

Caracterización de materiales inorgánicos y poliméricos microporosos mediante un método de desplazamiento gas-líquido

L. PALACIO, Y. HERRERA, J.I. CALVO, P. PRÁDANOS, A. HERNÁNDEZ

Dpto. Termodinámica y Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 47071 Valladolid Spain

En este trabajo se ha usado el método de desplazamiento de gas-líquido para la caracterización de diversas membranas microporosas poliméricas e inorgánicas. Las seis membranas poliméricas empleadas, todas ellas comerciales, han sido fabricadas con polisulfona, polietersulfona y polipropileno, con dos tamaños de poro de nominal (0,2 μm y 0,45 μm) para cada material. Dos de las membranas inorgánicas también son comerciales, han sido fabricadas con γ -alúmina por deposición anódica, y presentan tamaños de poro de 0,1 y 0,2 μm ; mientras que la tercera se ha fabricado en laboratorio y posee una capa selectiva de óxido de titanio sobre una base de cordierita. A partir de los datos de flujo y presión obtenidos experimentalmente, se han calculado los parámetros característicos de la distribución de tamaños de poro de la membrana tanto en términos de flujo como de número de poros, así como la porosidad, la densidad total de poros y la permeabilidad con agua. Las distribuciones de tamaños de poros han sido ajustadas en todos los casos a una distribución gaussiana.

Palabras clave: Membranas microporosas, distribución de tamaños de poro, método de desplazamiento de gas-líquido.

Characterization of inorganic and polymeric microporous materials through a gas-liquid displacement method

In this work, a gas-liquid displacement method has been used to characterize several inorganic and polymeric microporous membranes. The six polymeric membranes used, all of them commercially available, have been made from polysulphone, polyether-sulphone and polypropylene, with two nominal pore sizes, namely 0,2 μm and 0,45 μm , for each material. Among the inorganic membranes, two of them are also commercial, made from γ -alumina from anodic deposition. They present nominal pore sizes of 0,1 and 0,2 μm ; while the third one has been manufactured in a laboratory and it consists in a titanium oxide selective layer onto a cordierite support. From the experimental data of gas flux and applied pressure, characteristic parameters of the membranes pore size distributions have been obtained both in terms of pore number and flux. Also porosities, total pore densities and water permeabilities have been evaluated. The pore size distributions have been fitted for all the analyzed membranes to a gaussian distribution.

Key words: Microporous membranes, pore size distribution, gas-liquid displacement method.

1. INTRODUCCION

La determinación de los parámetros estructurales de materiales porosos es un factor clave previo a su posible aplicación industrial. En particular cuando se trata de membranas microporosas hay que tener en cuenta los distintos tipos de poros en cuanto a su geometría y tamaño. La mayoría de los fabricantes caracterizan sus productos por medio de un dato simple de tamaño de poro correspondiente a un valor de corte de peso molecular en un proceso de filtración. Este método suele ser útil, en cuanto a una primera aproximación en la caracterización de una membrana, no obstante, es conocido que las membranas microporosas poseen una distribución más o menos ancha de tamaños de poros que en algunos casos suele ser simétrica de tipo gaussiana mientras que en otros, especialmente membranas asimétricas de ultrafiltración, existe una cierta asimetría que se ajusta razonablemente bien a funciones del tipo log-normal.

En la caracterización de materiales porosos se ha venido haciendo uso de un gran número de métodos, tanto funcionales como estructurales, muchos de ellos complementarios entre sí: Porosimetría de mercurio, retención de solutos, microscopía electrónica, microscopía de fuerza atómica, adsorción-desor-

ción de gases, termoporometría, permoporometría, medidas de resonancia magnética nuclear, porometrías de gas-líquido, etc (1). Entre las técnicas de caracterización de membranas de microfiltración, el método de punto de burbuja ha sido frecuentemente utilizado, principalmente para detectar la existencia de imperfecciones en las muestras. Una mejora de este método, habitualmente denominado método de desplazamiento de gas-líquido, permite una caracterización completa de dichas membranas, a través del conocimiento de su distribución de tamaños de poro, así como evaluaciones de la porosidad, permeabilidad y densidad total de poros.

No obstante, el cálculo de la distribución de tamaños de poro a partir de los datos de flujo y presión, requiere la utilización de modelos de flujo de gases a través de un capilar, pudiendo considerar flujo de Knudsen molecular, flujo viscoso de Hagen-Poiseuille o un régimen transitorio entre éstos. La elección del modelo de flujo depende de los parámetros termodinámicos característicos del estado del gas (presión y temperatura), del tipo de gas y del diámetro del capilar; teniendo en cuenta estas propiedades (del gas o la membrana) se utilizó el modelo apropiado. De esta forma, los resultados obtenidos para la caracterización de materiales porosos poseen una buena concordancia con los obtenidos por otros métodos de

caracterización, por lo que el método de desplazamiento de gas-líquido constituye una técnica experimental rápida y fiable para la caracterización de materiales porosos, tanto cerámicos como poliméricos. Los datos pueden ser ajustados finalmente a una distribución; de esta forma, un material poroso ya no queda caracterizado solamente por un diámetro de poro nominal, sino por el tipo de distribución, su valor medio y su desviación estándar.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Membranas

Se han estudiado nueve membranas, seis poliméricas y tres cerámicas. Las membranas poliméricas, fabricadas y comercializadas por Gelman-Siencas son simétricas y se diferencian entre sí por el tipo de polímero (polisulfona, polietersulfona y polipropileno) y por el tamaño de poro (con diámetros de poro $d_p=0,2 \mu\text{m}$ y $0,45 \mu\text{m}$ para cada material), como se puede ver en la tabla I. Han sido fabricadas por el método de inversión de fase, de forma que la precipitación se consigue por evaporación controlada del disolvente en una disolución del polímero, así, controlando el tiempo de evaporación (control de la temperatura y la presión), se controla el tamaño de poro. La disolución del polímero se extiende uniformemente sobre una superficie plana (normalmente una placa de vidrio) de tal manera que cuando el disolvente ha sido eliminado, se obtiene una película porosa. Todas ellas tienen un tratamiento superficial posterior que les proporciona un carácter hidrófilo y una baja adhesión a moléculas de tipo proteínico. Su denominación comercial es HT Tuffryn para las de polisulfona, Supor para las de polietersulfona y GH Polypro para las de polipropileno.

Las membranas inorgánicas son de dos tipos. Dos de ellas son de γ -alúmina fabricadas por Anotec y han sido obtenidas a partir de la oxidación anódica de una placa de aluminio. De esta forma se consiguen filtros de membrana de una alta porosidad y una gran regularidad en el tamaño, la forma y la longitud del poro. La magnitud de estas variables geométricas está controlada por el voltaje aplicado en el proceso electrolítico (2-3). Como en el caso anterior, también se trata de membranas simétricas, en este caso con tamaños de poro nominales de $0,1$ y $0,2 \mu\text{m}$. La última membrana está fabricada en laboratorio por deposición de una capa de óxido de titanio sobre un

soporte de cordierita. El soporte ha sido obtenido por aplicación de una presión y posterior tratamiento térmico de una mezcla de cordierita en polvo y aglutinante (alcohol polivinílico) en una relación 3:1. La capa selectiva de óxido de titanio se ha obtenido extendiendo una suspensión de óxido de titanio, aglutinante y agua sobre la cordierita. Para que la adhesión sea apropiada, las muestras se introducen en una centrifugadora y posteriormente sufren un tratamiento térmico. Evidentemente éstas últimas membranas no presentan un diámetro de poro nominal ya que no son comerciales.

2.2. Medidas porométricas

Las determinaciones experimentales de las nueve membranas, han sido realizadas con un equipo Coulter Porometer II, que usa la mencionada técnica de desplazamiento de líquidos. Este método está basado en la determinación de la presión de aire necesaria para desplazar el líquido que llena los poros de la membrana (4). Las muestras primero se sumergen en un líquido (Coulter Porofil) de baja tensión superficial ($\gamma=16 \cdot 10^{-3}$ N/m), baja presión de vapor (3 mm Hg a 298 K) y ángulo de contacto aproximadamente nulo de forma que se pueda asegurar que todos los poros se llenen de líquido. La muestra mojada es sometida a un incremento gradual de presión con aire limpio y seco, a 313 K. El incremento de presión así como el correspondiente flujo de aire a través de la membrana son recogidos de forma automática, hasta que todo el líquido de los poros ha sido eliminado, con esto se obtiene la denominada curva de flujo húmedo. Seguidamente, un nuevo barrido de presiones en el mismo rango utilizado previamente, esta vez con la muestra seca, permite obtener la denominada curva de flujo seco. En la figura 1 se muestra un ejemplo de los resultados obtenidos con esta técnica para la membrana G-PP045. Los datos de presión, por medio de la utilización de la ecuación de Washburn, permiten calcular el diámetro de los poros que han sido evacuados de líquido a una presión determinada:

$$d_p = \frac{4 \gamma \cos \theta}{\Delta p} \quad [1]$$

donde d_p es el diámetro del poro, γ la tensión superficial de la interfase líquido aire, θ el ángulo de contacto del líquido con

TABLA I
PROPIEDADES NOMINALES Y RESULTADOS OBTENIDOS PARA LAS NUEVE MEMBRANAS ESTUDIADAS

Membr.	Material	d_p -nominal (μm)	$N_T \cdot 10^{-12}$ (poros/ m^2)	$L_p \cdot 10^8$ (m/sPa)	μ (μm)	σ (μm)
G-PS02	Polisulfona	0,2	7,21±0,13	5,38±0,10	0,44±0,04	0,0258±0,0008
G-PS045	Polisulfona	0,45	4,42±0,15	0,97±0,02	0,56±0,08	0,0357±0,0015
G-PES02	Polietersulfona	0,2	14,1±0,7	3,10±0,19	0,316±0,007	0,019±0,007
G-PES045	Polietersulfona	0,45	3,58±0,09	15,4±0,2	0,635±0,005	0,0348±0,0010
G-PP02	Polipropileno	0,2	31,3±0,7	0,692±0,008	0,166±0,001	0,0117±0,0006
G-PP045	Polipropileno	0,45	5,4±0,2	3,31±0,06	0,406±0,005	0,039±0,011
A01	γ -alúmina	0,1	69,7±1,9	1,28±0,08	0,123±0,009	0,0072±0,0002
A02	γ -alúmina	0,45	59,3±1,8	1,48±0,05	0,152±0,003	0,0085±0,0004
LPM04	TiO ₂	—	0,25±0,09	16±2	0,79±0,06	0,14±0,03

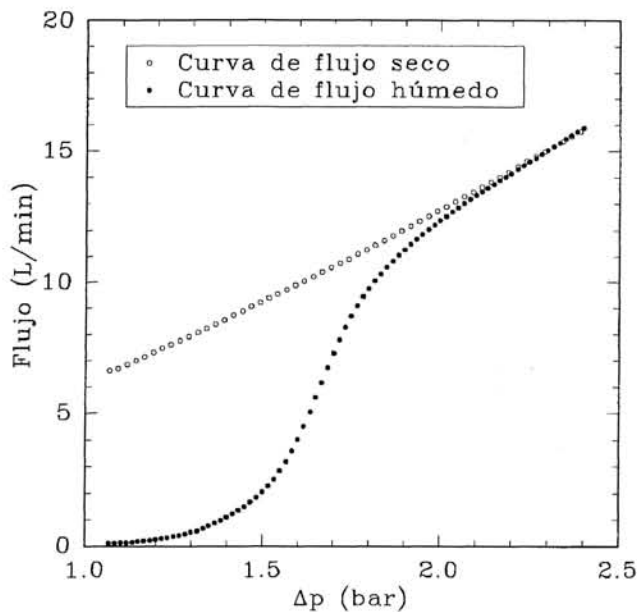


Fig. 1. Flujo de aire frente a presión en las experiencias de flujo seco y flujo húmedo para la membrana G-PP045.

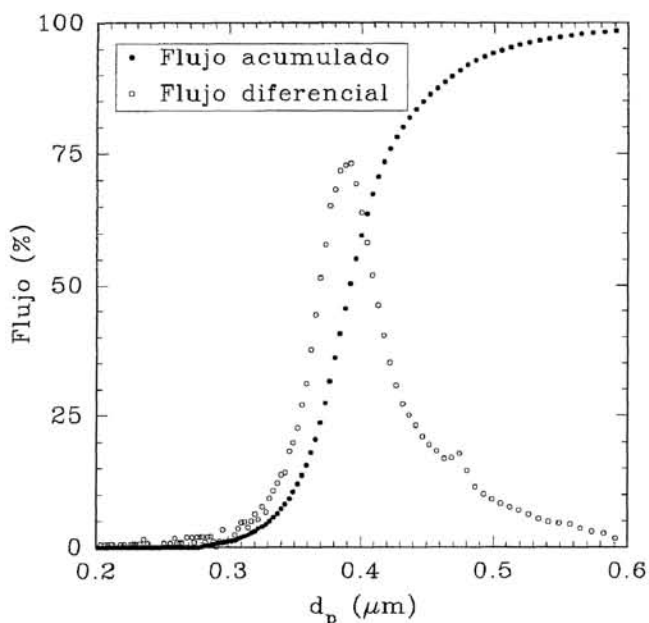


Fig. 2. Distribución integral y diferencial del flujo de aire a través de la membrana en función del tamaño de poro para la membrana G-PP045.

el material y Δp la diferencia de presión aplicada entre las dos caras de la membrana. Por otra parte, el aparato, simultáneamente a la medida de la presión, registra el flujo de aire a través de la membrana para cada valor de presión. Con estos datos, y haciendo uso de los cálculos apropiados podemos determinar el flujo diferencial o el flujo acumulado a través de la membrana en función del diámetro de poro. Un ejemplo de estos resultados se presenta en la figura 2, asimismo para la membrana G-PP045.

Para cada tipo de membrana se han medido cinco muestras y cada muestra ha sido analizada cinco veces, por tanto, los

datos presentados son la media de las 25 determinaciones experimentales realizadas para cada clase de membrana.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Una vez obtenida la distribución del flujo de aire en función del número de poros para cada una de las membranas estudiadas, es necesario hacer uso de un modelo de transporte de gas a través de un capilar (asociamos un poro a un capilar cilíndrico de diámetro d_p y longitud Δx), con el fin de calcular el número total de poros para cada valor de diámetro; es decir, obtener la distribución de tamaños de poro. La elección del modelo es función del tamaño del poro y de las propiedades termodinámicas del aire que atraviesa la membrana, ya que un modelo de flujo viscoso para capilares cilíndricos como puede ser el de Hagen-Poiseuille es válido sólo cuando el recorrido libre medio de las moléculas del gas es mucho menor que el diámetro del capilar, mientras que cuando este parámetro es mayor tendremos que utilizar un modelo de flujo de difusión molecular libre o flujo de Knudsen. Por otra parte, cuando el recorrido libre medio es del orden del diámetro de poro, ninguno de los dos modelos anteriormente reseñados se ajusta bien a los resultados experimentales y es necesario recurrir a modelos más complejos que tienen en cuenta tanto los fenómenos viscosos como los difusivos.

Para el modelo de Hagen-Poiseuille, el flujo para una determinada clase de poros viene dado por la siguiente ecuación,

$$J_v(j) = \frac{\pi N(j)}{128} \frac{d_p^4(j)}{\eta \Psi} \frac{\Delta p}{\Delta x} \quad [2]$$

donde $J_v(j)$ es el flujo de gas por unidad de área para los poros de la clase j , $N(j)$ el número de esos poros, η la viscosidad del gas, y Ψ el factor de tortuosidad de los poros. Mientras que para el modelo de Knudsen:

$$J_v(j) = \frac{2 \pi N(j)}{3} \left(\frac{RT}{8 \pi M_w} \right)^{1/2} \frac{d_p^3(j)}{p \Psi} \frac{\Delta p}{\Delta x} \quad [3]$$

siendo R la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta del gas, M_w su masa molecular, y p la presión del gas a la salida del capilar.

En nuestro caso, como la temperatura del aire en el proceso de medida es siempre constante, y podemos relacionar la presión con el tamaño de poro a través de la ecuación de Washburn [1], se ha encontrado que la zona de transición se encuentra próxima a $0,98 \mu\text{m}$ de diámetro de poro. Este tamaño es muy común en membranas de microfiltración, por tanto, para el cálculo del número de poros ha sido necesario tener en cuenta los dos modelos de flujo (4).

De acuerdo con las dos ecuaciones anteriores [2,3], para cualquiera de los modelos, es necesario conocer la longitud del capilar, que para el caso estudiado y suponiendo factor de tortuosidad $\Psi = 1$, Δx coincide con el espesor de la membrana. Este espesor ha sido determinado con un tornillo micrométrico para las membranas de estructura simétrica obteniéndose los siguientes valores: $60 \mu\text{m}$ para la A01 y la A02; $90 \mu\text{m}$ para la G-PP02; $100 \mu\text{m}$ para la G-PES045; $120 \mu\text{m}$ para G-PS045, G-PES-02 y GPP045; y $130 \mu\text{m}$ para la G-PS02. Para el caso de la membrana asimétrica de óxido de titanio, el espesor ha sido

determinado a partir de imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) de cortes transversales de la membrana. El valor medio obtenido para la membrana LPM04 es de 15 μm .

Una vez obtenida la distribución de tamaños de poro, se han determinado el número total de poros,

$$N_T = \sum_{j=1}^n N_p(j) \quad [4]$$

y la permeabilidad de agua de cada una de las muestras estudiadas

$$L_w = \frac{\pi \sum_{j=1}^n N_p(j) d_p^4(j)}{128 \eta_w \Delta x} \quad [5]$$

siendo η_w la viscosidad del agua. Estos datos están recogidos en la tabla I para cada una de las membranas estudiadas. El análisis estadístico de los datos obtenidos nos permiten comprobar que la distribución de tamaños de poro se ajusta de forma satisfactoria a una función de tipo gaussiano, como se puede ver en la figura 3 para una de las membranas estudiadas. El ajuste de los datos a la función de Gauss nos permiten obtener los parámetros estadísticos característicos de dicha distribución para cada muestra. Así en la tabla I se recogen: el valor medio del diámetro de poro, μ y de la desviación estándar, σ , para cada una de las membranas. Como se puede observar, existe una diferencia apreciable entre los datos obtenidos y los valores nominales dados por el fabricante, obteniéndose desviaciones de hasta el 100%. Además analizando los valores de la desviación estándar, se puede apreciar que las membranas inorgánicas de γ -alúmina, poseen una distribución sensiblemente más estrecha que el resto de las membranas analizadas. Estas distribuciones tan estrechas no son comunes en membranas de microfiltración y en este caso se han conseguido por el peculiar método que se ha utilizado para su fabricación. Cabe comentar, por otro lado, que la membrana inorgánica de óxido de titanio, habida cuenta de no presentar valores nominales de dichos parámetros no pueden ser comparados con éstos.

Finalmente, podemos concluir que el método utilizado es útil, rápido y fiable para la caracterización de materiales microporosos permeables, tanto cerámicos como poliméricos; pues con él se consigue, dando un número relativamente pequeño de parámetros, caracterizar de forma rigurosa las propiedades estructurales de una membrana de microfiltración. La fiabilidad de los resultados obtenidos por este método ha sido com-

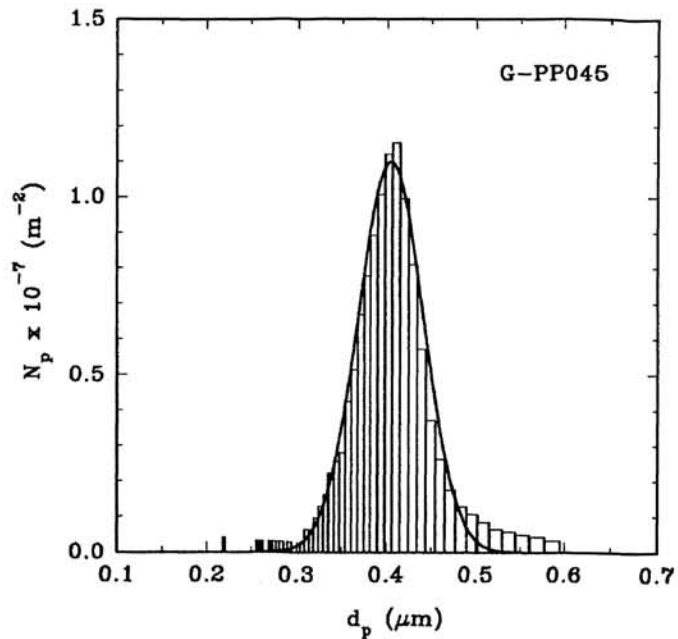


Fig. 3. Distribución diferencial del número de poros en función del diámetro de poro y curva de ajuste a una distribución de Gauss, para la membrana G-PP045.

probada previamente comparando los resultados con datos obtenidos con las técnicas de porosimetría de mercurio, permeabilidades de líquidos, microscopía electrónica y microscopía de fuerza atómica, comprobándose que las desviaciones obtenidas nunca son superiores al 10% (4-5).

BIBLIOGRAFIA

1. M. Mulder. «Characterization of membranes», pp. 110-144 en Basic principles of membrane technology. Kluwer, Dordrecht (Holanda), 1991.
2. W.R. Rigby, D.R. Cowieson, N.C. Davies and R.C. Furneaux. «An anodizing process for production of inorganic microfiltration membranes». Trans. Inst. Metal Finish. 68 [3] 95-98 (1990).
3. R.C. Furneaux, W.R. Rigby and A.P. Davidson. «The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium». Nature 337 [6203] 147-149 (1989).
4. A. Hernández, J.I. Calvo, P. Prádanos and F. Tejerina. «Pore size distributions in microporous membranes. A critical analysis of the bubble point extended method». J. Membr. Sci. 112 [1] 1-12 (1996).
5. J.I. Calvo, A. Hernández, P. Prádanos, L. Martínez y W.R. Bowen, «Pore size distribution in microporous membranes. II. Bulk characterization of track-etched filters by air porometry and mercury porosimetry» 176 467-478 (1995).

