ultrafiltración.

A diferencia de las membranas cerámicas nanoporosas estudiadas en el capítulo anterior, el tamaño de poro (nanoporos) se indica, normalmente, en función del tamaño de corte de solutos neutros y, aunque no es fácil establecer una correlación directa entre estos dos parámetros se pueden establecer para los radios de poro los intervalos de valores que se indican en la Tabla 4.1 [3].

Tabla 4.1. Radios de poro estimados para las membranas celulósicas indicadas.

| Membrana | r_p (nm) |
|----------------------------|------------|
| Spectra/Por [®] 7 | 1 - 2 |
| RC-MD | 3 - 5 |
| RC70PP | 3 - 5 |

La caracterización química de la superficie de las membranas también se ha realizado a partir del análisis de los espectros de XPS. En la Tabla 4.2 se presentan los porcentajes de las concentraciones atómicas (C.A.) de los elementos encontrados, que corresponden a los valores medios obtenidos para las dos caras de las membranas simétricas, y para cada una de las caras en el caso de la membrana soportada RC70PP. Como puede observarse, además de los elementos característicos de la celulosa (C y O), también se han encontrado pequeñas cantidades de otros elementos como N y Si, que pueden atribuirse a contaminación (ambiental o fabricación), aunque en algunos casos se incorporación de silicio durante la fabricación de las membranas pretenda aumentar su plasticidad o selectividad [4-6]. En el caso de la membrana RC70PP, la detección de ambos elementos, aunque en porcentajes muy bajos, en la lámina de propileno parece reforzar su carácter de contaminación.

Tabla 4.2. Porcentajes de C.A. de los elementos encontrados en la superficie de las membranas celulósicas indicadas.

| Membrana | <C 1s> (%) | <O 1s> (%) | <N 1s> (%) | <Si 2p> (%) |
|---------------------------------|----------------|----------------|---------------|---------------|
| Spectra/Por[®]7 | 62.2 \pm 1.2 | 36.0 \pm 0.7 | 0.5 \pm 0.2 | 1.1 \pm 0.4 |
| RC-MD | 72.8 \pm 1.6 | 23.0 \pm 0.9 | 0.4 \pm 0.2 | 3.8 \pm 0.5 |
| (RC) RC70PP | 78.4 | 20.3 | 0.7 | 0.5 |
| (PP) RC70PP | 96.5 | 2.5 | 0.5 | 0.2 |

Al igual que en el capítulo anterior, el estudio del transporte difusivo a través de las membranas celulósicas nanoporosas también se ha realizado mediante el análisis de los valores del potencial de membrana. En la Figura 4.1 se representan los valores de $\Delta\Phi_{\text{mbr}}$ frente al cociente de concentraciones, obtenidos para una concentración fija $c_f = 0.01$ M de NaCl, para las membranas Spectra/Por[®]7, RC-MD y RC70PP. Para las dos primeras, Figura 4.1.a, los datos corresponden a la media de los valores obtenidos para las dos orientaciones, mientras que para la membrana RC70PP, con el fin de estudiar la posible influencia del soporte en los valores de potencial de membrana, la Figura 4.1.b muestra los valores correspondientes a las dos orientaciones: concentración fija junto a la capa de celulosa, RC70PP(PP- c_v), o de propileno, RC70PP(RC- c_v). Además, en ambas figuras también se indican los valores teóricos del potencial de membrana para una membrana ideal de carga negativa ($t_+ = 1$, línea discontinua negra) y del potencial de difusión para disoluciones de NaCl (sin membrana, línea discontinua azul).

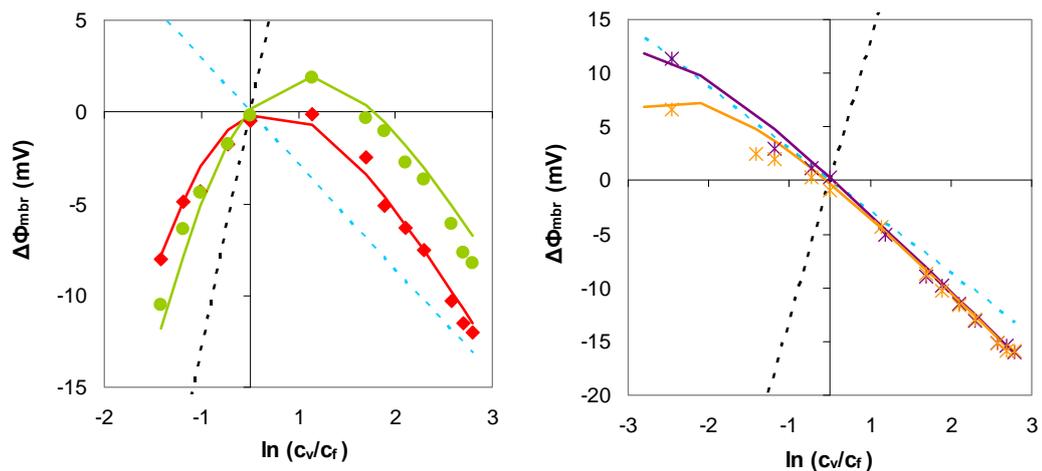


Figura 4.1. Potencial de membrana frente a $\ln(c_v/c_f)$, $c_f = 10^{-2}$ M NaCl. Valores experimentales para las membranas: (a) Spectra/Por[®]7 (\blacklozenge) y RC-MD (\bullet). (b) RC70PP(PP- c_v) (\ast) y RC70PP(RC- c_v) (\ast); Valores teóricos (Ec. (2.28)): líneas continuas de igual color. Potencial de membrana intercambiadora de cationes ideal ($-$ ---) y potencial de difusión para disoluciones de NaCl ($-$ ---).

En el caso de las membranas Spectra/Por[®]7 y RC-MD, pueden observarse dos ramas de pendientes opuestas, de manera que para $c_v \leq 0.02$ M, el potencial de membrana sigue el mismo tipo de tendencia que una membrana negativa ideal (aunque con valores menos negativos), mientras que para $c_v \geq 0.02$ M, su tendencia es similar a la del potencial de difusión del electrolito. Como se indicó en el Capítulo II, este comportamiento es común en membranas con un ligero carácter electronegativo [7-11], con predominio del potencial Donnan a concentraciones del electrolito menores que la

carga fija efectiva de las membrana ($c < X_f$), y del potencial de difusión al aumentar la concentración de éste, debido al mayor número de cargas libres capaces de neutralizar la carga fija de las membranas. En el caso de la membrana RC70PP, la rama difusiva corresponde prácticamente a todo el intervalo de concentraciones estudiado, lo que es representativo de un carácter prácticamente neutro. Como puede observarse, no se aprecian prácticamente diferencias en los valores del potencial de membrana dependiendo de la posición de la concentración constante, excepto para las concentraciones más bajas.

La cuantificación de los parámetros eléctricos y difusivos de estas membranas también se ha realizado mediante el ajuste de los datos experimentales de potencial de membrana a la Ec. (2.28), que incluye el radio de poro.

$$\Delta\Phi_{mbr} = \frac{-RT}{z_+ wF} \left[\ln \left[\frac{c_1}{c_2} \cdot \frac{1 + \sqrt{1 + 4y_2^{*2}}}{1 + \sqrt{1 + 4y_1^{*2}}} \right] + wU^* \ln \left(\frac{\sqrt{1 + 4y_2^{*2}} - wU^*}{\sqrt{1 + 4y_1^{*2}} - wU^*} \right) \right] \quad (2.28)$$

En la Figura 4.2 se representan los valores experimentales (puntos) y teóricos (líneas continuas) del potencial de membrana frente a la concentración variable, c_v , para las membranas Spectra/Por[®]7 y RC-MD (Figura 4.2.a) y RC70PP (Figura 4.2.b). En las gráficas, mediante líneas de trazos, también se muestran las contribuciones Donnan (trazos grandes) y difusiva (trazos pequeños) para cada membrana, y en la Tabla 4.3 se indican los valores resultantes de los ajustes.

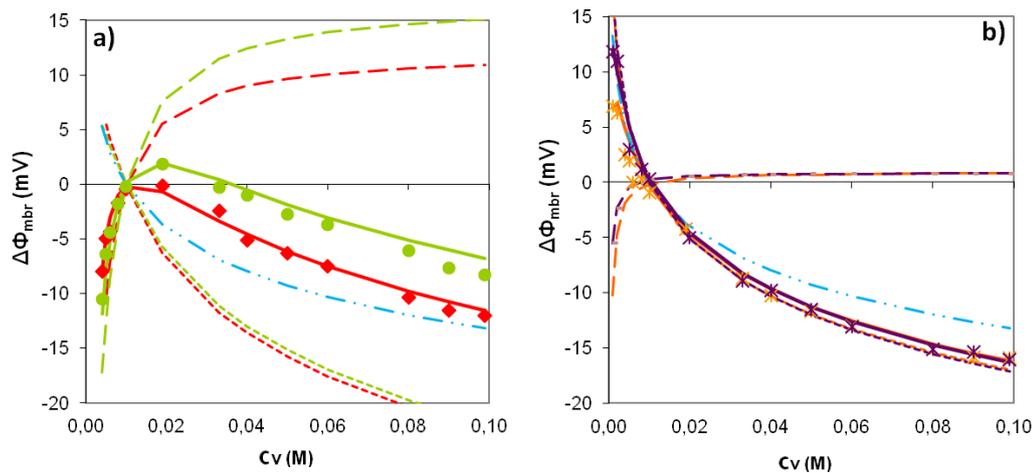


Figura 4.2. Valores de potencial de membrana experimental frente a c_v , para $c_f = 10^{-2}$ M NaCl. (a) Membranas Spectra/Por[®]7 (♦) y RC-MD (●); (b) Membrana RC70PP (PP- c_1) (×) y RC70PP(RC- c_1) (×); Valores teóricos resultantes del ajuste mediante la Ec. (2.28), mismos colores, respectivamente: Potencial de membrana en líneas continuas; Potencial Donnan en líneas de trazos grandes; Potencial de difusión en líneas de trazos pequeños. Potencial de difusión para disoluciones de NaCl (-·-·-).

Tabla 4.3. Parámetros eléctricos y difusivos resultantes del ajuste realizado con la Ec.(2.28), para las membranas indicadas y $c_f = 10^{-2}$ M NaCl.

| Membrana | X_f (M) | t_+ | D_+ (m ² /s) | D_- (m ² /s) | D_S (m ² /s) | r_p (nm) | D_S^* (m ² /s) |
|----------------------------|-------------------------|-------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|------------|-----------------------------|
| Spectra/Por [®] 7 | - 10.0·10 ⁻³ | 0.69 | 2.6·10 ⁻¹⁰ | 1.1·10 ⁻¹⁰ | 1.5·10 ⁻¹⁰ | 1.5 | 3.8·10 ⁻¹⁰ |
| RC-MD | - 14.0·10 ⁻³ | 0.69 | 2.3·10 ⁻¹⁰ | 1.0·10 ⁻¹⁰ | 1.4·10 ⁻¹⁰ | 2.8 | 1.2·10 ⁻¹⁰ |
| RC70PP(PP-c _v) | - 0.9·10 ⁻³ | 0.36 | 1.2·10 ⁻¹⁰ | 2.1·10 ⁻¹⁰ | 1.5·10 ⁻¹⁰ | 2.5 | 1.5·10 ⁻¹⁰ |
| RC70PP(RC-c _v) | - 0.5·10 ⁻³ | 0.35 | 1.2·10 ⁻¹⁰ | 2.1·10 ⁻¹⁰ | 1.5·10 ⁻¹⁰ | 2.5 | ----- |

Los resultados obtenidos, confirman la carga fija efectiva negativa esperada para las membranas Spectra/Por[®]7 y RC-MD, de acuerdo con la forma de las curvas $\Delta\Phi_{mbr} - \ln(c_v/c_f)$, así como el valor prácticamente despreciable de la carga de la membrana RC70PP. Por otra parte, no se obtienen prácticamente diferencias en los parámetros de transporte a través de las membranas Spectra/Por[®]7 y RC-MD, con valores algo mayores para el coeficiente de difusión del catión (contra-ión) que del anión, debido a su carácter ligeramente electronegativo, mientras que para la membrana RC70PP, la relación $D_-/D_+ = 1.75$ es bastante similar a la de disolución. En todos los casos, los valores de los coeficientes de difusión (iónicos y salino) han resultado un orden de magnitud menores que en disolución, y similares a los obtenidos a partir de experiencias de difusión salina (valores D^* en la Tabla), mediante la utilización de la Ley de Fick [1-2, 12]. Además, en todos los casos, el valor del radio de poro estimado se encuentra dentro del intervalo de valores para cada membrana indicado en la Tabla 4.1.

No obstante, como ya se hizo en el capítulo anterior, con el fin de confirmar los valores de D_+ , también se han realizado medidas del coeficiente de difusión catiónico en la membrana Spectra/Por[®]7, mediante el uso del radiotrazador ²²Na⁺. En la Figura 4.3.a, se muestra la evolución temporal de las actividades radiactivas en los compartimentos alimento y receptor, para una disolución 10⁻²M de NaCl de actividad inicial $A_{22Na^+}^0 = 4000$ cpm; en Figura 4.3.b se indica la variación con el tiempo de la linealización de la diferencia de actividades entre ambos compartimentos, de cuya pendiente se calcula el valor de la permeabilidad difusiva (Ec. (3.4)), obteniéndose $P_{Na^+} = 1.4 \cdot 10^{-6}$ m/s.

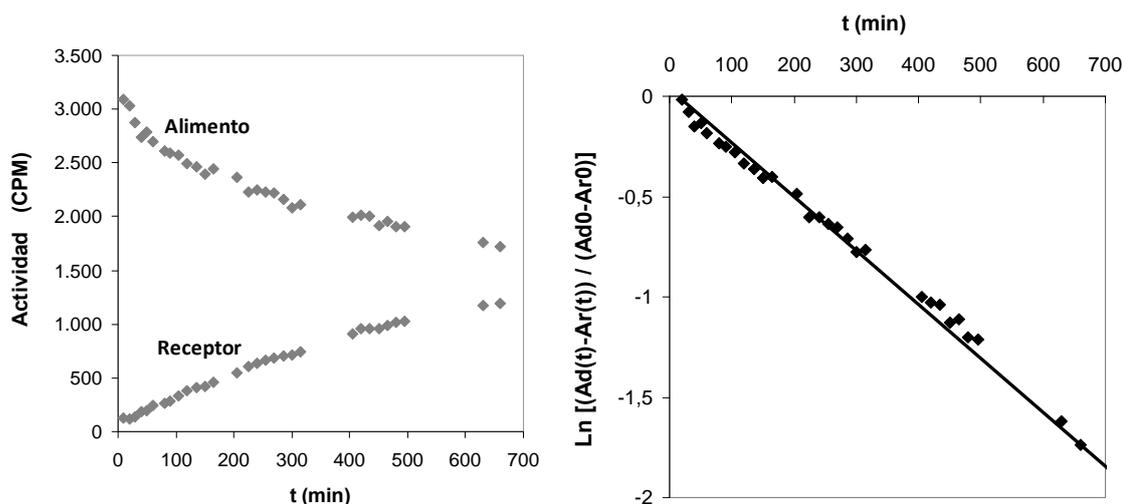


Figura 4.3. Estudio de la difusión del ion $^{22}\text{Na}^+$ en la membrana Spectra/Por[®]7 para una concentración 10^{-2}M de $^{22}\text{NaCl}$ y actividad inicial $A_{22\text{Na}^+}^0$ de 4000 cpm: (a) Evolución temporal de las actividades en los compartimentos alimento y receptor; (b) Linealización de la evolución temporal de las actividades de $^{22}\text{Na}^+$.

Como ya se indicó en el Capítulo II, este tipo de medidas requiere el conocimiento del espesor y de porosidad de la membrana para poder determinar el valor del coeficiente de difusión del ion. El dato de porosidad media de la membrana Spectra/Por[®]7, $\langle\Theta\rangle = (18 \pm 2) \%$, se ha estimado mediante medidas de filtración de agua [1], obteniéndose, mediante la Ec. (2.33), un valor del coeficiente de difusión del Na^+ en la membrana de $D_{\text{Na}^+} = 3.8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Este resultado es similar al obtenido a partir de las medidas de potencial de membrana ($2.6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$), sin la utilización de parámetros geométricos, y confirma la significativa reducción (un orden de magnitud) de los coeficientes de difusión en los nanoporos de las membranas respecto del valor en disolución que, al igual que con las membranas estudiadas en el capítulo anterior, se atribuye a interacciones eléctricas y de rozamiento de los iones en el interior del poro.

De igual forma que se hizo con las membranas cerámicas, también se ha estudiado, para la membrana Spectra/Por[®]7, la influencia del rozamiento en el proceso de difusión, empleándose el radiotrazador neutro tritio. En la Figura 4.4 se muestran las representaciones correspondientes a este estudio para una disolución de agua tritiada de actividad inicial $A_0^w = 42500 \text{ cpm}$.

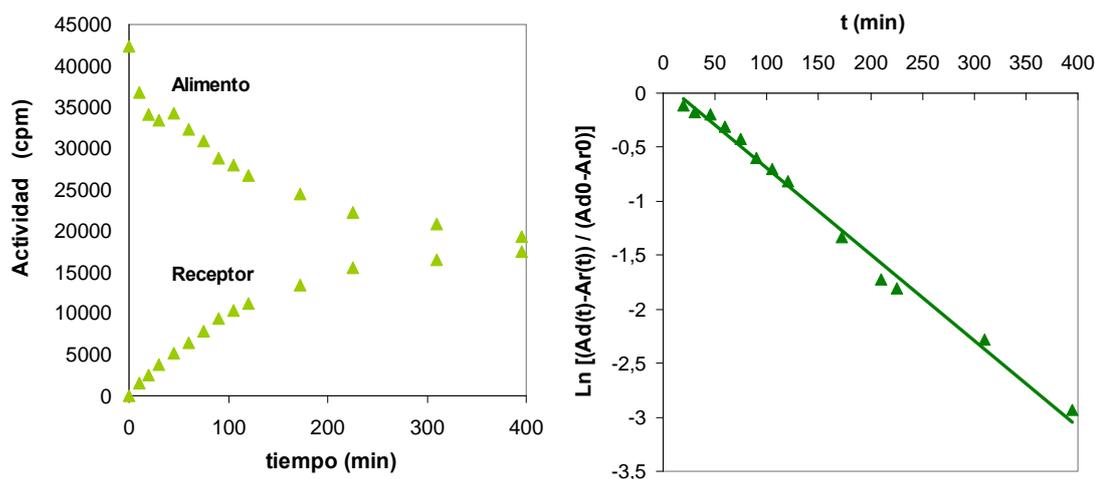


Figura 4.4. Estudio de la difusión de agua tritiada, $A_0 = 42500$ cpm, en función del tiempo. (a) Evolución de las actividades en los compartimentos alimento y receptor; (b) Linealización de la evolución temporal de las actividades del agua tritiada.

En este caso, se ha obtenido un valor de $P_w = 4.1 \cdot 10^{-6}$ m/s, y del coeficiente de difusión $D_w = 1.2 \cdot 10^{-9}$ m²/s. Este resultado es similar al obtenido para las membranas cerámicas Al-Sf y Anopore[®] (Tabla 3.6), a pesar del menor tamaño de poro de la membrana Spectra/Por[®]7, lo que podría ser debido al elevado carácter hidrofílico de la celulosa regenerada.

4.2. Membranas densas

En este apartado se caracterizan dos grupos de membranas de estructura densa: (a) dos membranas celulósicas y otra de exopolisacárido, todas ellas con alto grado de hinchamiento (“swollen membranes”); (b) distintas membranas de inclusión polimérica (PIM).

4.2.1. Membranas con alto grado de hinchamiento

Este primer grupo de membranas se distingue por su elevada capacidad de hinchamiento, directamente relacionado con el carácter altamente hidrófilo y elástico del material con el que están fabricadas. Este parámetro, grado de hinchamiento, H_w , indica la absorción de agua (disolvente, en general) por una membrana, lo que le puede conferir, en algunos casos, un comportamiento similar al de un gel, y se define como [13]:

$$H_w = \frac{\Delta x_m - \Delta x_s}{\Delta x_s} \cdot 100$$

donde Δx_s y Δx_m , representan el espesor seco y mojado de la membrana, respectivamente, y se determinaron con un medidor digital Digimetrix II de 0.0001 mm de precisión y, en el caso de las muestras mojadas, tras dejar la membrana en agua destilada durante unas cuarenta y ocho horas.

Se han estudiado dos membranas de celulosa regenerada o celofán, suministradas por Cellophane Española S.A. (Burgos, España), formadas por cadenas entrelazadas de este polímero. La denominación y algunas características que las diferencian son:

Membrana RC-3, con un contenido en celulosa regenerada de 0,03 Kg/m² y grado de hinchamiento $H_w = (98 \pm 6) \%$.

Membrana RC-6, con un contenido de 0,06 Kg/m² de celulosa regenerada y $H_w = (118 \pm 4) \%$.

Membrana RC-6/NPLs, resultante de modificar la membrana RC-6 mediante impregnación con nanopartículas lipídicas (NPLs) capaces de incluir activos farmacéuticos y, por tanto, con posible aplicación en dispositivos de liberación de fármacos. Estas partículas, con un tamaño medio de unos 200 nm, están compuestas por taurocolato sódico, gliceril triestereato y lecitina de yema de huevo (L- α -faofatildicolina, 60%), cuyas fórmulas se indican en la Figura 4.5, disueltas en diclorometano (disolución de concentración 1/500 gr/ml). Las partículas han sido obtenidas por la empresa Nanotech S.L. y embebidas en la membrana por el Grupo del Dr. J.M López Romero del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Málaga. En la referencia [14] se hace una descripción más detallada del procedimiento de obtención.

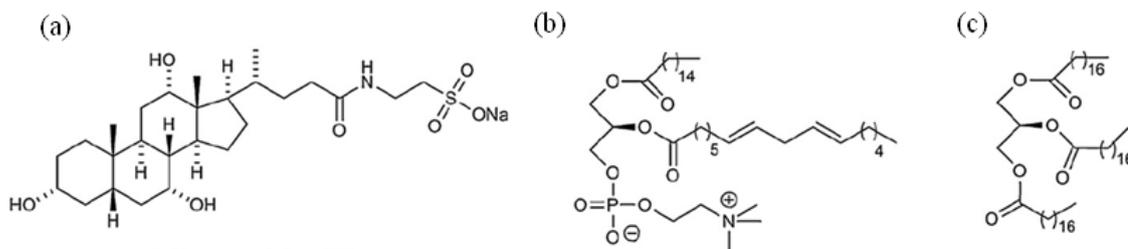


Figura 4.5. Estructura química de los compuestos: (a) taurocolato sódico, (b) L- α -Fosfatidilcolina y (c) gliceril triestereato.

En la Figura 4.6 se muestran las partículas lipídicas individuales (a) (mediante una imagen obtenida por microscopía de fuerza atómica), así como micrografías de campo brillante de las membranas RC-6 (b) y RC-6/NPLs (c) correspondientes en ambos casos a una profundidad de 10 μm .

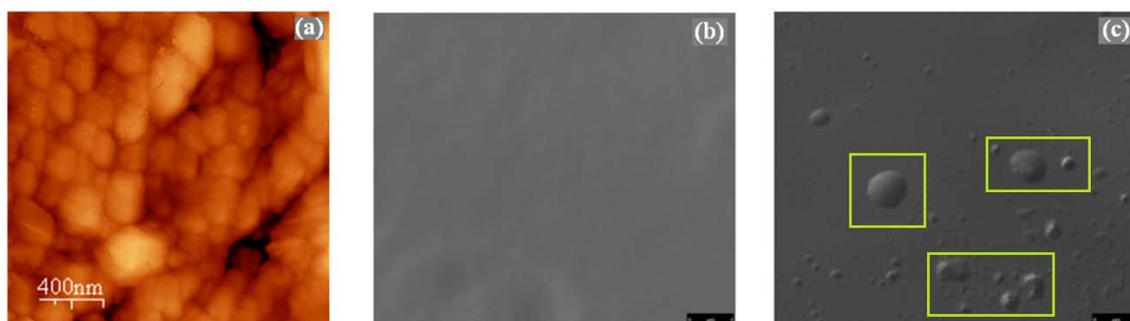


Figura 4.6. (a) Imagen AFM de las nanopartículas lipídicas [14]; Micrografías de campo brillante de la superficie de las membranas (b) RC-6 y (c) RC-6/NPLs, correspondientes a una profundidad de 10 μm [15].

La membrana experimental de exopolisacárido (membrana EPS) consistente en una mezcla de azúcares, ha sido fabricada por el Grupo del Profesor J. G. Crespo, del Departamento de Química de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nova de Lisboa (Portugal). El material de esta membrana también es elástico e higroscópico ($H_w = (70 \pm 15) \%$), con utilización, entre otras aplicaciones, en el empaquetamiento alimentario [16-17].

La superficie de estas membranas también se ha analizado mediante XPS, y las concentraciones atómicas de los elementos encontrados (media de las dos caras) se indican en la Tabla 4.4; estos valores corresponden a las membranas mojadas, esto es, previamente mantenidas en agua destilada durante unas 48 horas. Uno de los aspectos a destacar de estos resultados es el elevado porcentaje de silicio detectado en las membranas RC-3, RC-6 y EPS, que podría asociarse a la reorientación hacia la superficie de este elemento en las muestras hidratadas, pues su valor en el caso de membranas secas es mucho menor (entre 2 y 4 %) [18]. En el caso de la membrana RC-6/NPLs, la reducción en el porcentaje de silicio, junto con el aumento del oxígeno y la pequeña presencia de fósforo, indicaría la presencia de partículas lipídicas en la superficie de la membrana.

Tabla 4.4. Porcentajes de concentraciones atómicas de los elementos encontrados en la superficie de las membranas indicadas.

| membranas | C 1s (%) | O 1s (%) | N 1s (%) | Si 2p (%) | S 2p (%) | P 2p (%) |
|------------------|------------|------------|-----------|------------|-----------|-----------|
| RC-3 | 65.0 ± 1.1 | 19.5 ± 0.5 | 0.9 ± 0.2 | 14.3 ± 0.6 | --- | --- |
| RC-6 | 64.8 ± 0.9 | 19.9 ± 0.6 | 0.5 ± 0.1 | 14.8 ± 0.8 | --- | --- |
| RC-6/NPLs | 63.5 ± 0.8 | 31.6 ± 0.8 | 0.8 ± 0.2 | 3.5 ± 0.4 | --- | 0.3 ± 0.1 |
| EPS | 62.5 ± 1.1 | 22.0 ± 0.8 | 1.8 ± 0.3 | 12.6 ± 0.6 | 0.3 ± 0.1 | --- |

Este hecho se observa de manera más clara en la Figura 4.7, donde se presenta el espectro C1s para las membranas RC-6 (línea de color verde) y RC-6/NPLs (línea de color rojo). El espectro correspondiente a la membrana RC-6 está formado por un pico simétrico situado a 285.0 eV, correspondiente al carbono de tipo alifático y adventicio, mientras que el de la membrana RC-6/NPLs también presenta dos hombros a mayores energías de ligadura, que corresponden a los enlaces $-C-O-$ y $-C=O$, asociados a las nanopartículas lipídicas [19].

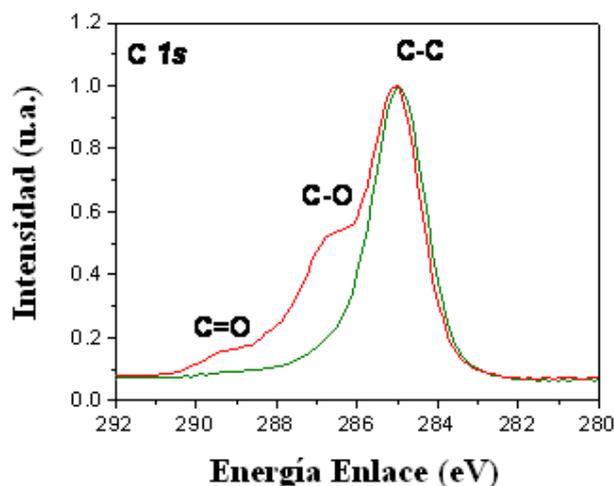


Figura 4.7. Espectros C1s normalizados obtenidos mediante XPS para las membranas RC-6 (color verde) y RC-6/NPLs (color rojo) e identificación de los enlaces asociados.

En la Figura 4.8 se presentan los valores experimentales de potencial de membrana obtenidos para el conjunto de membranas estudiadas de este apartado, frente al cociente de las concentraciones de NaCl junto a las membranas (empleando una concentración fija, $c_2 = c_f = 10^{-2}$ M). En todos los casos se pueden apreciar claramente dos ramas, correspondientes al predominio del potencial Donnan (izquierda) y difusivo (derecha). En el caso de las membranas celulósicas (Figura 4.8.a) apenas se aprecian diferencias

entre ellas en el intervalo de concentraciones del estudio, con un carácter ligeramente más negativo para la membrana RC-6/NPLs. Sin embargo, el efecto de la carga resulta más notable en el caso de la membrana EPS (Figura 4.8.b), tanto por el desplazamiento de la rama de difusión a concentraciones mayores, como por la similitud de los valores de la rama Donnan con los de un intercambiador catiónico ideal (línea negra discontinua).

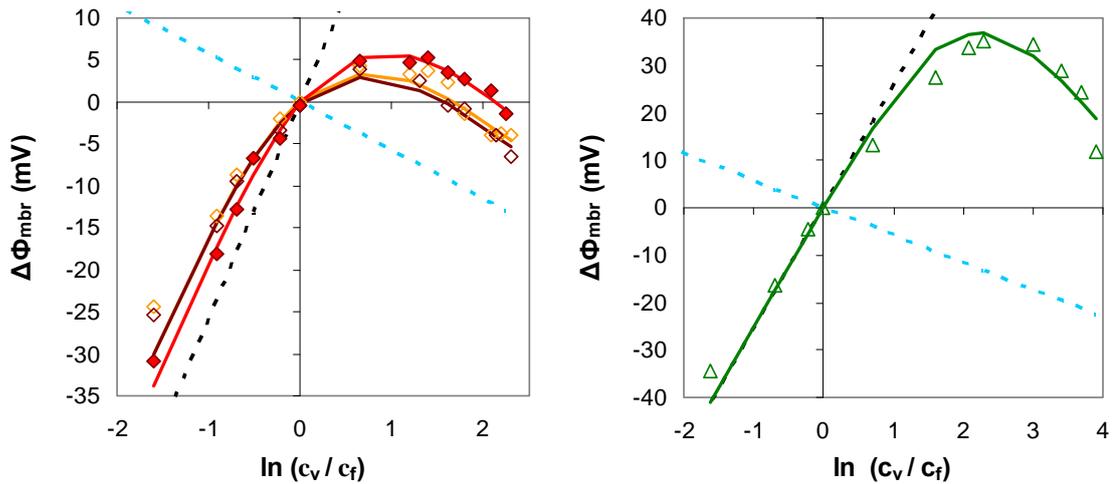


Figura 4.8. Valores de potencial de membrana experimentales frente al logaritmo de la razón de concentraciones: (a) Membranas RC-3 (\diamond), RC-6 (\diamond) y RC-6/NPLs (\blacklozenge); (b) Membrana EPS (\triangle). Valores teóricos (Ec.(2.21)): líneas continuas de igual color. Potencial de membrana intercambiadora de cationes ideal (— —) y difusivo para disoluciones de NaCl (— —). Medidas realizadas con $c_f=10^{-2}$ M NaCl.

El ajuste de los valores experimentales de potencial de membrana mediante la Ec. (2.21) (representados con líneas continuas del mismo color) ha permitido determinar los parámetros eléctricos y difusivos que se indican en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Parámetros eléctricos y difusivos resultantes del ajuste realizado con la Ec. (2.21) para las membranas indicadas y $c_f=10^{-2}$ M NaCl.

| Membrana | X_f (M) | t_+ | D_+ (m^2/s) | D_- (m^2/s) | D_S (m^2/s) | D_S^* (m^2/s) |
|-----------|-----------------------|-------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| RC-3 | $-1.8 \cdot 10^{-2}$ | 0.69 | $2.3 \cdot 10^{-10}$ | $1.0 \cdot 10^{-10}$ | $1.4 \cdot 10^{-10}$ | $2.5 \cdot 10^{-10}$ |
| RC-6 | $-1.8 \cdot 10^{-2}$ | 0.71 | $2.4 \cdot 10^{-10}$ | $1.0 \cdot 10^{-10}$ | $1.4 \cdot 10^{-10}$ | $1.3 \cdot 10^{-10}$ |
| RC-6/NPLs | $-2.5 \cdot 10^{-2}$ | 0.72 | $2.6 \cdot 10^{-10}$ | $1.0 \cdot 10^{-10}$ | $1.4 \cdot 10^{-10}$ | $0.8 \cdot 10^{-10}$ |
| EPS | $-20.0 \cdot 10^{-2}$ | 0.87 | $5.4 \cdot 10^{-11}$ | $0.8 \cdot 10^{-11}$ | $1.4 \cdot 10^{-11}$ | $2.0 \cdot 10^{-11}$ |

Estos resultados muestran el efecto barrera de todas las membranas al flujo difusivo de iones, así como el carácter más electronegativo de la membrana EPS y su mayor efecto sobre el transporte iónico. De hecho, los valores obtenidos son muy similares a los de la membrana Nafion®115 indicados en la Figura 2.2.c, por lo que se podría considerar también la utilización de la membrana EPS como intercambiadora de catiónica en sistemas electrolíticos de concentraciones no muy elevadas.

Al igual que en el apartado anterior, los resultados obtenidos de los coeficientes de difusión salinos, D_s , se aproximan en gran medida a los obtenidos mediante medidas difusivas, D_s^* [12, 20-21]. Por otro lado, la inclusión de las NPLs no parece afectar de manera significativa al transporte de iones en la membrana, pero estos resultados ponen de manifiesto la estabilidad de esta membrana bajo condiciones adversas (contacto con disoluciones acuosas y efecto de gradientes de concentración). De hecho, medidas difusivas realizadas en el grupo con la membrana RC-6/NPLs y otras similares, han mostrado su estabilidad bajo estas condiciones, durante un periodo de 20 días [22].

Por otro lado, la inclusión del activo 2-4-hidroxibenzofenona (DHB) en las nanopartículas lipídicas y la posterior incorporación de éstas a la membrana celulósica, no ha mostrado modificación en los parámetros electroquímicos, aunque resultados preliminares mostraron una reducción en el tiempo de liberación del activo para el sistema de membrana [23-24]. Este resultado abriría la posibilidad de la utilización de este tipo de dispositivos como parches tópicos.

4.2.2. Membranas de inclusión polimérica

A continuación se procede al análisis de un conjunto de membranas experimentales, denominadas membranas de inclusión polimérica (PIMs, polymer inclusion membranes), fabricadas por el Grupo de la Dra. C. Fontàs del Departamento de Química de la Universidad de Gerona.

Este tipo de membranas consiste en una matriz polimérica, un transportador o “carrier” que facilita el paso de determinadas especies, y un plastificador, que aumenta la flexibilidad de la membrana y el flujo (Capítulo I, Figura 1.2.c). Sin embargo, dependiendo del polímero y transportador utilizados, es posible fabricar PIMs sin necesidad de utilizar plastificador, como es el caso de las estudiadas en este apartado, debido al carácter plastificante del transportador utilizado, el líquido iónico cloruro de Aliquat 336 (cloruro de metil-trioctil-amonio) [25-26]. La excelente selectividad iónica

de las PIMs se debe a las propiedades del transportador, aunque la estructura química de la matriz polimérica también puede influir en sus propiedades. Estas membranas, aunque se pueden considerar como un caso particular de membranas líquidas soportadas, presentan mayor estabilidad y menor pérdida de su fase líquida a las disoluciones durante el transporte [26-27], y se están desarrollando, principalmente, para separación de metales tóxicos en aguas contaminadas, tanto naturales como industriales [28-29].

Los líquidos iónicos (LIs) son compuestos de gran interés por su baja presión de vapor, buena conductividad eléctrica y movilidad iónica, así como por su estabilidad química y térmica [30-31]. Por esas razones, en los últimos años, se están utilizando diferentes líquidos iónicos para modificar distintos tipos de membranas, tanto de estructura porosa como densa, para aplicaciones medioambientales y energéticas [32-34].

Las membranas analizadas, están fabricadas con triacetato de celulosa, CTA (características ya indicadas en el Capítulo I), y distintos porcentajes del líquido iónico cloruro de Aliquat-336, consistente en una mezcla de sales de amonio cuaternario. En las Figuras 4.9.a y 4.9.b se muestran las estructuras moleculares de ambos compuestos, con ($R = \text{CH}_3\text{CO}-$) para el CTA y ($R = \text{C}_6\text{-C}_{12}$) para el cloruro de Aliquat. Los porcentajes de Aliquat 336 de las membranas analizadas son: 9%, 26%, 48%, 60% y 70%, muestras que se han denominado como CTA+9%Alq, CTA+26%Alq, CTA+48%Alq, CTA+60%Alq y CTA+70%Alq.

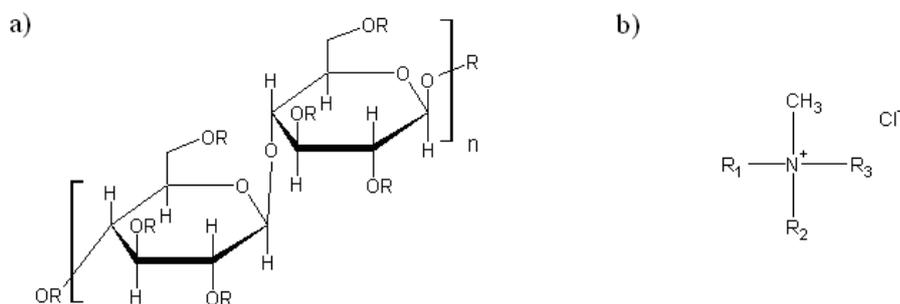


Figura 4.9. Estructura química del triacetato de celulosa (a) y del cloruro de Aliquat (b).

La caracterización superficial de estas membranas se ha realizado mediante el análisis de los espectros de XPS y medidas de ángulo de contacto. En la Figura 4.10.a se muestra el espectro C1s para las distintas membranas donde, en las muestras con menor

contenido de LI, se pueden apreciar tres picos claramente diferenciados: (i) a energía de enlace (E.E.) de 285.0 eV, que corresponde a los enlaces CH_3 -, de tipo alifático y adventicio; (ii) a E.E. comprendida entre 286.0-287.3 eV, asociado a los enlaces $-\text{C}-\text{O}-$; y (iii) para E.E. entre 287.6-289.0 eV correspondiente a los enlaces $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$ de la celulosa. Como puede observarse también en la Figura 4.10.a, al aumentar el contenido de Aliquat 336 las contribuciones (ii) y (iii) en el espectro del carbono disminuyen significativamente, hasta prácticamente anularse para los mayores porcentajes de LI (60% y 70%).

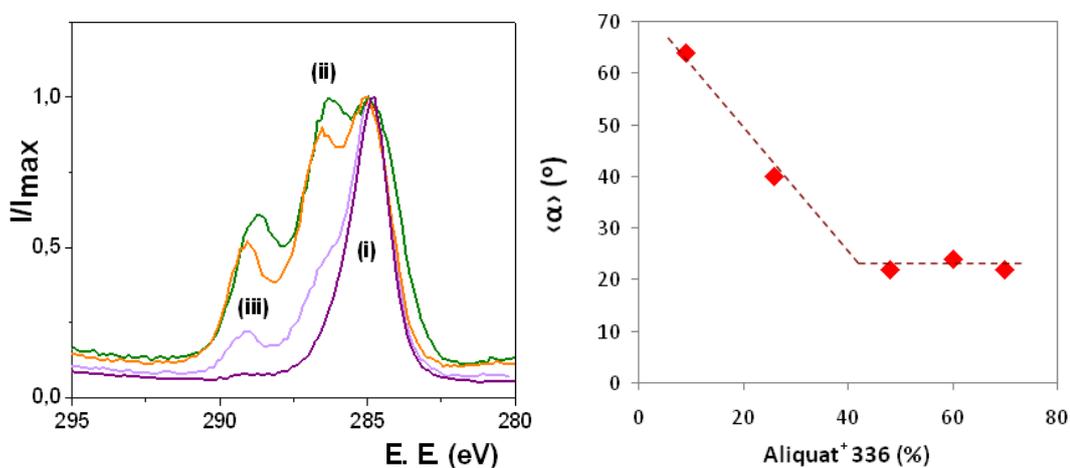


Figura 4.10. (a) Espectros C1s obtenidos a partir de análisis XPS para las membranas CTA+9%Alq (—), CTA+26%Alq (—), CTA+48%Alq (—) y CTA+60%Alq (—). (b) Variación del ángulo de contacto en función del contenido de cloruro de Aliquat de las PIM.

En la Tabla 4.6 se indican los valores medios (de las dos caras o superficies de las membranas) de las concentraciones atómicas de los elementos característicos (carbono, oxígeno y nitrógeno), obtenidos mediante el análisis de los espectros correspondientes, donde los pequeños porcentajes de error para cada elemento dan idea de la similitud química de ambas caras. Hay que señalar que también se han obtenido pequeños porcentajes de elementos no característicos de las membranas, como silicio (C.A. < 0.8), que no se han incluido en la Tabla por atribuirse a contaminación durante la fabricación de las mismas.

Tabla 4.6. Porcentajes de concentraciones atómicas de los elementos encontrados en la superficie de las membranas de CTA en función del contenido de cloruro de Aliquat 336.

| PIM | <C 1s> (%) | <O 1s> (%) | <N 1s> (%) | <Cl 2p> (%) |
|------------|------------|------------|-------------|-------------|
| CTA+9%Alq | 66.6 ± 0.1 | 32.5 ± 0.3 | 0.58 ± 0.03 | 0.14 ± 0.02 |
| CTA+26%Alq | 66.8 ± 0.2 | 29.8 ± 0.1 | 0.90 ± 0.06 | 0.44 ± 0.01 |
| CTA+48%Alq | 77.0 ± 0.9 | 18.4 ± 0.4 | 1.2 ± 0.1 | 1.4 ± 0.1 |
| CTA+60%Alq | 86.2 ± 0.8 | 8.2 ± 1.1 | 2.7 ± 0.1 | 2.5 ± 0.2 |
| CTA+70%Alq | 89.4 ± 1.0 | 4.2 ± 0.8 | 3.0 ± 0.1 | 2.9 ± 0.2 |

En la Tabla 4.6 se observa como un mayor contenido de líquido iónico en la membrana da lugar a una reducción en la C.A. (%) del oxígeno (elemento característico del polímero únicamente), así como a un aumento en los porcentajes de carbono, nitrógeno y cloro (estos dos últimos, característicos del cloruro de Aliquat 336), lo que indica claramente que el aumento de la concentración de líquido iónico en la preparación de las membranas se corresponde directamente con un aumento del mismo en su superficie. También hay que señalar la similitud de los porcentajes obtenidos para el nitrógeno y el cloro, para las muestras con mayor contenido en LI, de acuerdo con la estequiometría del Aliquat 336, ya que el porcentaje de nitrógeno asociado a contaminación puede considerarse irrelevante.

Los resultados de las medidas de ángulo de contacto se muestran en la Figura 4.10.b, donde se han representado los valores medios obtenidos en función del porcentaje de cloruro de Aliquat de cada muestra. Estos valores indican un rápido aumento del carácter hidrófilo de las membranas al aumentar el contenido de Aliquat 336, alcanzándose un valor prácticamente constante de $(23 \pm 1)^\circ$, a partir de una concentración de Aliquat 336 $\approx 40\%$. Estos resultados parecen indicar el recubrimiento superficial de la matriz polimérica por el LI al aumentar el contenido del mismo, de acuerdo con lo obtenido por XPS.

Tal como se ha hecho en los apartados anteriores, la caracterización eléctrica de las membranas se ha realizado mediante medidas de potencial de membrana, y en la Figura 4.11 se presentan los resultados experimentales (puntos), que en este caso se han obtenido manteniendo constante la relación de concentraciones de electrolito a ambos lados de la membrana, $c_1/c_2 = 2$. En la Figura 4.11.a se han representado los valores de potencial de membrana experimentales junto a los teóricos (líneas) obtenidos mediante el ajuste con la Ec. (2.21), frente a la concentración mayor. De acuerdo con esta figura,

se pueden considerar dos grupos de membranas, con carácter eléctrico algo diferente, dependiendo del contenido de Aliquat 336, esto es, para $c_{\text{Aliquat}} < 40\%$ y $c_{\text{Aliquat}} > 40\%$, lo que parece estar relacionado con el carácter hidrófobo/hidrófilo de las membranas, de acuerdo con los resultados de ángulo de contacto. En este caso, dada la proximidad de las concentraciones c_1 y c_2 , también se ha determinado el número de transporte aniónico para cada par de concentraciones, a partir de la relación entre el potencial de membrana experimental y el valor máximo de éste ($t=1$) [35], y en la Figura 4.11.b se muestra su variación con la concentración media de las disoluciones a ambos lados de la membrana. En esa figura también se ha indicado el valor medio del número de transporte para cada serie, no existiendo diferencias apreciables respecto de los obtenidos mediante el ajuste con la Ec. (2.21), indicados en la Tabla 4.7.

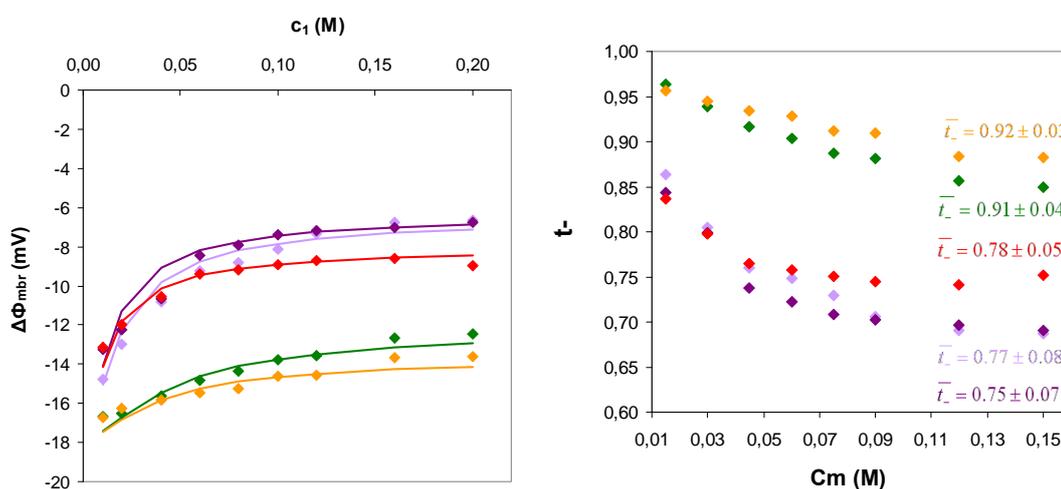


Figura 4.11. (a) Valores de potencial de membrana experimentales (puntos) y teóricos, obtenidos con la Ec. (2.21) (líneas continuas del mismo color), frente a la concentración mayor de NaCl; (b) variación del número de transporte aniónico, t_- , con la concentración media de las disoluciones a ambos lados de la membrana, e indicación del valor medio para cada serie. Membranas CTA+9%Alq (◆), CTA+26%Alq (◇), CTA+48%Alq (◆), CTA+60%Alq (◆) y CTA+70%Alq (◆).

Los valores de los parámetros eléctricos y difusivos obtenidos mediante el ajuste de los datos se indican en la Tabla 4.7. Como puede observarse, la carga efectiva positiva de las membranas se va reduciendo con el aumento del contenido de cloruro de Aliquat, con la consecuente disminución de los valores de t_- (y aumento de t_+). Por otro lado, los valores estimados de los coeficientes de difusión en las PIMs son significativamente menores que los obtenidos con las membranas estudiadas anteriormente, aunque el orden de magnitud del anión concuerda con los indicados en la literatura para algunas

membranas semejantes obtenidos mediante difusión de radiotrazadores aniónicos (D_- entre $1.3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ y $3.2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ para membranas con $\approx 10\%$ de Aliquat 336, 36% de CTA y 54% de diferentes plastificantes) [29].

La verificación de los valores estimados para estas membranas se ha realizado, en este caso, comparando el término $(D_+ + D_-)$ con el que se obtiene del análisis de los resultados de medidas de espectroscopía de impedancias, $(D_+ + D_-)^*$, realizado por miembros del grupo de investigación. En este caso, la conductividad de la membrana, σ , se relaciona con los coeficientes de difusión iónicos mediante la siguiente expresión, para una concentración c [35]:

$$\sigma = \left(\frac{F^2}{RT} \right) (D_+ + D_-)^* c \quad (4.1)$$

Puesto que las medidas de espectroscopía de impedancias se realizaron en condiciones diferentes (membranas embebidas de una disolución 10^{-2} M de NaCl), tanto la dependencia de ambos conjuntos de valores con la concentración de Aliquat 336 como la comparación entre los propios valores se consideran adecuadas.

Tabla 4.7. Concentración de carga fija efectiva (X_f), número de transporte catiónico (t_+) y coeficientes de difusión iónicos (D_+ , D_-) y salino (D_s), resultantes del ajuste con Ec. (2.21). Medidas realizadas con NaCl.

| PIM | X_f (M) | t_+ | D_+ (m^2/s) | D_- (m^2/s) | $(D_+ + D_-)$ (m^2/s) | $(D_+ + D_-)^*$ (m^2/s) |
|------------|---------------------|-------|------------------------------------|------------------------------------|--|--|
| CTA+9%Alq | $3.0 \cdot 10^{-2}$ | 0.84 | $2.1 \cdot 10^{-13}$ | $1.1 \cdot 10^{-12}$ | $1.3 \cdot 10^{-12}$ | $1.6 \cdot 10^{-12}$ |
| CTA+26%Alq | $2.5 \cdot 10^{-2}$ | 0.88 | $4.0 \cdot 10^{-13}$ | $2.7 \cdot 10^{-12}$ | $3.1 \cdot 10^{-12}$ | $3.1 \cdot 10^{-12}$ |
| CTA+48%Alq | $1.4 \cdot 10^{-2}$ | 0.68 | $3.0 \cdot 10^{-12}$ | $6.4 \cdot 10^{-12}$ | $9.4 \cdot 10^{-12}$ | $5.5 \cdot 10^{-12}$ |
| CTA+60%Alq | $1.1 \cdot 10^{-2}$ | 0.68 | $3.4 \cdot 10^{-12}$ | $7.0 \cdot 10^{-12}$ | $10.4 \cdot 10^{-12}$ | $8.8 \cdot 10^{-12}$ |
| CTA+70%Alq | $0.9 \cdot 10^{-2}$ | 0.73 | $3.4 \cdot 10^{-12}$ | $8.8 \cdot 10^{-12}$ | $12.2 \cdot 10^{-12}$ | $9.3 \cdot 10^{-12}$ |

*Datos determinados mediante espectroscopía de impedancias con las membranas embebidas de 10^{-2} M de NaCl.

De acuerdo con los resultados indicados en la Tabla 4.7, el aumento del contenido de Aliquat 336 en las membranas también aumenta el número de transporte y el coeficiente de difusión del catión, que es un efecto no deseado para una membrana intercambiadora de cationes. Sin embargo, parece existir un efecto de saturación en este valor, mientras que existe una dependencia prácticamente lineal entre D_+ y el contenido de Aliquat 336, como se puede observar en la Figura 4.12.a.

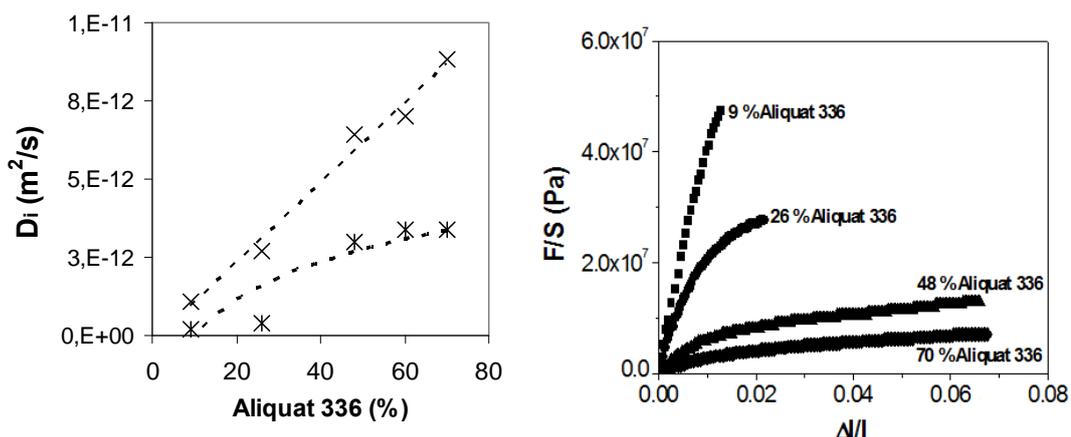


Figura 4.12. (a) Variación del coeficiente de difusión iónico D_i , (Cl^- (X) y Na^+ (K)), en función del contenido de Aliquat 336. (b) Curvas esfuerzo-deformación en función del contenido de Aliquat 336 [36].

A partir de los diferentes resultados obtenidos con las PIMs fabricadas con triacetato de celulosa como polímero y Aliquat 336 como transportador y plastificante, se podría proponer un contenido mínimo de 45-50% de Aliquat 336 para que las membranas presenten unas características adecuadas para el transporte aniónico, aunque también habría que considerar valores óptimos de otro tipo de parámetros, como puede ser la elasticidad de las membranas, tal como puede observarse en la Figura 4.12.b [36].

4.3. Membranas microporosas

En este apartado se estudia el comportamiento de dos membranas microporosas de fluoruro de polivinilideno (PVDF), una comercial y otra de fabricación propia, así como el efecto de otros factores y modificaciones en su comportamiento eléctrico. Para la elección del material se ha tenido en cuenta la buena estabilidad química y térmica del PVDF, aunque el carácter hidrofóbico de este material hace que aumente la tendencia a la colmatación (fouling) de las membranas, por lo que se las suele modificar superficialmente para incrementar su “hidrofilia”, o bien, favorecer su biocompatibilidad, dependiendo del tipo de aplicación considerada.

4.3.1. Membrana comercial

La membrana microporosa comercial utilizada en este estudio es de tipo simétrico y fue suministrada por Pall Corporation (USA), con un radio de poro nominal $\approx 0,1 \mu\text{m}$, espesor de $130 \mu\text{m}$ y, según la casa comercial, ha sido tratada con 2-metoxietanol con el

fin de reducir el carácter hidrofóbico del PVDF (tipo Versapor[®]). Esta membrana se va a denominar PVDF-C.

Estas membranas tienen utilización en procesos de filtración de proteínas, preevaporación, tratamiento de aguas residuales, y estructura de membranas líquidas soportadas [37-38]. Por esa razón, también se han modificado mediante recubrimiento superficial (externo e interno) por inclusión de la membrana PVDF-C en disoluciones de los compuestos orgánicos ya indicados, concretamente la mezcla lipídica descrita el apartado (4.2.1) y el compuesto Teo **1** (apartado 3.2.2), cuyas fórmulas químicas están indicadas en la Figura 4.5 y en la Figura 3.15, respectivamente. Esta modificación superficial también ha sido realizada por el Grupo del Dr. J.M. López Romero (Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Málaga), manteniendo distintas muestras de membrana PVDF-C en la disolución del compuesto correspondiente durante 2 horas, con agitación suave y a temperatura ambiente (membranas PVDF/lípidos y PVDF/Teo **1**, respectivamente).

Al tratarse de una membrana para microfiltración, también se ha considerado interesante analizar el efecto de su colmatación por proteína, tras la filtración de una disolución de 5 gr/l de la proteína BSA (membrana PVDF/BSA), como también se realizó en el capítulo anterior para una membrana con aplicación similar.

La presencia tanto de los compuestos modificantes como del BSA en la superficie externa de las membranas se ha determinado mediante el análisis de los espectros de XPS, y en la Tabla 4.8 se indican las concentraciones atómicas de los elementos característicos de las membranas. La detección de flúor en todas las membranas indica que, como resultado de la modificación/filtración, no se obtiene una capa que recubre total y uniformemente la superficie de la membrana soporte, siendo el proceso de filtración de la proteína el que proporciona un mayor recubrimiento.

Tabla 4.8. Porcentajes de concentraciones atómicas de los elementos encontrados en la superficie de las membranas*.

| Membrana | C 1s (%) | O 1s (%) | F 1s (%) | N 1s (%) | Si 2p (%) |
|---------------------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| PVDF-C | 52.0 | 1.9 | 45.6 | 0.5 | ----- |
| PVDF/lípidos | 69.3 | 6.3 | 23.5 | 0.3 | 0.6 |
| PVDF/Teo 1 | 64.2 | 11.3 | 19.5 | 4.7 | ----- |
| PVDF/BSA | 58.4 | 19.7 | 12.8 | 5.7 | 2.2 |

*Otros elementos no característicos con C.A. < 0.5% no se han indicado

En la Figura 4.13.a se representa el espectro C1s para las membranas PVDF-C, PVDF/BSA y PVDF/lípidos, mientras que en la Figura 4.13.b se comparan las membranas PVDF-C y PVDF/Teo 1. Todas las membranas muestran dos claros picos, correspondientes a los dos tipos de carbono presentes en la membrana PVDF-C (enlaces $-CH_2-$ a 286.7 eV y $-CF_2-$ a 291.0 eV), además, las tres membranas con compuestos orgánicos en su superficie muestran un hombro a la energía de enlace de 285.0 eV, asociado a carbono alifático y adventicio (i); mientras que la membrana PVDF/BSA también muestra otro hombro a 288.2 eV, debido a los grupos carboxilato de las amidas y amidas constituyentes de la proteína BSA (ii) [19, 39-40]. En la membrana PVDF/lípidos también se detecta otro hombro, de mucha menor intensidad, a E.E. 286 y 288.5 eV (iii) correspondiente a los enlaces $-C-OH$, $-C=O$ y $-COO-$ de los compuestos lipídicos [19].

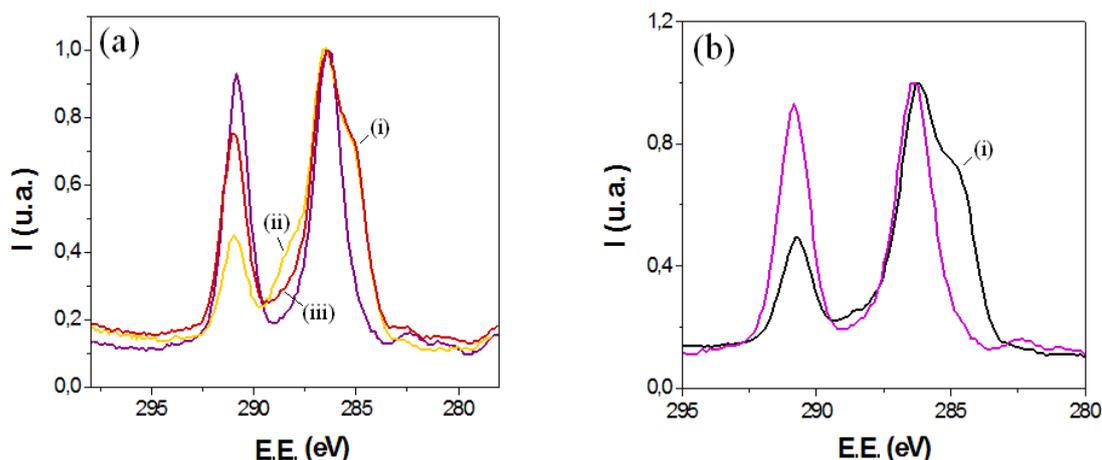


Figura 4.13. Espectros C1s para las membranas: (a) PVDF-C (■), PVDF/BSA (■) y PVDF/lípidos (■); (b) PVDF-C (■) y PVDF/Teo 1 (■).

A continuación se procede al análisis de las medidas de potencial de membrana, para las tres muestras estudiadas, que además de su caracterización eléctrica permitirá establecer la presencia de los compuestos orgánicos en los poros de las mismas. Al igual que se ha hecho en los apartados anteriores, en la Figura 4.14 se comparan los valores de potencial de membrana experimentales (puntos) y los teóricos (líneas continuas del mismo color) obtenidos con la Ec. (2.21), para cada una de las membranas. En la Figura 4.14.a se puede observar la gran diferencia, tanto en los valores como en el tipo de dependencia, entre las membranas PVDF-C, PVDF/BSA y PVDF/lípidos; de hecho, el comportamiento de estas dos muestras es similar al de las membranas celulósicas

estudiadas en el apartado anterior, que tenían carácter electronegativo, siendo más pronunciado el de la membrana colmatada con BSA.

Sin embargo, la modificación con Teo **1** de la membrana (Figura 4.14.b) parece darle un carácter más electropositivo (puntos negros rellenos), aunque lo que es más significativo, sería el carácter no estable de esta modificación, pues tanto los valores finales ($c_v > 0.05$ M NaCl) como los correspondientes a una nueva medida realizada con esa muestra (puntos grises rellenos), no se diferencian significativamente de los de la membrana PVDF-C. Este resultado podría ser debido a la formación, principalmente, de una capa o depósito del compuesto Teo **1** sobre la membrana de PVDF, en lugar de en los poros de la misma, por lo que su pérdida se podría asociar al propio proceso de medida. Este hecho también pone de manifiesto la importancia de una buena conjunción compuesto modificante/soporte para la obtención de una modificación con carácter estable.

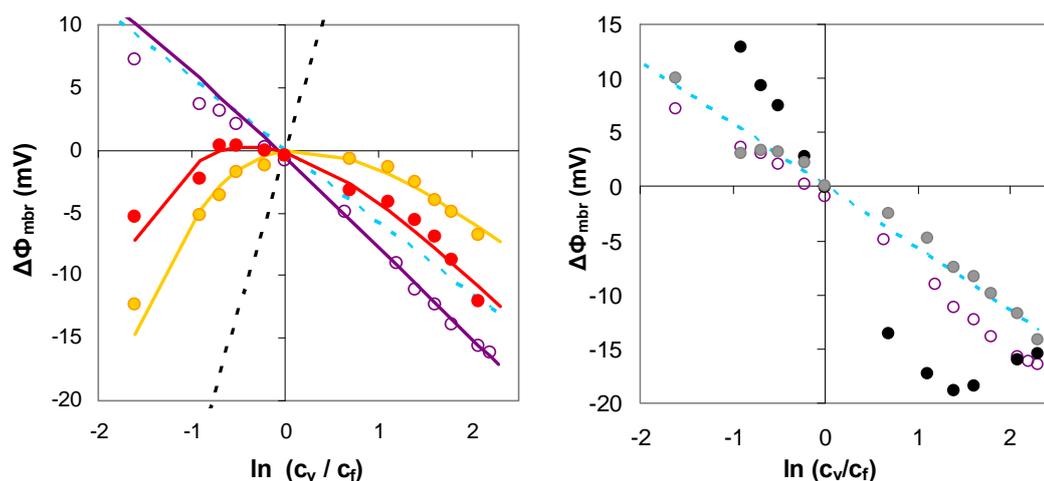


Figura 4.14. Potencial de membrana frente a $\ln(c_v/c_f)$, para $c_f = 10^{-2}$ M NaCl. Valores experimentales para las membranas: (a) PVDF-C (○), PVDF/BSA (●) y PVDF/lípidos (●). Valores teóricos (Ec.(2.21)) en líneas continuas de igual color; (b) PVDF/Teo **1** (serie 1, ●) y (serie 2, ●). Potencial de membrana intercambiadora de cationes ideal (— —), y potencial de difusión para disoluciones de NaCl (— —).

En la Tabla 4.9 se presentan los valores de los parámetros eléctricos y difusivos resultantes de los ajustes. La membrana PVDF-C tiene un carácter prácticamente neutro debido, principalmente, a su tamaño de poro relativamente grande; de hecho, los valores de los parámetros electroquímicos y difusivos son muy similares a los obtenidos para la membrana de alúmina Al-Ph, de tamaño de poro semejante pero material diferente, lo que ratifica la significativa influencia de este parámetro, como ya se determinó en el

capítulo anterior. Por otro lado, los resultados indicados en la Tabla 4.9 ponen de manifiesto que la presencia, tanto de la proteína BSA como del compuesto lipídico, suministra un carácter electronegativo al soporte PVDF-C, que puede ser debido a las propias sustancias, aunque también hay que considerar el efecto de la reducción del tamaño de poro/porosidad de las membranas PVDF/BSA y PVDF/lípidos. De hecho, la disminución en un 30% de la permeabilidad difusiva del NaCl en la membrana PVDF/lípidos con respecto a la original [41], parece confirmar esta última suposición.

Tabla 4.9. Parámetros eléctricos y difusivos resultantes de los ajustes realizados con la Ec. (2.21) para las membranas indicadas y $c_f=10^{-2}$ M NaCl.

| Membrana | X_f (M) | t_+ | D_+ (m ² /s) | D_- (m ² /s) | D_s (m ² /s) |
|--------------|----------------------|-------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| PVDF-C | $-0.5 \cdot 10^{-4}$ | 0.37 | $1.1 \cdot 10^{-9}$ | $1.9 \cdot 10^{-9}$ | $1.4 \cdot 10^{-9}$ |
| PVDF/BSA | $-6.0 \cdot 10^{-3}$ | 0.62 | $0.2 \cdot 10^{-9}$ | $0.13 \cdot 10^{-9}$ | $0.17 \cdot 10^{-9}$ |
| PVDF/lípidos | $-4.0 \cdot 10^{-3}$ | 0.64 | $0.2 \cdot 10^{-9}$ | $0.14 \cdot 10^{-9}$ | $0.17 \cdot 10^{-9}$ |

Con el fin de establecer la estabilidad de la membrana PVDF/lípidos, también se han realizado con ella medidas de potencial de flujo. En la Figura 4.15 se comparan los valores del potencial de flujo (a) y del potencial zeta (b) obtenidos para las membranas PVDF-C y PVDF/lípidos. Como puede observarse, la presencia de la sustancia lipídica en las paredes de los poros aumenta el valor negativo del potencial de flujo y, por tanto, del potencial zeta, pasando este último desde un valor prácticamente constante, $\zeta = -(5 \pm 1)$ mV, para la membrana PVDF-C, hasta un valor medio de $\zeta = -(25 \pm 4)$ mV para la PVDF/lípidos, lo que concuerda también con los resultados de potencial de membrana.

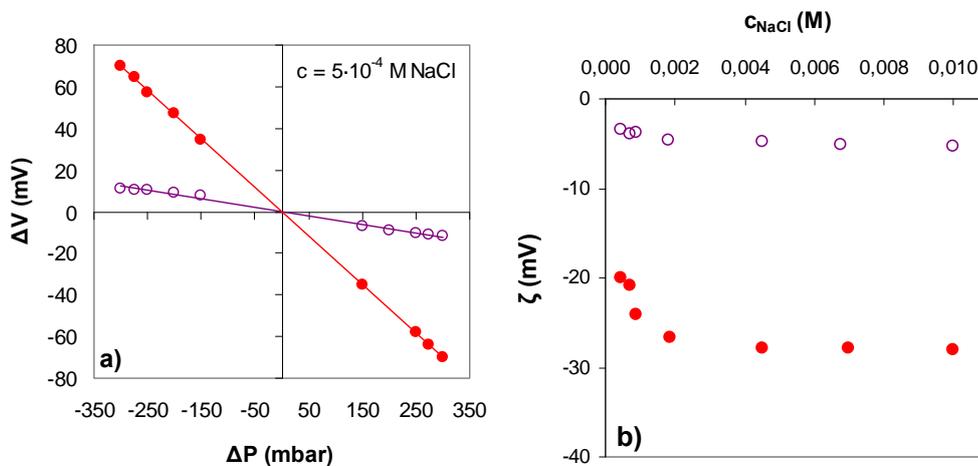


Figura 4.15. Valores de (a) potencial de flujo para $c = 5 \cdot 10^{-4}$ M NaCl; (b) potencial zeta, obtenidos con flujo a través de los poros, en función de la concentración de la disolución de NaCl, para las membranas PVDF-C (○) y PVDF/lípidos (●).

Además, estas medidas han permitido comprobar que la membrana biocompatibilizada por simple inmersión en una disolución de un compuesto lipídico, soporta gradientes de concentración y presión (hasta 300 kPa) sin que parezca que exista pérdida del mismo.

4.3.2. Membrana fabricada mediante electrospinning

La membrana microporosa de PVDF estudiada en este apartado se ha fabricado usando la técnica de electrospinning en la Unidad de Nanotecnología de la Universidad de Málaga, bajo la supervisión del Dr. Francisco de Paula Martín Jiménez. Estas membranas fibrosas poseen características de interés para microfiltración por su gran porosidad y permeabilidad, así como una elevada relación superficie-volumen, como ya se indicó en el Capítulo I. Sin embargo, este tipo de membranas no suelen presentar buena estabilidad mecánica, lo que limita su aplicación a nivel industrial. Estudios recientes indican que la combinación de materiales orgánicos e inorgánicos mediante inclusión de partículas cerámicas, podría mejorar sus propiedades mecánicas e hidrófilas y, por tanto, sus posibilidades de aplicación en procesos de filtración de disoluciones acuosas [42]. Por este motivo, también se ha estudiado el efecto de la modificación con partículas de SiO₂ y TiO₂ en el comportamiento eléctrico de esta membrana.

Como material para la fabricación de la membrana se ha utilizado el polímero fluoruro de polivinilideno-co-hexafluoropropileno (PVDF-HFP, de la casa ALDRICH[®]), que puede ofrecer ventajas en la posterior modificación de la membrana, al ser capaz de albergar mayores cantidades de disolución impregnante [43]. Para la preparación de la disolución se disolvieron 6.01 gr de PVDF-HFP en 150 ml de acetona, cuya mezcla se realiza lentamente a 50°C. La disolución se hace fluir a través de una boquilla mediante una bomba perfusora con un caudal de 25 ml/h, estableciendo una diferencia de potencial entre ésta y una placa recolectora (móvil) de unos 25 kV (intensidad de corriente $\approx 35 \mu\text{A}$). El sistema se mantiene en funcionamiento hasta la obtención de un espesor adecuado de membrana (en nuestro caso $\approx (85,0 \pm 0,5) \mu\text{m}$), en un proceso a temperatura ambiente y en ausencia de corrientes de aire [44]. En la Figura 4.16 se muestra un esquema de un sistema de electrospinning. La morfología de las fibras (diámetro, fibras en forma de cuerda o incluyendo gotas) se puede controlar

mediante la selección de los parámetros del proceso de electrospinning como son el caudal de disolución y el voltaje, junto con la viscosidad de la disolución.

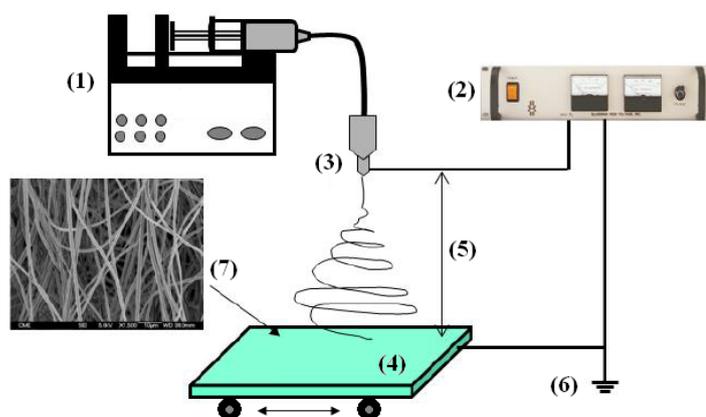


Figura 4.16. Esquema del sistema de electrospinning. (1) Bomba peristáltica con jeringa contenedora de la disolución polimérica, (2) fuente de alto voltaje, (3) aguja (polo negativo o cátodo), (4) placa colectora móvil (polo positivo o ánodo), (5) distancia entre la punta de la aguja y la placa colectora, (6) conexión a tierra y (7) fibras generadas [44].

Las membranas resultantes (membranas PVDF-Elpnn) se dejaron secar aproximadamente 48 horas, para asegurar la evaporación de la acetona residual. Finalmente, mediante la aplicación de un tratamiento térmico en horno a 100 °C durante 1 hora, se obtiene la membrana PVDF-Elpnn-H.

Para la modificación de la membrana con SiO₂, se preparó una disolución al 60% en peso (basado en el peso de la membrana de PVDF-Elpnn a modificar) de tetraetil ortosilicato (TEOS, de ALDRICH®) en isopropanol (PANREAC) empelando una relación de volúmenes (vol. isopropanol/vol. TEOS) \approx 1000, y medio ácido (se añadieron 0,5 ml de ácido acético glacial, PANREAC) con una relación vol. isopropanol/vol. ácido \approx 25), aplicando agitación en atmósfera de N₂ y a temperatura ambiente durante 1 hora y 30 minutos aproximadamente (método sol-gel). La membrana se introdujo en dicha disolución, con suave agitación ocasional, durante unas 16-20 horas, tras lo que se dejó secar al aire durante 24 horas, y posteriormente, se introdujo en un horno a 100°C durante 1h, obteniéndose la membrana PVDF-Elpnn/SiO₂-H [42, 45].

La preparación de la disolución impregnante con partículas de TiO₂ se realizó siguiendo el mismo procedimiento, partiendo ahora de nanopulvos de anatasa

(partículas menores de 25nm, ALDRICH®). En este caso se usó la relación vol. isopropanol/vol. TEOS \approx 1700. La membrana obtenida, después de calentamiento, se denomina membrana PVDF-Elpnn/TiO₂-H. En la denominación de estas membranas se han omitido las siglas “HFP” (hexafluoropropileno) para abreviar la nomenclatura.

En la Figura 4.17, se muestran las fotografías SEM de las membranas fabricadas por electrospinning, tanto original como modificadas, donde puede apreciarse la característica estructura fibrosa y gran porosidad de estas membranas, así como la presencia de las partículas cerámicas en el caso de las membranas modificadas (Figuras 4.17.b y c). Estas figuras son similares a las de membranas de electrospinning obtenidas por distintos autores [42, 46].

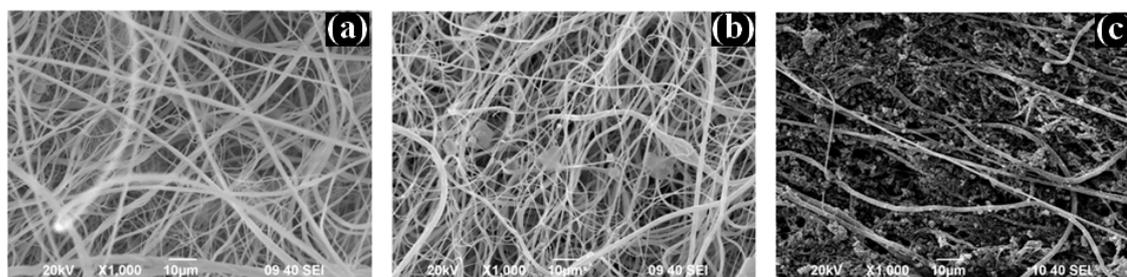


Figura 4.17. Fotografías SEM de la superficie de las membranas: (a) PVDF-Elpnn-H; (b) PVDF-Elpnn/SiO₂-H; (c) PVDF-Elpnn/TiO₂-H;

Puesto que en el apartado anterior se ha estudiado el comportamiento eléctrico de la membrana comercial PVDF-C, se ha considerado interesante modificar también esa membrana con los mismos materiales cerámicos, con el fin de establecer su efecto en el comportamiento eléctrico de la misma.

Tal como se indicó en el Capítulo II, el microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-6490L V) tiene como herramienta adicional el módulo de adquisición de datos “INCA X-stream” que permite analizar la composición microelemental de la superficie de las membranas. En las Figuras 4.18 y 4.19, se presentan los resultados de los análisis realizados a las membranas modificadas con SiO₂ y TiO₂, tanto para el caso de la membrana de electrospinning (Figuras 4.18) como de la comercial (Figuras 4.19), en puntos representativos de diferentes zonas de las membranas.

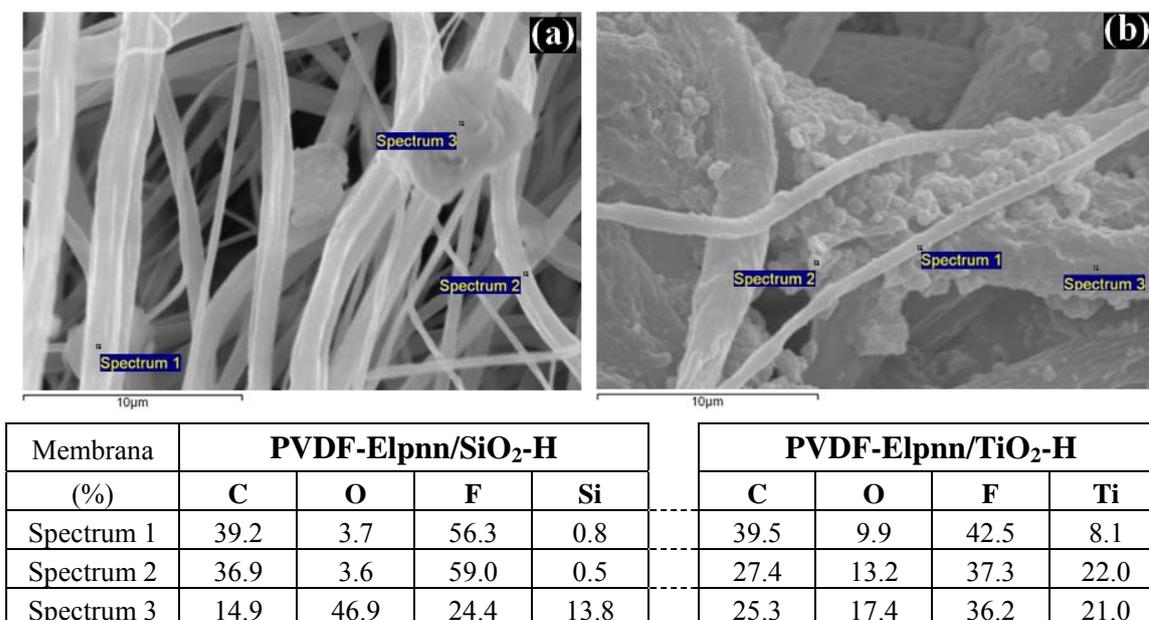


Figura 4.18. Análisis microelemental (%) de los elementos superficiales de las membranas (a) PVDF-Elpnn/SiO₂-H y (b) PVDF-Elpnn/TiO₂-H.

Los puntos 1 y 2 en la Figura 4.18.a, correspondientes a zonas más lisas de la superficie de la membrana PVDF-Elpnn/SiO₂-H (indicados por el software como “spectrum”), muestran un mayor contenido de flúor que de carbono, lo que puede asociarse con la composición del polímero base (PVDF-HFP), mientras que el pequeño (%) de silicio se asocia a escasas cantidades de sílice o a contaminación. El aumento considerable de silicio y oxígeno observado en el análisis de la zona 3 indica claramente la presencia de partículas de SiO₂ en ese punto de la membrana. En el caso de la membrana PVDF-Elpnn/TiO₂-H (Figura 4.18.b) se observa una distribución más uniforme de las partículas de TiO₂ sobre las fibras de PVDF, como se deduce del análisis obtenido en los tres puntos indicados, pero también parece que existen restos de los compuestos utilizados en la fabricación.

El análisis de la membrana comercial modificada con SiO₂ (Figura 4.19.a) muestra en los puntos 1 y 2 la relación carbono/flúor ≈ 1 del polímero base (PVDF), y la correspondiente a SiO₂ en el punto 3. Para la membrana PVDF-C/TiO₂-H (Figura 4.19.b), también se ha obtenido la estequiometría correspondiente a la partícula modificante en los puntos 1 y 3, mientras que en el punto 2 existe un déficit de oxígeno.

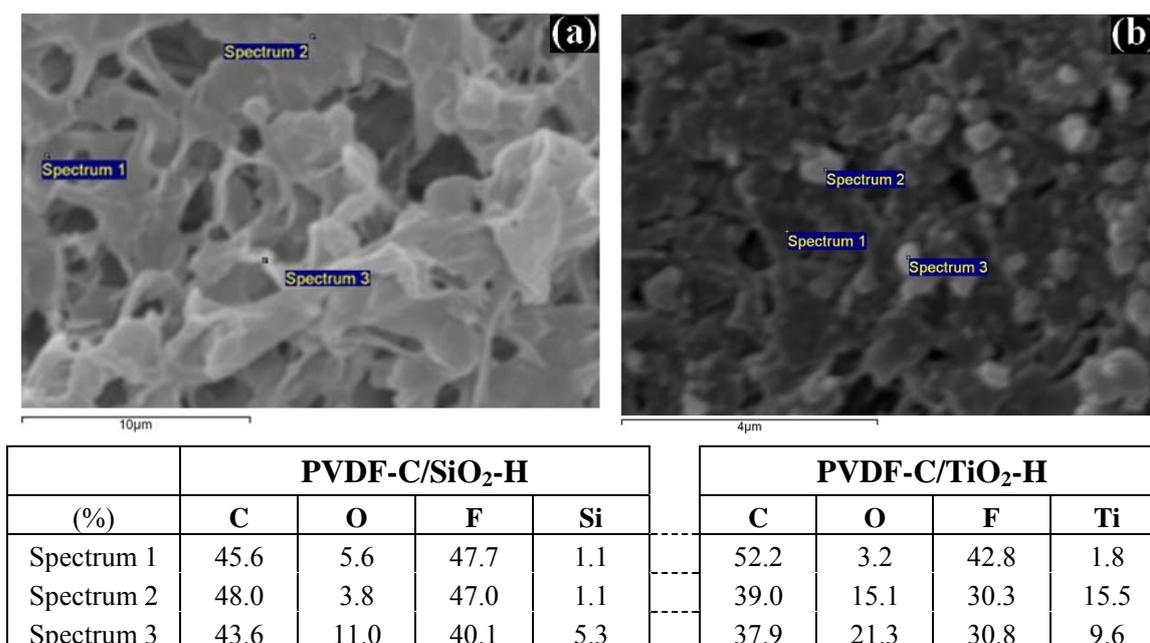


Figura 4.19. Análisis microelemental (%) de los elementos superficiales de las membranas (a) PVDF-C/SiO₂-H y (b) PVDF-C/TiO₂-H.

Por otro lado, también hay que señalar la distinta estructura y porosidad de las membranas obtenidas por electrospinning y comerciales, tal como se observa claramente en las micrografías SEM mostradas en las Figuras 4.18 y 4.19.

Los resultados de las medidas de potencial de membrana para distintas razones de las concentraciones de NaCl a ambos lados de las distintas membranas estudiadas, se han representado en la Figura 4.20.a y 4.20.b (comercial). En ambos casos, los puntos huecos corresponden a las muestras sin modificar y los rellenos a las impregnadas con SiO₂ y TiO₂, y como puede observarse, en todos los casos se obtienen dependencias prácticamente lineales. En el caso de las membranas de electrospinning, la inclusión de partículas de SiO₂ parece afectar ligeramente al tramo difusivo, mientras que la presencia de las partículas de TiO₂ modifica los valores en todo el rango de concentraciones. En el caso de la membrana comercial, esta última modificación sólo parece afectar a la parte Donnan (bajas concentraciones).

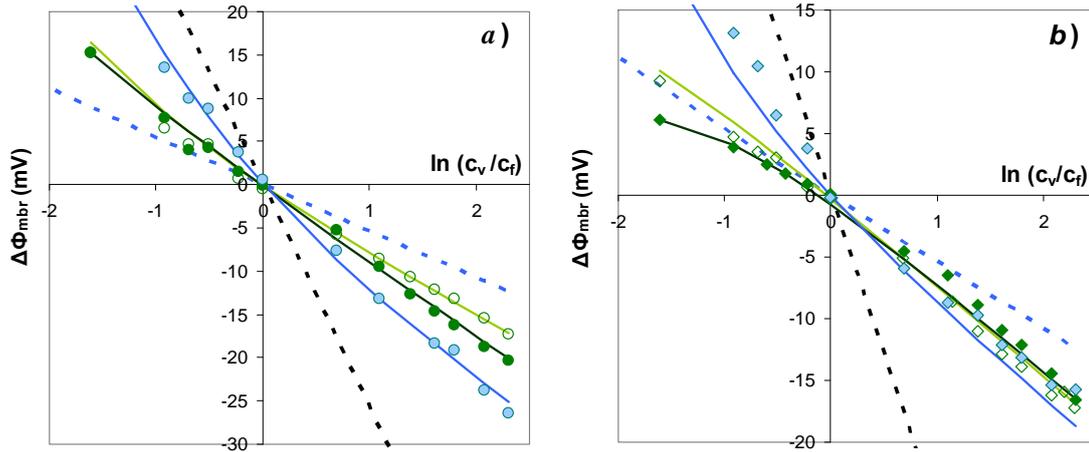


Figura 4.20. Potencial de membrana frente a $\ln(c_v/c_f)$, para $c_f=10^{-2}$ M NaCl. Valores experimentales para las membranas: (a) PVDF-Elpnn-H (\circ), PVDF-Elpnn/SiO₂-H (\bullet) y PVDF-Elpnn/TiO₂-H (\circ). (b) PVDF-C-H (\diamond), PVDF-C/SiO₂-H (\blacklozenge) y PVDF-C/TiO₂-H (\diamond). Valores teóricos (Ec.(2.21)): líneas continuas de igual color. Potencial de membrana intercambiadora de cationes ideal ($- -$), y potencial de difusión para disoluciones de NaCl ($- -$).

En la Tabla 4.10 se indican los resultados de los parámetros obtenidos mediante el ajuste de los datos con la Ec. (2.21).

Tabla 4.10. Parámetros eléctricos y difusivos resultantes de los ajustes realizados con la Ec. (2.21) para las membranas indicadas y $c_f=10^{-2}$ M NaCl.

| Membrana | X_f (M) | t_+ | D_+ (m ² /s) | D_- (m ² /s) | D_s (m ² /s) |
|--------------------------------|----------------------|-------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| PVDF-Elpnn-H | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | 0.37 | $1.1 \cdot 10^{-9}$ | $1.9 \cdot 10^{-9}$ | $1.4 \cdot 10^{-9}$ |
| PVDF-Elpnn/SiO ₂ -H | $0.4 \cdot 10^{-3}$ | 0.34 | $1.0 \cdot 10^{-9}$ | $1.9 \cdot 10^{-9}$ | $1.3 \cdot 10^{-9}$ |
| PVDF-Elpnn/TiO ₂ -H | $5.0 \cdot 10^{-3}$ | 0.33 | $0.9 \cdot 10^{-9}$ | $2.0 \cdot 10^{-9}$ | $1.3 \cdot 10^{-9}$ |
| PVDF-C | $-0.5 \cdot 10^{-4}$ | 0.37 | $1.1 \cdot 10^{-9}$ | $1.9 \cdot 10^{-9}$ | $1.4 \cdot 10^{-9}$ |
| PVDF-C/SiO ₂ -H | $-1 \cdot 10^{-3}$ | 0.36 | $1.1 \cdot 10^{-9}$ | $1.9 \cdot 10^{-9}$ | $1.4 \cdot 10^{-9}$ |
| PVDF-C/TiO ₂ -H | $2.0 \cdot 10^{-3}$ | 0.36 | $1.1 \cdot 10^{-9}$ | $1.9 \cdot 10^{-9}$ | $1.4 \cdot 10^{-9}$ |

En todos los casos se han obtenido valores pequeños de la carga fija en las membranas, que no afectan a los coeficientes difusivos, muy similares a los correspondientes en ausencia de membrana, debido principalmente a su estructura tan porosa. Quizás se podría destacar la carga positiva dada por las partículas de TiO₂, de acuerdo con lo observado en la Figura 4.20. Pero aunque los valores de carga fija de

estas últimas membranas puedan ser similares a los obtenidos en otros apartados, el tipo de estructura hace que no tenga prácticamente efecto en el transporte.

Por tanto, la posible mejora de las propiedades mecánicas o hidrofóbicas de las membranas como resultado del tratamiento con óxidos cerámicos, no supone modificación en el comportamiento eléctrico de las mismas.

4.4. Membranas compuestas de ósmosis inversa

La ósmosis inversa (O.I.) es un proceso de separación por membranas totalmente establecido en la actualidad, principalmente para la desalación de agua (mar y salobre). De hecho, el Plan Hidrológico Nacional aprobado en 2005 prevé un aporte de agua de unos 700 hm³/año procedente de plantas desaladoras instaladas en diferentes puntos de la costa mediterránea. Como se indicó en el Capítulo I, las membranas de ósmosis inversa son de tipo compuesto (capa activa/capa porosa), siendo la capa activa densa la que confiere su alto rechazo salino, mientras que la capa porosa suministra la estabilidad mecánica necesaria para soportar las elevadas presiones utilizadas en este proceso. En la Figura 4.21 se muestra una fotografía general de la instalación (a) y de uno de los módulos después de su utilización (b), correspondientes a una planta desaladora por ósmosis inversa.



Figura 4.21. Fotografías de módulos de membrana de ósmosis inversa con configuración en espiral: (a) Disposición en planta; (b) Fallos debidos a ensuciamiento y a la formación de canales por acumulación de partículas.

La membrana estudiada en este apartado es de la casa comercial Koch Membrane Systems, está formada por una capa activa de poliamida (PA, capa densa) sobre un soporte poroso de polisulfona (PS), y se utiliza en el tratamiento de aguas salobres a baja presión, presentando un rechazo salino del 99%. Esta membrana fue enviada por la

empresa Genesys International, dedicada a la autopsia de membranas, para que se realizara un estudio del comportamiento eléctrico de su capa activa mediante medidas electrocinéticas, de potencial zeta, tanto de una muestra de membrana sin usar (blanco, muestra PA/PS-BL) como de otras muestras modificadas, una de ellas en planta (daño físico, PA/PS-DF) y otra por ataque químico en el Laboratorio con bisulfito sódico a pH bajo (daño químico, PA/PS-DQ). El interés de este tipo de análisis se deriva de posibles cambios en las membranas durante su funcionamiento como resultado, principalmente, del tratamiento del agua utilizada y de la limpieza de la propia membrana, así como de su envejecimiento, compactación o posibles fallos del sistema [47]. Este tipo de efectos implican una reducción de la vida esperada para las membranas, así como costes adicionales derivados de un aumento de la presión, tareas de mantenimiento y limpieza adicionales del sistema. En la actualidad, aproximadamente un 20% de los fallos de los sistemas de desalación mediante membranas de O.I. se deben a la formación de canales intramembranarios, consecuencia del anclaje de partículas en su interior, así como a fisuras en la cubierta externa de los módulos de membranas por motivos de sobrepresión [48].

La empresa Genesys International también suministró las concentraciones atómicas de los elementos característicos detectados en la superficie de poliamida de cada una de las membranas, obtenidas mediante XPS, que se indican en la Tabla 4.11. Además, en la última columna de esa Tabla, también se indican los valores medios de ángulo del contacto para cada membrana. Estos resultados no muestran diferencias entre la membrana original y la usada en planta, mientras que para la membrana PA/PS-DQ se observa un aumento en el porcentaje de oxígeno ($\approx 9\%$) y una disminución de la concentración de nitrógeno (12.5%), que se pueden asociar a posibles procesos de oxidación como consecuencia del ataque químico.

Tabla 4.11. Porcentajes de concentraciones atómicas C.A. (%) elemental y valores medios de ángulo de contacto, $\langle\alpha\rangle$, obtenidos para la superficie de poliamida de las membranas indicadas

| | $\langle\text{C } 1s\rangle$ (%) | $\langle\text{O } 1s\rangle$ (%) | $\langle\text{N } 1s\rangle$ (%) | $\langle\alpha\rangle$ |
|----------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| PA/PS-BL | 71.3 | 22.9 | 5.2 | 49 ± 6 |
| PA/PS-DF | 71.2 | 22.9 | 5.5 | 40 ± 6 |
| PA/PS-DQ | 70.3 | 25.0 | 4.5 | 37 ± 5 |

*Suministrados por Genesys International

La determinación del potencial zeta (ζ) para las tres muestras se realizó a partir de medidas del potencial de flujo tangencial, enfrentando las capas de poliamida de dos trozos de cada una de las membranas (ver Figura 2.11.b), para diferentes concentraciones de NaCl. En la Figura 4.22.a se muestra la variación del potencial de flujo con la presión para las tres membranas ($c = 5 \cdot 10^{-3}$ M). Como se indicó en el Capítulo 2, la pendiente de estas rectas corresponde al coeficiente de potencial de flujo, obteniéndose el potencial zeta a partir de esos valores (Ec. (2.38)). Los resultados correspondientes a cada concentración y membrana se muestran en la Fig. 4.22.b.

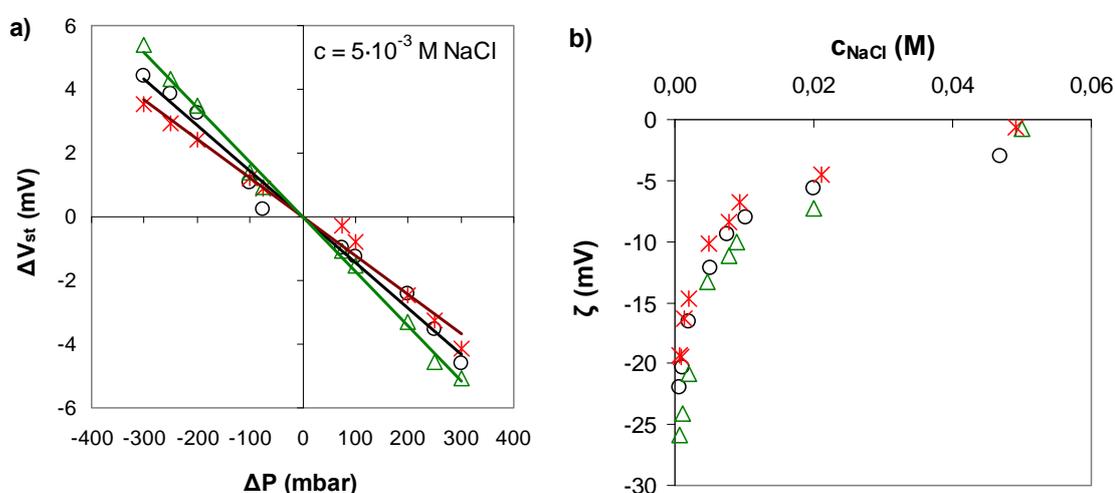


Figura 4.22. (a) Valores de potencial de flujo en función de la presión para una concentración $c = 5 \cdot 10^{-3}$ M, y (b) valores de potencial zeta en función de la concentración de la disolución de NaCl. Medidas realizadas en configuración tangencial del flujo, para las membranas: PA/PS-BL (○), PA/PS-DF (×) y PA/PS-DQ (△).

Como puede observarse, las tres membranas muestran el mismo tipo de comportamiento eléctrico, con tendencia a potencial cero al aumentar la concentración de electrolito. En general, los valores de potencial zeta correspondiente a las membranas PA/PS-BL y PA/PS-DF apenas se diferencian entre sí, lo que supone que no existe prácticamente modificación eléctrica en la capa activa de poliamida como resultado del trabajo en planta de la membrana PA/PS-DF. Sin embargo, los valores obtenidos con la membrana PA/PS-DQ parecen indicar un carácter más electronegativo de su superficie.

La modificación en el comportamiento eléctrico de la capa activa densa de poliamida está generalmente asociada a una disminución del alto rechazo salino, lo

suele implicar el recambio de la membrana y el aumento en el coste del producto, como se ha indicado anteriormente. Sin embargo, otro factor indicativo del deterioro de una membrana, es la variación del flujo, y este hecho también podría producirse por la modificación de la capa porosa de polisulfona. Por esta razón, se consideró adecuado realizar medidas que den información sobre el comportamiento de la membrana completa, y no sólo de una de sus capas, recurriendo a las medidas de potencial de membrana, tal como se ha hecho con el resto de las muestras estudiadas en la Tesis. Dada la estructura asimétrica de las membranas de ósmosis inversa, las medidas de potencial de membrana en las dos orientaciones opuestas del flujo de electrolito (dependiendo de los valores de c_v y c_f), pueden dar resultados diferentes, tal como se indica en el esquema representado en la Fig. 4.23.

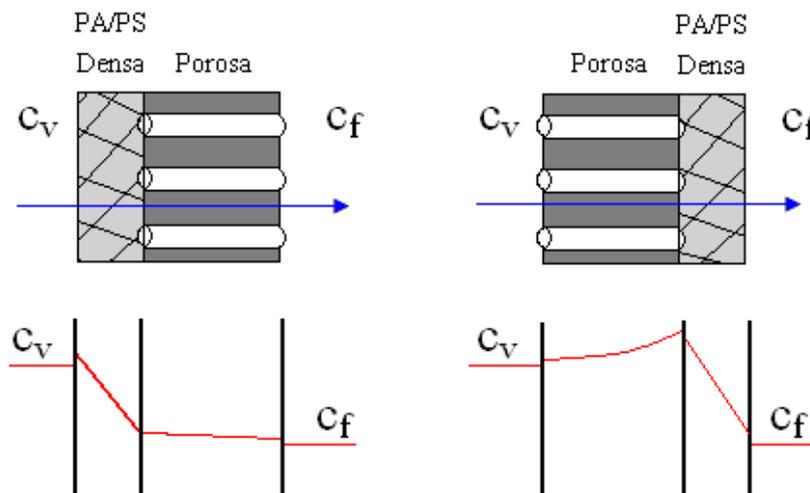


Figura 4.23. Esquema del perfil de concentraciones (—) en la membrana, en función de la orientación de la membrana respecto del gradiente de concentraciones: (a) Capa densa junto a c_v ; (b) Capa porosa junto a c_v ; Línea de flujo de electrolito (—) correspondiente a intervalo de concentraciones en que $c_v > c_f$.

En la Figura 4.24, se han representado los valores del potencial de membrana para las tres muestras. En concreto, la Figura 4.24.a corresponde a los valores obtenidos para el caso en que la capa densa de poliamida está en contacto con la concentración variable, c_v , y la Figura 4.24.b a la situación opuesta. En estas figuras se puede observar que, independientemente del sentido del flujo, el comportamiento de la membrana PA/PS-DF apenas difiere del de la membrana original PA/PS-BL en todo el rango de concentraciones, estando sus valores muy próximos a los del potencial de difusión de la

disolución. Esto indicaría un carácter prácticamente neutro para ambas membranas, asociado a la mayor influencia del soporte poroso en el transporte difusivo de iones. Sin embargo, los valores obtenidos con la membrana PA/PS-DQ muestran un comportamiento bastante diferente, con dos ramas de pendiente opuesta para $c_v \leq 10^{-2}$ M y $c_v \geq 10^{-2}$ M, más similar al de las membranas con carga negativa analizadas en apartados anteriores. Este carácter electronegativo de la membrana PA/PS-DQ completa parece indicar una influencia más notoria de la capa de poliamida, de acuerdo con los resultados de potencial zeta.

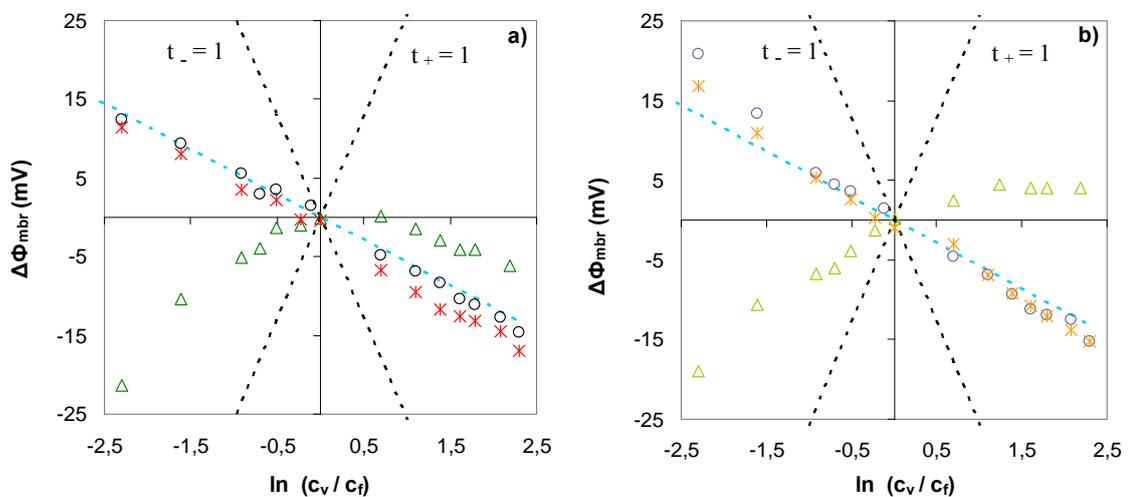


Figura 4.24. Potencial de membrana frente a $\ln(c_v/c_f)$, con $c_f = 10^{-2}$ M NaCl. (a) Capa densa junto a c_v , membranas PA/PS-BL (○), PA/PS-DF(×) y PA/PS-DQ (△); (b) Capa porosa junto a c_v , membranas PA/PS-BL (○), PA/PS-DF(×) y PA/PS-DQ (△). Potencial de membrana ideal (— —) intercambiadora de cationes (pendiente positiva) e intercambiadora de aniones (pendiente negativa), y potencial de difusión para disoluciones de NaCl (— —).

En la Tabla 4.12 se presentan los valores de la concentración de carga fija efectiva y del número de transporte catiónico, resultantes de los ajustes de los datos indicados en la Figura 4.24, para cada membrana y orientación, y concordantes con las indicaciones anteriores. Hay que indicar que, en el caso de estas membranas, estos valores “globales” no representan su comportamiento eléctrico en el proceso de Ósmosis Inversa, pues el alto rechazo de los iones de la disolución que atraviesa la membrana debido a una diferencia de presión, se debe únicamente a la capa densa de poliamida.

Tabla 4.12. Parámetros eléctricos resultantes de los ajustes realizados con la Ec. (2.21) para las membranas indicadas y $c_f=10^{-2}$ M NaCl.

| Membrana | Orientación flujo | X_f (M) | t_+ |
|----------|------------------------|-----------------------|-------|
| PA/PS-BL | Capa densa junto c_v | $- 0.2 \cdot 10^{-3}$ | 0.37 |
| PA/PS-BL | Capa densa junto c_f | $0.4 \cdot 10^{-3}$ | 0.37 |
| PA/PS-DF | Capa densa junto c_v | $- 0.5 \cdot 10^{-3}$ | 0.35 |
| PA/PS-DF | Capa densa junto c_f | $0.2 \cdot 10^{-3}$ | 0.38 |
| PA/PS-DQ | Capa densa junto c_v | $- 3.0 \cdot 10^{-3}$ | 0.43 |
| PA/PS-DQ | Capa densa junto c_f | $- 3.0 \cdot 10^{-3}$ | 0.50 |

Con el fin de establecer si el comportamiento diferenciado de la membrana PA/PS-DQ pudiera ser consecuencia de cambios en su morfología, se realizaron diferentes fotografías SEM de la superficie y de cortes transversales de las tres membranas. Una selección de esas fotografías se muestra en la Figura 4.25, donde se puede observar de forma clara la estructura asimétrica de las membranas (realizadas con el Equipo Helios Nanolab 650, por la Dra. Rocío Romero Pareja, Técnico de Microscopía SEM FIB de la Unidad de Nanotecnología de la Universidad de Málaga). No se ha encontrado ningún tipo de daño en los distintos puntos (tanto en la superficie como en los cortes) analizados de las membranas PA/PS-BL y PA/PS-DF. Sin embargo, en el caso de la membrana PA/PS-DQ si se ha obtenido, en uno de los cortes, la completa desaparición de la subcapa porosa en una zona próxima a un defecto superficial, como se puede observar en Figura 4.26. Esta posible destrucción de la capa de polisulfona como consecuencia del tratamiento químico (aunque pueda ocurrir únicamente en localizaciones particulares), explicaría los resultados de las medidas de potencial de membrana.

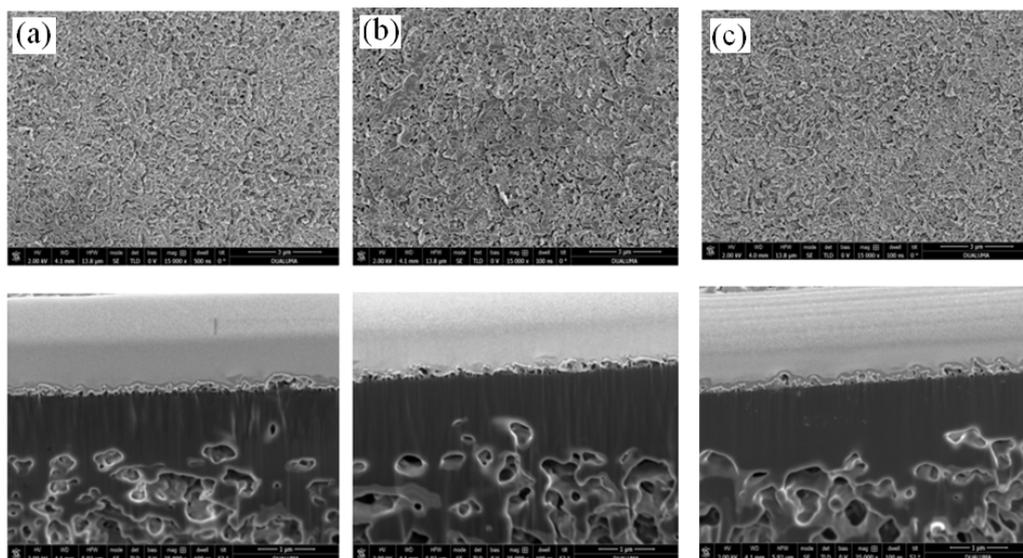


Figura 4.25. Imágenes SEM de la superficie de la capa de poliamida (fila superior) y cortes transversales (fila inferior) de las membranas: (a) PA/PS-BL, (b) PA/PS-DF, (c) PA/PS-DQ.

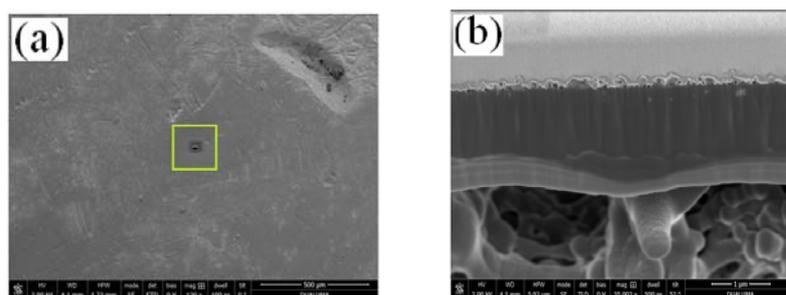


Figura 4.26. Imagen SEM de la superficie de la capa de poliamida (a) y corte transversal (b) de la membrana PA/PS-DQ (realizado en la zona recuadrada).

Por tanto, teniendo en cuenta los resultados, tanto de potencial zeta como de potencial de membrana, parece correcto suponer que el trabajo en planta de la membrana no ha causado ningún cambio significativo, ni en la capa densa ni en la porosa, mientras que el tratamiento en el Laboratorio con bisulfito sódico podría haber modificado significativamente, aunque de manera puntual, la capa porosa, y de forma más leve el comportamiento eléctrico de la capa de poliamida.

Estos resultados también muestran la importancia de analizar las membranas en su conjunto, incluso para este tipo de membranas en las que el soporte poroso se supone no-activo, con el fin de tener una representación lo más completa posible que permita explicar su comportamiento en diferentes supuestos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] V. Romero, M.I. Vázquez, J. Benavente, J. Membr. Sci., 433 (2013) 152–159.
- [2] V. Romero, L. Peláez, M.I. Vázquez, J. Benavente, Desalin. Water. Treat., 27 (2011) 159–166.
- [3] <http://www.spectrumlabs.com/filtration/PoreSize.html>.
- [4] E. Ferjani, M. Mejdoub, M.S. Roudesli, M.M. Chehimi, D. Picard, M. Delamar, J Membr. Sci., 165 (2000) 125.
- [5] M. Fontyn, K. van't Riet, B.H. Bijsterbosch, Colloids Surf., 54 (1991) 331-347.
- [6] M.J. Ariza, A. Cañas, J. Benavente, Surf. Interface Anal., 30 (2000) 425.
- [7] C.J. van Oss, Science, 139 (1963) 1123–1125.
- [8] M. Pointie, J. Membr. Sci., 154 (1999) 213–220.
- [9] A. Cañas, M.J. Ariza, J. Benavente, J. Colloid Interface Sci., 246 (2002) 150–156.
- [10] Y. Kimura, H.-J. Lim, T. Iijima, J. Membr. Sci., 18 (1984) 285-296.
- [11] M.I. Vázquez, J. Benavente, J. Membr. Sci., 219 (2003) 59–67.
- [12] M.I. Vázquez, V. Romero, J. Hierrezuelo, R. Rico, J.M. López-Romero, M.R. López-Ramírez, J. Benavente, J. Membr. Sci., 370 (2011) 70–75.
- [13] L. Gelde, M.I. Vázquez, J. Benavente, Polymer Testing, 30 (2011) 457–462.
- [14] J. Benavente, M.I. Vázquez, J. Hierrezuelo, R. Rico, J.M. López-Romero, M.R. López-Ramírez, J. Membr. Sci., 355 (2010) 45–52.
- [15] M.I. Vázquez, L. Peláez, J. Benavente, J.M. López-Romero, R. Rico, J. Hierrezuelo, E. Guillén, M.R. López-Ramírez, J. Pharm. Sci., 100 (11) (2011) 4815-4822.
- [16] A.R. Ferreira, N. Costa, F. Freitas, M.A.M. Reis, V.D. Alves, I. M. Coelho, International Conference on Food Innovation, FoodInnova 2010 (Valencia, España).
- [17] F. Freitas, V.D. Alves, M. Carvalheira, N. Costa, R. Oliveira, M.A.M. Reis, Carbohydr. Polym., 78 (2009) 549–556.
- [18] M.V. Martínez de Yuso, E. Rodríguez Castellón, J. Benavente, Procedia Engineering, 44 (2012) 1204-1206.
- [19] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp., (1992).
- [20] M.I. Vázquez, R. de Lara, J. Benavente, J. Colloid Interface Sci., 328 (2008) 331–337.
- [21] J.D. Ramos, C. Milano, V. Romero, S. Escalera, M.C. Alba, M.I. Vázquez, J. Benavente, J. Membr. Sci., 352 (2010) 153–159.
- [22] L. Peláez, M.I. Vázquez, V. Romero, J. Hierrezuelo, E. Guillén, J.M. López-Romero, J. Benavente, ICOM 2011 (Amsterdam).
- [23] J. Hierrezuelo, J. Benavente, J.M. López-Romero, M.V. Martínez de yuso, E. Rodríguez-Castellón, Med. Chem., 8 (2012) 541-548.
- [24] J. Hierrezuelo, L. Peláez, J. Benavente, J.M. López-Romero, R. Rico, R. Armengol, Bioengineered Nanomaterials (Capítulo X), Ed.: A. Tiwori, CRC Press, 2013.

- [25] N. Gizli, S. Cınarlı, M. Demirciog˘lu, *Sep. Purif. Technol.*, 97 (2012) 96–107.
- [26] S. Kagaya, Y. Ryokan, R. W. Cattrall, S. D. Kolev, *Sep. Purif. Technol.*, 101 (2012) 69–75.
- [27] L.D. Nghiem, P. Mornane, I.D. Potter, J.M. Perera, R.W. Cattrall, S.D. Kolev. *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 7–41.
- [28] R. Güell, E. Anticó, S. D. Kolev, J. Benavente, V. Salvadó, C. Fontàs, *J. Membr. Sci.*, 383 (2011) 88– 95.
- [29] R. Kumar, A.K. Pandey, M.K. Sharma, L.V. Panicker, S. Sodaye, G. Suresh, Shobha V. Ramagiri, J.R. Bellare, and A. Goswami, *J. Phys. Chem. B*, 115 (2011) 5856–5867.
- [30] P.A.Z. Suarez, V.M. Selbach, J.E.L. Dullius, S. Einloft, C.M.S. Piatnick, D.S. Azambuja, R.F. Souza, J. DuPont, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 2533–2535.
- [31] P. Bonhôte, A.P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 1168–1178.
- [32] S. Sodaye, G. Suresh, A.K. Pandey, A. Goswami, *J. Membr. Sci.*, 295 (2007) 108–113.
- [33] V. Romero, M. V. Martínez de Yuso, A. Arango, E. Rodríguez-Castellón, and J. Benavente, *Int. J. Electrochem.*, Hindawi Publishing Corporation, Volume 2012, Article ID 349435, 9 pages.
- [34] L.A. Neves, J. Benavente, I. M. Coelho, J. G. Crespo, *J. Membr. Sci.*, 347 (2010) 42–52.
- [35] J.A. Ibáñez, *Fundamentos de los procesos de Transporte y Separación en Membranas*, Secretariado de Publicaciones, Universidad de Murcia, (1989).
- [36] M.I. Vázquez, V. Romero, C. Fontàs, E. Anticó, J. Benavente, *J. Membr. Sci.*, accesible on-line 7-1-2014.
- [37] J.-Y. Wang, F. Liu, Z.-L. Xu, K. Li, *Chem. Eng. Sci.*, 65 (2010) 3322–3330.
- [38] F. Liu, M.R. Moghareh Abed, K.Li, *Chem. Eng. Sci.*, 66 (2011) 27–35.
- [39] M.J. Ariza, E. Rodríguez-Castellón, R. Rico, J. Benavente, M. Muñoz, M.J. Oleinikova, *J. Colloid Interface Sci.*, 226 (2000) 151-158.
- [40] G. Iucci, G. Polzonetti, G. Infantem, L. Rossi. *Surf. Interface Anal.*, 36 (2004) 724–728.
- [41] V. Romero, L. Gelde, M.I. Vázquez, J. Hierrezuelo, J.M. López Romero, J. Benavente, *Int. Surface Science Conference*, 2013, París (Francia).
- [42] Y.-J. Kim, C. Hyun Ahn, M. Ok Choi., *Eur. Polym. J.*, 46 (2010) 1957–1965.
- [43] J. Wilson, G. Ravi, M. Anbu Kulandainathan. *Polímeros*, 16 (2) (2206) 88-93.
- [44] M. Essalhi, M. Khayet, C. Cojocar, M.C. García-Payo and P. Arribas. *The Open Nanoscience journal*, 7 (2013) 8-17.
- [45] H. Choi, E. Stathatos, D. Dionysiou, *Appl. Catal. B*, 63 (2006) 60–67.
- [46] X. Zhang, Y. Wang, Y. You, H. Meng, J. Zhang, X. Xu, *Appl. Surf. Sci.*, 263 (2012) 660–665.
- [47] C.G. López Muñoz, V. Romero, E. Rodríguez Castellón, D. Caño, R. Pérez Recuerda, J. Benavente, *ANQUE 2012* (Sevilla, España).
- [48]<http://www.genesysro.com>

CONCLUSIONES

1. El análisis mediante modelos basados en la teoría TMS de las medidas de potencial de membrana, realizadas con disoluciones de NaCl y membranas de distintos materiales y estructuras, ha permitido la obtención de parámetros característicos del transporte de electrolitos (carga, en general) a través de las membranas, sin que sea necesario utilizar parámetros geométricos de las mismas. La interpretación de estos resultados, también puede dar información cualitativa sobre la estructura de las membranas.

Las medidas de difusión con el radiotrazador $^{22}\text{Na}^+$ realizadas con alguna de las membranas han permitido obtener el coeficiente de difusión del catión, validando el análisis realizado mediante potencial de membrana, y en combinación con esos resultados, estimar tanto el coeficiente de difusión aniónico como el salino. Esta información es de especial interés en aplicaciones relacionadas con procesos de difusión controlada. También han permitido establecer diferencias entre las interacciones eléctricas y de fricción en el transporte confinado en los nanoporos de las membranas.

2. La posibilidad de analizar un conjunto de membranas nanoporosas de alúmina, similares pero con distinto tamaño de poro, ha puesto de manifiesto una mayor influencia de la carga efectiva (asociada principalmente al material) respecto del radio de poro (geometría), para valores menores de ~ 50 nm. Este hecho se ha confirmado al analizar membranas nanoporosas replicadas de las anteriores pero con recubrimiento superficial de SiO_2 , mediante la técnica “depósito de capa atómica”.
3. En el caso de membranas poliméricas, tanto nanoporosas como densas, otro factor significativo, además de la carga efectiva, es el carácter hidrófilo/hidrófobo del material. En concreto, el estudio realizado con un conjunto de membranas de inclusión polimérica, para descontaminación de aguas, fabricadas con distintos porcentajes del líquido iónico Aliquat 336, ha mostrado el aumento relativo del transporte aniónico con el contenido de Aliquat 336, aún disminuyendo la carga efectiva positiva, como consecuencia del aumento del carácter hidrófilo de las membranas.

4. En el caso de las membranas para procesos de filtración (microfiltración (MF), ultrafiltración (UF) y ósmosis inversa (OI)) se ha utilizado el parámetro característico “potencial zeta”, para establecer la presencia de proteína en los poros de las membranas de MF y UF, mientras que las medidas en modo tangencial han permitido establecer ligeras modificaciones eléctricas en la superficie de la capa activa de la membrana de OI asociadas a su tratamiento químico.

El análisis químico superficial mediante XPS ha suministrado información relevante asociada a la colmatación o modificación, tanto de estas membranas como del resto de las muestras analizadas.

5. Las medidas de potencial de membrana han mostrado ser una herramienta válida para establecer la presencia de compuestos diversos, tanto asociados a su modificación superficial como resultantes de procesos de filtración (incluso deterioro), pudiendo dar información relevante y complementaria a la obtenida mediante otro tipo de caracterizaciones.

Membranas con tamaño de poro superior a 100 nm, no parecen afectar al transporte difusivo de disoluciones de NaCl, independientemente del material y estructura de las mismas.

El presente trabajo ha sido posible, principalmente, gracias a la concesión de la Beca de Formación del Profesorado Universitario (FPU) por parte de la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT), con vigencia durante el período 2010-2013. También, se ha obtenido financiación del Proyecto Europeo MEMBAQ (2009-2010), y del Proyecto CICYT (CTQ2011-27770, Enero 2014).

Este trabajo presentado en esta Memoria ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

Artículos:

- Water effect on physical-chemical and elastic parameters for a dense cellulose regenerated membrane: Transport of different aqueous electrolyte solutions. J.D. Ramos, C. Milano, V. Romero, S. Escalera, M.C. Alba, M.I. Vázquez, J. Benavente, *J. Membr. Sci.*, 352 (2010) 153-159.
- Electrochemical characterization of an ultrafiltration regenerated cellulose/polypropylene supported membrane, V. Romero, L. Peláez, M.I. Vázquez, J. Benavente, *Desalin. Water. Treat.*, 27 (2011) 1-8.
- Effect of lipid nanoparticles inclusion on transport parameters through regenerated cellulose membranes, M.I. Vázquez, V. Romero, J. Hierrezuelo, R. Rico, J.M. López-Romero, M.R. López-Ramírez, J. Benavente, *J. Membr. Sci.*, 370 (2011) 70-75.
- Ionic transport across tailored nanoporous anodic alumina membranes. V. Romero, V. Vega, J. García, V.M. Prida, B. Hernando, J. Benavente. *J. Colloid Interface Sci.*, 376 (2012) 40-46.
- Study of ionic and diffusive transport through a regenerated cellulose nanoporous membrane. V. Romero, M.I. Vázquez, J. Benavente, *J. Membr. Sci.*, 433 (2013) 152–159.
- Changes in morphology and ionic transport induced by ALD SiO₂ coating of nanoporous alumina membranes. V. Romero, V. Vega, J. García, R. Zierold, K. Nielsch, V. M. Prida, B. Hernando, J. Benavente, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, (2013) 5, 3556–3564.
- Frictional and electrical effects involved in the diffusive transport through a nanoporous alumina membrane. V. Romero, M.I. Vázquez, S. Cañete, V. Vega, J. García, V.M. Prida, B. Hernando, J. Benavente. *J. Phys. Chem. B, J. Membr. Sci.*, 117 (2013) 25513-25518.
- Polymer inclusion membranes (PIMs) with the ionic liquid (IL) Aliquat 336 as extractant: Effect of base polymer and IL concentration on their physical-chemical and elastic characteristics. M.I. Vázquez, V. Romero, C. Fontàs, E. Anticó, J. Benavente, *J. Membr. Sci.*, accessible on-line 7-1-2014.

Capítulos de libros

- Modification effects on electrical and diffusive parameters for different Zirconium-Based permselective systems. J. Benavente, R. de Lara, R. Piazuelo, V. Romero, J. Jiménez-Jiménez, E. Rodríguez-Castellón. 2012 Nova Science Publishers, ISBN: 978-84-338-5027-0.
- Lipid coverage of a regenerated cellulose membrane: effect on ion transport. V. Romero, J. Benavente. *Encyclopedia of Membranes* (Eds. E. Drioli, L. Giorno). Identificación: 364590. Capítulo Identificación: 1599. Editorial: Springer, 2013.

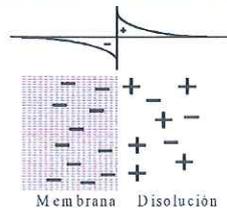
Además, se han generado varias Contribuciones a Congresos, algunas de las cuales, junto con otros Capítulos de libro, no forman parte del contenido de esta Memoria.

Publicaciones y
Divulgación Científica



ma
UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Membrana Disolución

Grupo de Caracterización Electrocinética
y de Transporte en Membranas e Interfases