



Universidad de Valladolid

MÁSTER DE FÍSICA DE MATERIALES
2023-2024

Caracterización de membranas porosas

Facultad de Ciencias

MATERIALES POROSOS SELECTIVOS

AUTOR: GINÉS GONZÁLEZ GUIRADO

Índice

| | |
|---|-----------|
| 1. Introducción | 1 |
| 2. Fundamento teórico. | 3 |
| 2.1. Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) . | 3 |
| 2.2. Microscopía de fuerzas atómicas (Atomic Force Microscopy, AFM) | 4 |
| 2.3. Porometrías de desplazamiento | 5 |
| 2.3.1. Desplazamiento Aire-Líquido | 6 |
| 2.3.2. Desplazamiento Líquido-Líquido | 8 |
| 3. Objetivo experimental | 8 |
| 4. Membranas a caracterizar e instrumentos utilizados | 8 |
| 5. Resultados | 9 |
| 5.1. Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) . | 9 |
| 5.2. Microscopía de fuerzas atómicas (Atomic Force Microscopy, AFM) | 11 |
| 5.3. Porometría Gas-Líquido | 13 |
| 5.4. Comparación de los resultados para la membrana C04 | 14 |
| 5.5. Porometría Líquido-Líquido | 15 |
| 6. Conclusiones | 16 |
| Referencias | 17 |

Resumen

En este trabajo se aborda la caracterización de membranas CycloporeTM con un tamaño medio de poro de $0,4\mu m$, fabricadas mediante el proceso de track-etching. El objetivo ha sido el estudio de la distribución del tamaño de poro utilizando diversas técnicas, como microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y porometría de desplazamiento de aire-líquido. Los resultados revelan discrepancias en el tamaño de poro medio entre las técnicas. La microscopía proporciona tamaños de poro inferiores en comparación con la porometría de aire-líquido. Se observa la presencia de poros simples y múltiples en las imágenes obtenidas. También se ha realizado la caracterización de una membrana de ultrafiltración mediante porometría líquido-líquido y se ha determinado la permeabilidad y el radio de poro promedio.

Se concluye que mientras las técnicas microscópicas ofrecen una visión directa de la superficie, la porosimetría brinda información sobre la funcionalidad de los poros en toda la estructura de la membrana. La combinación de enfoques resulta complementaria para una comprensión integral de la estructura y el comportamiento de las membranas.

1. Introducción

Las membranas desempeñan un papel fundamental en numerosas actividades, no solo en nuestro organismo, sino también en diversas aplicaciones industriales que abarcan distintos ámbitos como el químico, farmacéutico, biológico, alimentario, ambiental, entre otros.

Una definición que se ajusta adecuadamente al concepto de membrana podría ser: Cualquier área que sirve como barrera entre dos fluidos, limitando o facilitando el desplazamiento de uno o varios componentes de dichos fluidos a través de ella [1].

Con base en esta definición, es posible realizar una clasificación de las membranas según el criterio que se seleccione. Una clasificación posible toma como punto de partida cuatro enfoques distintos: su naturaleza, su estructura, su mecanismo de transferencia de materia y sus posibilidades de aplicación. Una posible manera de clasificarlas se fundamenta en cuatro perspectivas diferentes: su naturaleza, su estructura, el mecanismo mediante el cual transfieren materia, y sus potenciales aplicaciones. En la Figura 1, se muestra una clasificación de las membranas.

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

Figura 1: Clasificación de las membranas. Imagen adaptada de [1].

En este trabajo, se ha realizado la caracterización de membranas orgánicas porosas de microfiltración, cuya estructura microporosa se puede asemejar a una barrera perforada, pudiendo ser atravesada por aquellas partículas cuyo tamaño sea inferior al tamaño de poro [1]. Estas membranas se pueden clasificar de acuerdo a su configuración en membranas simétricas o antisimétricas, donde de cada grupo se pueden otras distinciones, como se puede ver en la Figura 2:

MEMBRANAS SIMÉTRICAS DE MICROFILTRACIÓN

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

MEMBRANAS ASIMÉTRICAS DE MICROFILTRACIÓN





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

Figura 2: Clasificación de membranas de microfiltración de acuerdo con su configuración. Imagen adaptada de [1]

La aplicación de las membranas caracterizadas son procesos de microfiltración, en los que las diferencias de presión necesarias no llegan a 2 Bar. Se utilizan para eliminar materiales en suspensión y para la esterilización de líquidos (bacterias, levaduras, algas, etc.). Para estas membranas, el tamaño de poro está comprendido entre 0,01 y 10 μm .

2. Fundamento teórico.

En esta sección, se abordará la descripción de las técnicas empleadas en la caracterización de las membranas, junto con la presentación de las ecuaciones fundamentales en las que se sustentan.

2.1. Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Esta técnica permite la obtención de imágenes de la superficie, de una serie de cortes transversales o longitudinales de la membrana. Estas imágenes se obtienen al irradiar el sólido con electrones de alta energía, lo que provoca numerosas interacciones entre el material y el haz electrónico. Dichas interacciones permiten identificar los componentes presentes en la muestra y llevar a cabo una caracterización física de los poros y orificios de la superficie. A partir de estas imágenes, es posible determinar estadísticamente el tamaño medio de poro, la distribución de tamaños de poro, la porosidad superficial y volumétrica, la forma y estructura de los poros, el espesor de la membrana o de sus distintas capas constitutivas, entre otros parámetros [1].

A continuación, se presenta una explicación más detallada del funcionamiento del SEM, según [2], y una ilustración de sus componentes en la Figura 3.

- **Generación de electrones:** Se utiliza un cañón electrónico, comúnmente un filamento de tungsteno o un cañón de emisión de campo, para generar electrones. Estos electrones son acelerados mediante un campo eléctrico y enfocados en un haz coherente. Su energía oscila entre 5 y 50 keV.
- **Enfoque del haz electrónico:** Lentes electromagnéticas enfocan y dirigen el haz de electrones hacia la muestra.
- **Interacción con la muestra:** Cuando el haz de electrones incide en la muestra, se produce una serie de interacciones, como la emisión de electrones secundarios y retrodispersados, así como la generación de rayos X característicos. Estas interacciones son específicas de la composición y estructura de la muestra.

- Detectores de señales: Detectores especializados, como detectores de electrones secundarios y retrodispersados, capturan las señales generadas por la interacción con la muestra. La cantidad y energía de estas señales proporcionan información sobre la topografía y la composición de la muestra.
- Formación de imágenes: Los sistemas computarizados permiten ajustar la intensidad del haz y otros parámetros para mejorar la calidad de la imagen. Los equipos de SEM pueden lograr aumentos que van desde 20X hasta 10^5 X, ofreciendo imágenes con una notable profundidad de campo. Esto proporciona información valiosa sobre la textura de las partículas.

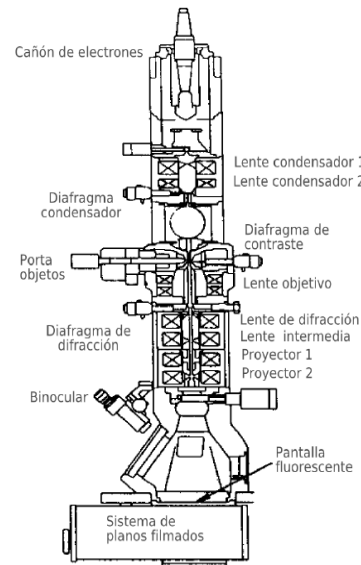


Figura 3: Esquema de un SEM y sus componentes. Imagen adaptada de [3]

2.2. Microscopía de fuerzas atómicas (Atomic Force Microscopy, AFM)

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) es un microscopio avanzado que opera detectando las fuerzas entre una diminuta sonda (la punta) y la superficie de una muestra. A diferencia de los microscopios ópticos tradicionales, el AFM supera las limitaciones impuestas por la difracción óptica. Ofrece capacidades excepcionales de imagen, permitiendo la visualización de una amplia gama de superficies con un detalle notable a nivel nanométrico [4]. En la Figura 4, se ilustra la configuración fundamental de un AFM con sus componentes básicos.

El AFM está compuesto por las siguientes partes: la punta (tip), que es la sonda que interactúa con la muestra; el fleje (cantilever), que se desvía debido a las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra, permitiendo la medición de esas fuerzas; el láser, que permite detectar pequeñas desviaciones del microfleje de manera simple y muy sensible, ya que desvía su trayectoria; el fotodiodo de cuatro paneles, que mide la desviación del pulso láser, siendo muy preciso y proporcionando información cuantificable para generar la imagen; el piezoeléctrico, que es el sistema de desplazamiento que permite variar con gran precisión la distancia punta-muestra y mover uno con respecto al otro en la dirección del plano de la muestra para escanear la imagen; la unidad de control, que registra las interacciones y, finalmente, el sistema de retroalimentación, que mantiene constante una interacción física medible entre la punta y la muestra [4].

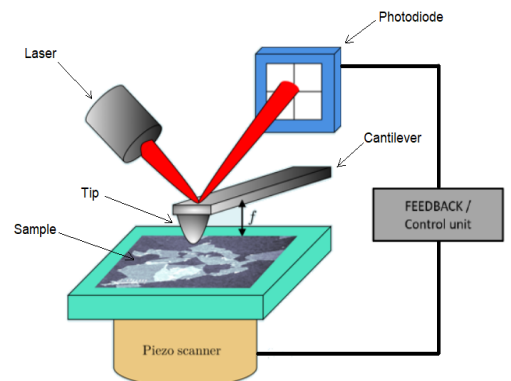


Figura 4: Elementos fundamentales de un AFM. Imagen adaptada de [4]

Actualmente, hay tres modos distintos de operar al utilizar la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), según [5]:

- **Modo de Contacto:** En este modo, la punta del AFM permanece en contacto constante con la superficie de la muestra y la distancia punta-muestra se controla para mantener una flexión constante del fleje. La topografía se obtiene registrando las deflexiones del brazo mecánico que sostiene la punta. Esta modalidad ofrece ventajas como mayor velocidad de escaneo, reducción de ruido y mejora de la resolución. Sin embargo, su uso se recomienda para superficies relativamente planas, ya que existe el riesgo de dañar el material, y las lecturas pueden ser afectadas por fuerzas de fricción.
- **Modo Sin Contacto:** En el modo sin contacto, la punta del microscopio se mantiene ligeramente alejada de la muestra. La separación se controla para garantizar que las fuerzas de Van der Waals sean lo suficientemente intensas para realizar mediciones. Se detectan variaciones en el comportamiento vibracional del fleje causadas por las interacciones entre la punta y la muestra, implicando parámetros como la frecuencia resonante y la amplitud de oscilación.
- **Modo Tapping:** El modo tapping, también conocido como modo intermitente, es preferido para medir rugosidad, ya que proporciona imágenes de mayor calidad que las opciones anteriores. En este modo, la punta oscila a una frecuencia cercana a la resonancia del sistema. En lugar de registrar la deflexión de la palanca, se mide la dispersión cuadrática media de la amplitud de oscilación. Esto permite detectar desplazamientos en la fase durante la resonancia, generando imágenes de contraste de fase. Además, este modo limita el riesgo de dañar tanto la punta como la muestra, ya que no hay contacto directo entre ellas.

Para comprender mejor estos modos, la Figura 5 representa el potencial de interacción intermolecular en función de la distancia atómica. El modo de contacto opera en la región repulsiva de fuerzas, mientras que el modo sin contacto trabaja en la zona atractiva de fuerzas intermoleculares.

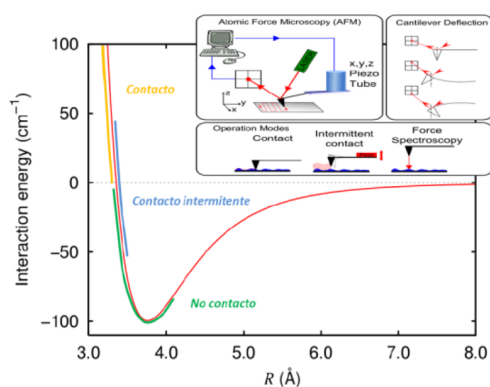


Figura 5: Modos de operación de un AFM. Imagen adaptada de [6]

2.3. Porometrías de desplazamiento

Se han empleado dos técnicas porométricas en las cuales se identifican los poros activos al expulsar un líquido desde el interior de los poros, ya sea mediante un flujo de aire o de otro líquido inmiscible con el primero. Estas técnicas se conocen como porometría de

desplazamiento aire-líquido o líquido-líquido. Las distinciones fundamentales entre ambas técnicas son [6]:

- La porometría líquido-líquido abarca un rango de poros más pequeños debido a una menor tensión superficial entre los líquidos, en comparación con la porometría aire-líquido. La porometría aire-líquido es más adecuada para membranas de microfiltración, mientras que la líquido-líquido se enfoca principalmente en el rango de ultrafiltración.
- En la porometría aire-líquido, es necesario utilizar la curva de flujo seco, donde el líquido mojante ya ha sido expulsado, para evitar posibles alinealidades en la relación entre el flujo y la presión.
- La mayor comodidad de la porometría aire-líquido que no exige el uso de flujos líquidos, que tienen que mojar bien y tener una baja tensión interfacial.

En ambas situaciones, el fundamento consiste en que al aumentar la presión aplicada, se alcanza un punto en el cual se supera la tensión superficial del líquido que moja en los poros más grandes. A partir de ese momento, aumentos adicionales en la presión permiten que el aire o el líquido penetrante ingresen en poros cada vez más pequeños, hasta que todos hayan sido desplazados y se establezca un flujo a través de la totalidad de los poros presentes. La ecuación que relaciona el tamaño de poro con el cambio de presión es la ecuación de Washburn [7]:

$$\Delta p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r_p} \quad (1)$$

donde Δp es la variación de presión, γ es la tensión superficial, r_p es el radio de poro y θ el ángulo de contacto en la interfase con el material de las paredes del poro. En el caso de un líquido que moje a la perfección el material, $\theta = 0$, y se tiene la ecuación de Cantor $\Delta p = \frac{2\gamma}{r_p}$.

2.3.1. Desplazamiento Aire-Líquido

Los datos del flujo de volumen para la curva húmeda (aumentando la presión), J_v^w , y para la seca (disminuyendo la presión después de que los poros han sido completamente desalojados), J_v^d , en función de la presión aplicada, proporcionan la base para evaluar diversos parámetros estadísticos [7]. El flujo acumulativo para los poros con diámetro inferior a $d_p(j)$ es:

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

y el flujo diferencial a través de poros de la clase j -ésima ($j=1, \dots, n$), es decir, con un tamaño de poro $d_p(j)$, se puede expresar como:

$$f_a(j) = \frac{f_a(j+1) - f_a(j-1)}{2} \quad (3)$$

Teniendo en cuenta que el flujo es proporcional al área del poro, la fracción de poros con

tamaño $d_p(j)$ es:

$$n_d(j) = K \frac{f_d(j)}{d_p(j)^2} \quad (4)$$

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

$$K = \frac{f_a(n)}{n'_a(n)} \quad (5)$$

siendo $n'_a(n)$ el número de clases:

$$n'_a(n) = \sum_{j=0}^n n'_d(j) \quad (6)$$

con

$$n'_d(j) = \frac{f_d(j)}{d_p(j)^2} \quad (7)$$

Finalmente, la distribución acumulada del número de poros viene dada por:

$$n_a(j) = \sum_{k=1}^j n_d(k) \quad (8)$$

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

El flujo de volumen para cada diámetro de poro de la distribución viene dado por la ecuación de Hagen-Poiseuille [7]:

$$J_V(d_p) = \frac{\pi N(d_p) d_p^4}{128 \eta \tau} \left(\frac{\Delta p}{\Delta x} \right) \quad (9)$$

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

$$J_V(d_p) = \frac{\Theta(d_p) d_p^2}{32 \eta \tau} \left(\frac{\Delta p}{\Delta x} \right) \quad (10)$$

siendo $\Theta(d_p)$ la porosidad para los poros de diámetro d_p (área de la superficie filtrante activa dividida por el área total de la membrana). Para conocer la porosidad a partir de esta ecuación se debe suponer conocido el espesor de la membrana Δx .

2.3.2. Desplazamiento Líquido-Líquido

Para un experimento de desplazamiento líquido-líquido se establece un flujo tipo Hagen-Poiseuille, según [8, 9], de la forma:

$$Q_i = \sum_{k=1}^i \frac{n_k \pi r_k^4 P_i}{8 \eta l} \quad (11)$$

donde Q es el flujo de volumen, n_k el número de poros de radio r_k , η la viscosidad dinámica (fluido desplazado) y l la longitud del poro, la cual es igual al espesor de la membrana si la misma es simétrica o al de la capa activa, si ésta es asimétrica.

3. Objetivo experimental

El objetivo de este trabajo es la determinación de la estructura de la membrana así como el estudio de su superficie, mediante el uso de distintas técnicas de caracterización estructural y superficial. Estas técnicas se aplicarán de manera específica a las membranas de microfiltración CycloporeTM.

4. Membranas a caracterizar e instrumentos utilizados

Este estudio se ha enfocado en las membranas CycloporeTM, que son discos fabricados con policarbonato, de tamaño medio de poro de $0,4\mu m$ según el fabricante. Estos discos se producen mediante el proceso de *revelado de trazas nucleares*, también conocido como *track-etching*. En este método, los poros son inducidos por iones pesados generados a través de una fuente de radiofrecuencia especial y luego acelerados mediante un ciclotrón de alta energía.

También se ha estudiado una membrana de ultrafiltración mediante un porosímetro de desplazamiento de líquido-líquido.

Los instrumentos utilizados han sido y se muestran en la Figura 6:

- **Porosímetro de desplazamiento aire-líquido:** Coulter Porometer II y el líquido de mojado es FC-43 que tiene baja tensión superficial $\gamma = 16 \cdot 10^{-3}$ N/m y baja presión de vapor 3mm Hg a 298 K.
- **Porosímetro de desplazamiento líquido-líquido:** Dispositivo automatizado diseñado y construido en el grupo SMAP de la Universidad de Valladolid.
- **Microscopio de Fuerza Atómica (AFM):** El microscopio utilizado es un NanoScope MultiModeTM IIIa fabricado por Digital Instruments.
- **Microscopio de barrido electrónico (SEM)**



(a) Porómetro Aire-Líquido.



(b) Porómetro Líquido-Líquido.



(c) Microscopio de Fuerza Atómica.

Figura 6: Imágenes de los instrumentos utilizados para la caracterización de las membranas.

5. Resultados

Se va a iniciar el análisis estructural de las membranas Cyclopore™ de tamaño medio de poro de $0,4\mu m$ según el fabricante, utilizando imágenes obtenidas mediante dos técnicas microscópicas: microscopía electrónica y microscopía de fuerza atómica. La microscopía electrónica presenta una limitación, especialmente para materiales poliméricos, ya que se recomienda aplicar un recubrimiento conductor en la superficie, lo que podría afectar la precisión del tamaño real de los poros. El análisis de imagen posterior se llevó a cabo utilizando el software de código abierto **ImageJ**.

5.1. Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM)

En estas imágenes se pueden apreciar claramente los distintos tamaños de los poros de cada una de las muestras estudiadas. Además, para poder hacer una análisis fiable de las imágenes y obtener la distribución de tamaños de poro, es necesario que haya una población de poros significativa.

Las imágenes de la membrana obtenidas con SEM y distintas magnificaciones, se muestran en la Figura 7, donde se pueden ver poros simples y múltiples, debido al bombardeo de las partículas.

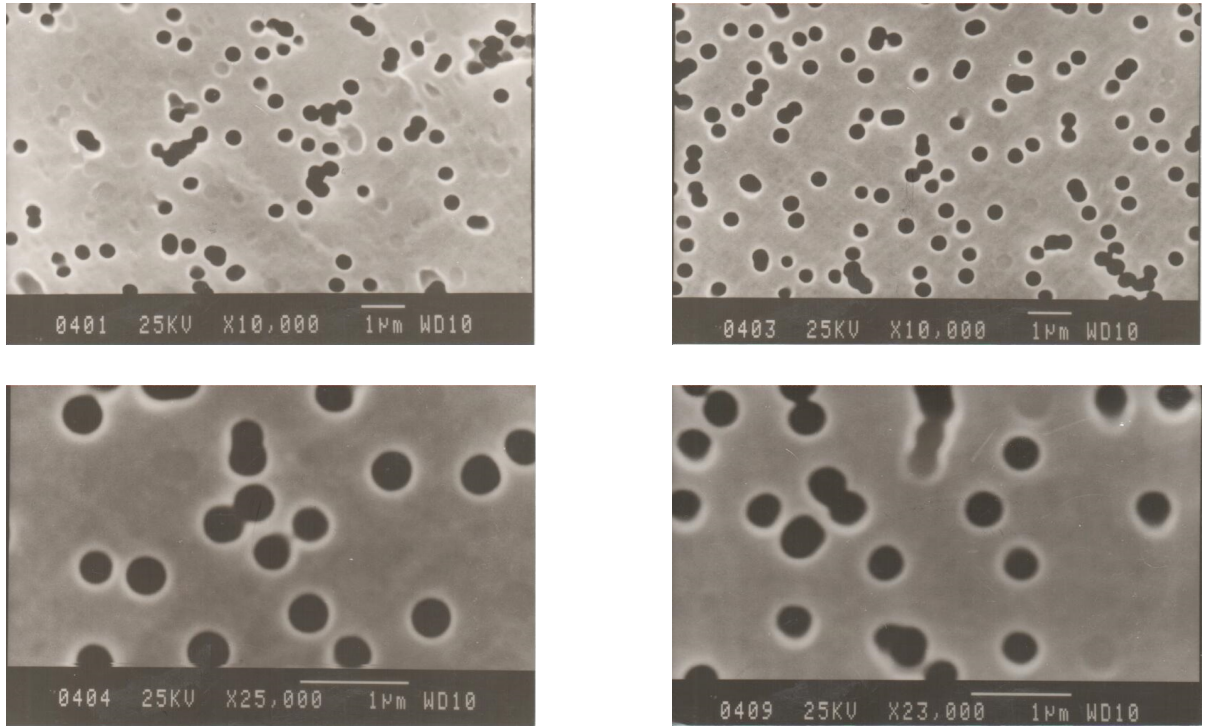


Figura 7: Imágenes SEM de la membrana Cyclopore™ (C04).

Directamente de estas imágenes se pueden obtener algunos parámetros interesantes como son: la densidad superficial de poros por unidad de superficie (N_T), y la porosidad (Θ). También se pueden seleccionar otros parámetros si lo que se quiere determinar es la distribución de poros, como podrían ser el área de poro (A_p) o el perímetro de poro (P_p), además de otros parámetros que se pueden obtener de forma indirecta, como el *diámetro de poro de Feret* [1]:

$$d_p = 2\sqrt{\frac{A_p}{\pi}} \quad (12)$$

Usando la aplicación **ImageJ**, es posible determinar el diámetro de Feret en imágenes de SEM y AFM siempre que se proporcione la escala de las imágenes. Este software tiene la capacidad de calcular el diámetro de Feret, aplicando la definición proporcionada de lo que constituye un poro y lo que no, según la escala de grises. La distribución del número de poros en función del diámetro de Feret, para todas las imágenes, se representa en forma de histograma en la Figura 8, junto con los datos del ajuste *Gaussiano*.

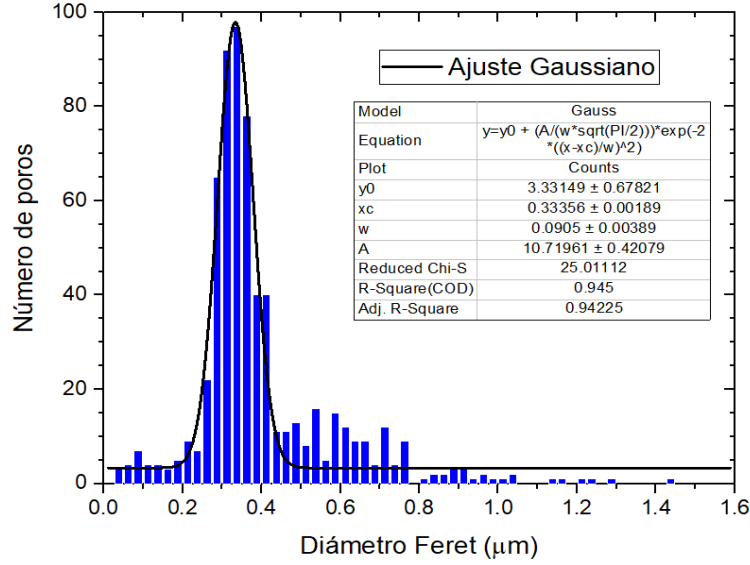


Figura 8: Distribución del número de poros en función del diámetro de Feret de las imágenes de SEM.

Se puede observar que el diámetro Feret de poro medio es de $0,334 \pm 0,002 \mu\text{m}$. La desviación típica (σ), no la proporciona el ajuste directamente, pero se puede calcular, teniendo en cuenta su relación con la anchura de la Gaussiana:

$$\sigma = \frac{w}{2\sqrt{2 \ln 2}} = 0,0384 \pm 0,002 \mu\text{m} \quad (13)$$

5.2. Microscopía de fuerzas atómicas (Atomic Force Microscopy, AFM)

La misma estructura que se observaba en las microfotografías electrónicas, se puede apreciar también en las imágenes obtenidas utilizando la microscopía de fuerza atómica. En cualquiera de las imágenes, con distintas magnificaciones, de la Figura 9 se puede ver la variación de tamaño de los poros simples para las distintas membranas, así como la presencia también de poros múltiples.

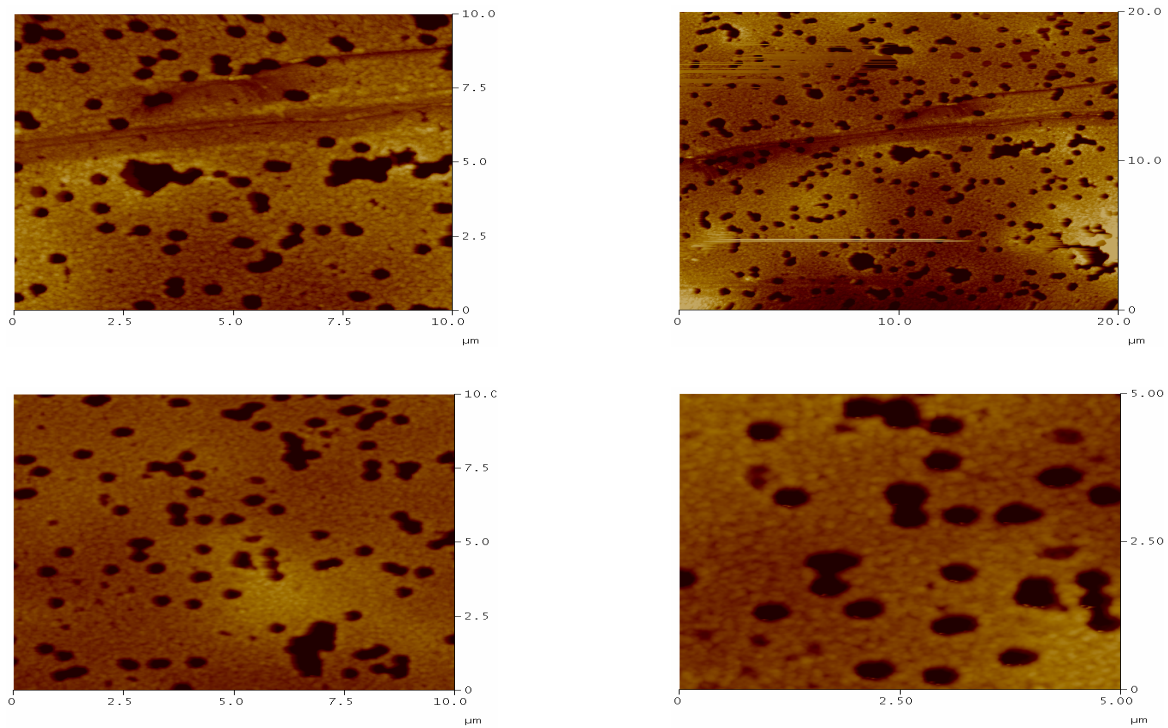


Figura 9: Imágenes SEM de la membrana Cyclopore™ (C04).

Tras realizar el análisis de las imágenes, se ha representado la distribución del número de poros en función del diámetro de Feret, para todas las imágenes, en forma de histograma en la Figura 10, junto con los datos del ajuste *Gaussiano*.

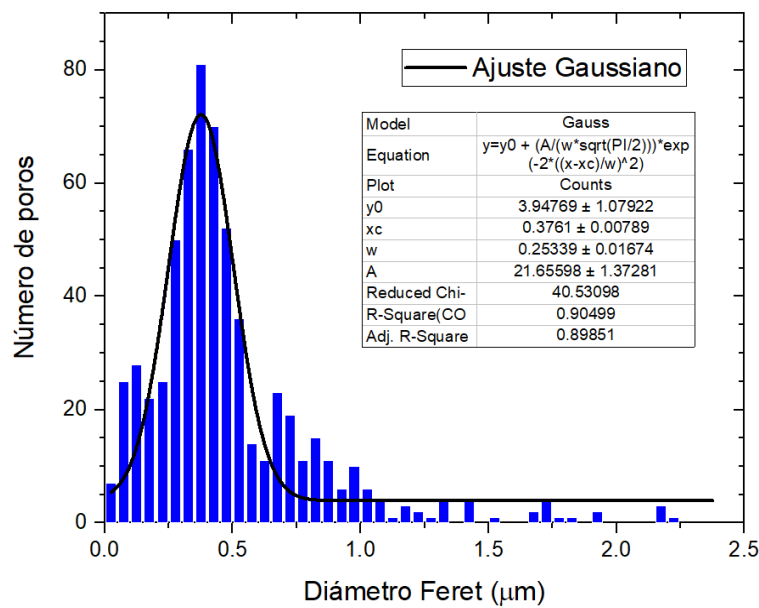


Figura 10: Distribución del número de poros en función del diámetro de Feret de las imágenes de AFM.

La presencia de poros múltiples, además de los poros simples, se pone de manifiesto cuando, al estudiar el área de los poros, vemos que hay una cierta población de ellos que tiene áreas mayores.

Se puede observar que el diámetro Feret de poro medio es de $0,376 \pm 0,008 \mu\text{m}$. La desviación típica (*sigma*), no la proporciona el ajuste directamente, pero se puede calcular, teniendo en cuenta su relación con la anchura de la Gaussiana:

$$\sigma = \frac{w}{2\sqrt{2\ln 2}} = 0,108 \pm 0,007 \mu\text{m} \quad (14)$$

5.3. Porometría Gas-Líquido

En este apartado se presentan los resultados de la porometría aire-líquido. En la Figura 11, se muestran las variaciones de los flujos seco y húmedo al aumentar la presión. En torno a los 1.3 Bar, se puede apreciar el *punto de burbuja*, es decir el punto en el que se comienzan a vaciar de líquido los poros más grandes. La curva de flujo seco, donde el líquido mojante ya ha sido expulsado, se utiliza para evitar posibles alinealidades en la relación entre el flujo y la presión. En este caso, se puede ver una buena concordancia entre ambas curvas.

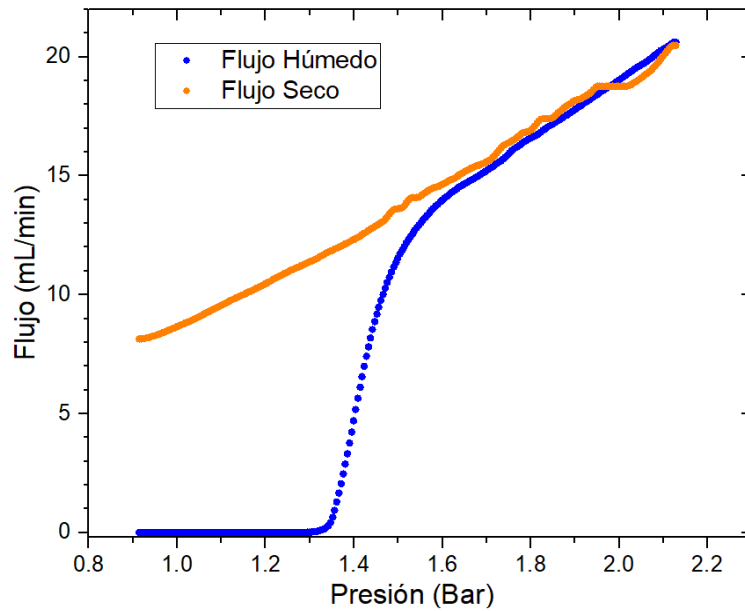


Figura 11: Curvas de Flujo seco y húmedo con respecto a la presión.

Según lo explicado en la sección 2.3.1, se puede obtener la diferencia de flujo en función de la presión y el número de poros en función del tamaño de los mismos. De esta forma, se han obtenido las gráficas que se muestran en la Figura 12.

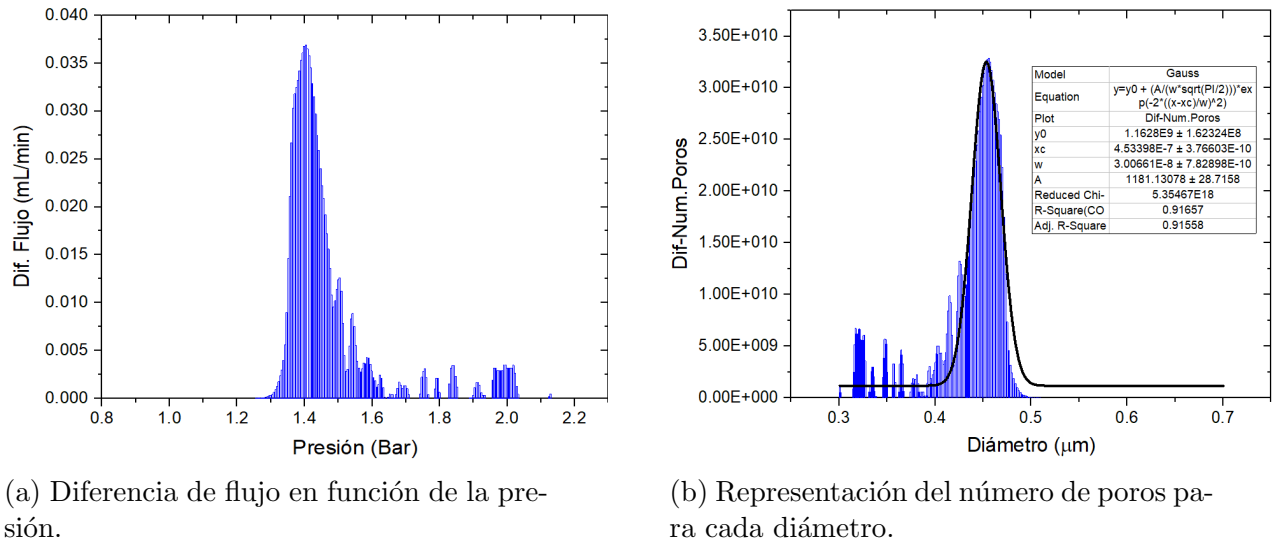


Figura 12: Diferencia de flujo en función de la presión y representación del número de poros para cada diámetro.

Para la distribución de poros en función de su tamaño se ha realizado un ajuste *Gaussiano*, con el fin de determinar el diámetro de poro medio y la desviación estándar. Se ha obtenido que el diámetro de poro medio es $0,4534 \pm 0,0004 \mu\text{m}$ y la desviación estándar es $0,012769 \pm 0,0003 \mu\text{m}$.

5.4. Comparación de los resultados para la membrana C04

Al contrastar los resultados del diámetro medido utilizando las tres técnicas, se evidencia una disparidad entre el tamaño de poro obtenido mediante la microscopía y aquellos obtenidos a través de la porometría. Para los valores de los tamaños de poro medio según los ajustes *Gaussianos*, se tiene que:

| | Diámetro Feret (μm) | Desviación típica (μm) |
|-------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| SEM | 0.33 | 0.04 |
| AFM | 0.38 | 0.11 |
| Porometría Aire-Líquido | 0.45 | 0.01 |

Cuadro 1: Tabla con los valores del diámetro Feret de poro medio y la desviación típica mediante cada una de las técnicas.

Observamos que el diámetro obtenido mediante la porometría de aire es mayor. Esto podría atribuirse al hecho de que en la ecuación de Washburn (Ec. 1), estamos asumiendo un ángulo de contacto igual a cero, lo que resulta en diámetros mayores en comparación con la consideración de ángulos no nulos, como pudiera ser. Por otro lado, durante todo el análisis, estamos suponiendo que los poros tienen una forma cilíndrica. A pesar de que la estructura de estas membranas es bastante regular, siempre existe cierta tortuosidad en los poros.

Por lo general, el diámetro Feret de poro medio en AFM debería ser menor que en las imágenes de SEM, debido a la convolución que hay entre la forma de la punta y el poro.

Sin embargo, en este caso, el diámetro Feret de poro medio es mayor en AFM que en SEM. Esto se podría deber a que cuando se tomaron las imágenes de SEM, la muestra podía estar ligeramente inclinada con respecto al haz de electrones, detectando de esta forma un tamaño medio de poro menor del real. También hay que tener en cuenta que dicha convolución apenas afecta en este caso, ya que el diámetro de poro es considerablemente más grande que la punta.

5.5. Porometría Líquido-Líquido

A continuación, se presentan los datos obtenidos para una membrana de ultrafiltración mediante porometría de líquido-líquido. En la Figura 13a, se representa flujo en función de la presión. A partir de estos datos, siguiendo el procedimiento descrito en [8], se puede obtener el porcentaje de permeabilidad respecto del radio de poro, como se muestra en la Figura 13b.

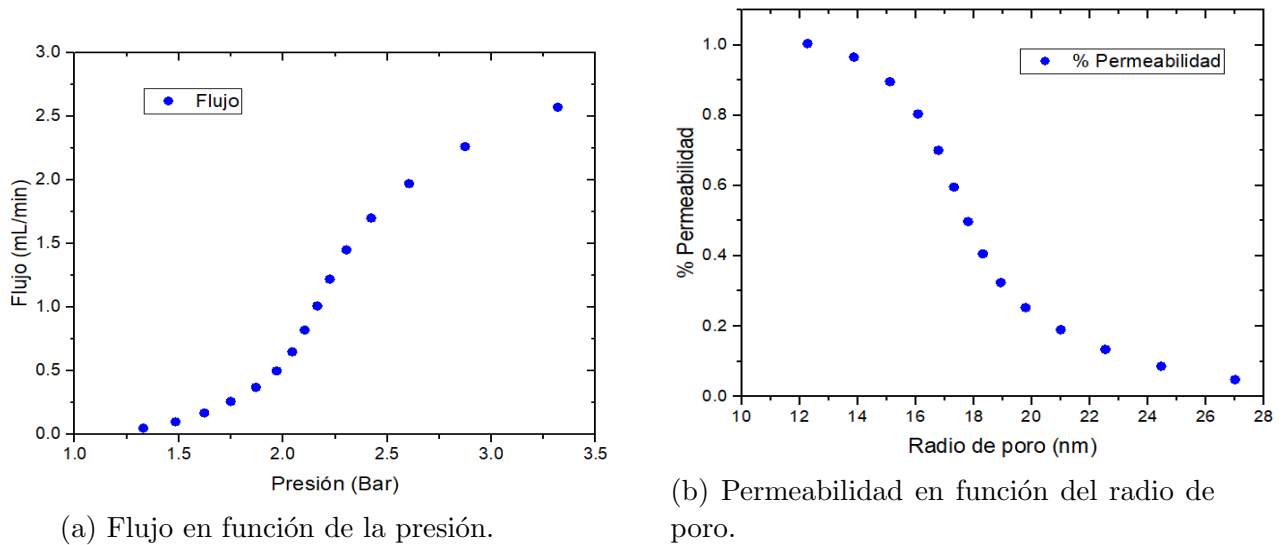


Figura 13: Flujo en función de la presión y permeabilidad en función del radio de poro a través de porometría líquido-líquido.

Adicionalmente, se ha representado la diferencia de permeabilidad en relación al radio de los poros, lo que nos permite identificar con claridad el valor del radio de poro promedio, que en este caso se sitúa alrededor de los 17.5 nm.

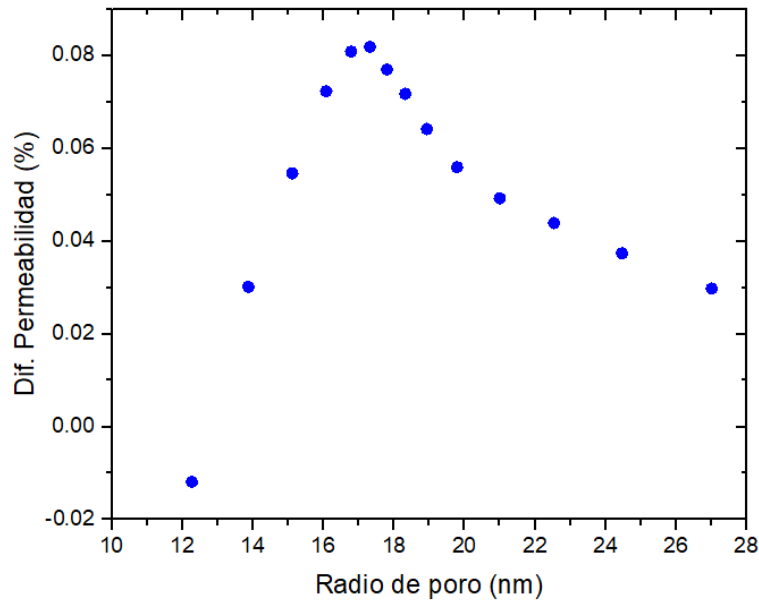


Figura 14: Diferencia de permeabilidad en función del radio de poro mediante porosimetría líquido-líquido.

6. Conclusiones

En conclusión, este estudio ha abordado la caracterización de membranas CycloporeTM con un tamaño medio de poro de $0,4\mu m$ mediante diversas técnicas: microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), y porometría de desplazamiento de líquido-líquido y aire-líquido.

Los resultados obtenidos revelaron discrepancias en el tamaño de poro medio entre las técnicas utilizadas. La microscopía, tanto electrónica como de fuerza atómica, proporcionó tamaños de poro inferiores en comparación con la porometría de aire-líquido. Esta disparidad podría atribuirse a las asunciones y limitaciones inherentes a cada técnica, como la geometría real de los poros, la presencia de poros múltiples, y la posible inclinación de la muestra durante la adquisición de imágenes. La porometría de gas-líquido reveló un tamaño de poro ligeramente mayor, lo que sugiere la presencia de posibles intersticios o estructuras adicionales, como la tortuosidad, que podrían afectar las mediciones de tamaño de poro.

La porometría de líquido-líquido permitió determinar la permeabilidad y el radio de poro promedio de una membrana de ultrafiltración, situándose alrededor de 17.5 nm.

Mientras que las técnicas microscópicas ofrecen una visión directa de la superficie de la membrana, la porosimetría brinda información sobre la funcionalidad de los poros a lo largo de toda la estructura de la membrana. Esta combinación de enfoques resulta complementaria, permitiendo una comprensión integral de la estructura y el comportamiento de las membranas.

Referencias

- [1] L. P. Martínez, *Tesis Doctoral: Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas*. Universidad de Valladolid, 1999.
- [2] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, “Fundamentals of scanning electron microscopy (sem),” *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, pp. 1–40, 2007.
- [3] D. de Física Aplicada GIR SMAP, *Tema 3: Técnicas microscópicas para la caracterización de superficies y capas porosas*. Universidad de Valladolid, 2023.
- [4] G. G. Guirado, *TFG: Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide: Electronic properties*. Universidad de Murcia, 2023.
- [5] E. Meyer, H. J. Hug, R. Bennewitz, *et al.*, *Scanning probe microscopy*, vol. 4. Springer, 2003.
- [6] M. Ángel Pérez García, *TFG: Estudio de la porosidad en membranas de alúmina con poros en los rangos micro y nanométrico mediante porometrías de desplazamiento y elipsometría*. Universidad de Valladolid, 2018.
- [7] D. d. F. A. G. S. José Ignacio Calvo, *Temas 7-8: Caracterización de membranas: métodos porosimétricos*. Universidad de Valladolid, 2023.
- [8] G. Capannelli, F. Vigo, and S. Munari, “Ultrafiltration membranes—characterization methods,” *Journal of Membrane Science*, vol. 15, no. 3, pp. 289–313, 1983.
- [9] E. Antón, J. I. Calvo, J. R. Álvarez, A. Hernández, and S. Luque, “Fitting approach to liquid–liquid displacement porosimetry based on the log-normal pore size distribution,” *Journal of membrane science*, vol. 470, pp. 219–228, 2014.