

# Caracterización estructural y electroquímica de una membrana compuesta de $\text{TiO}_2$ y de su soporte poroso basado en arcillas naturales

H. EL KINANI<sup>1</sup>, L. YAHYAOUÏ-AZAMI<sup>1</sup>, M. RAFIQ<sup>1</sup>, E. RODRIGUEZ-CASTELLÓN<sup>2</sup>, J. BENAVENTE<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire des Matériaux et Protection de l'Environnement. Faculté des Sciences Dhar Mehraz, Universidad de Fés, Marruecos.

<sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica; <sup>3</sup> Departamento de Física Aplicada I. Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, E-29071 Málaga, España.

Se ha fabricado y caracterizado una membrana inorgánica compuesta (MC) consistente en una capa delgada de  $\text{TiO}_2$  (fase atánasa) sobre un soporte poroso (SP) obtenido a partir de arcillas naturales. La caracterización química y estructural se ha realizado, principalmente, a partir de los resultados de XPS y de microscopía electrónica de barrido. También se ha realizado una caracterización electroquímica de ambas membranas (MC y SP) en contacto con disoluciones de NaCl a distintas concentraciones mediante medidas de espectroscopía de impedancias y potencial de membrana. Los resultados han permitido estimar parámetros geométricos de la capa de  $\text{TiO}_2$  y poner de manifiesto un carácter débilmente aniónico, con una permselectividad catiónica del 10%.

*Palabras clave:* Membranas inorgánicas, capa piel de  $\text{TiO}_2$ , XPS, espectroscopía de impedancias, potencial de membrana.

## Structural and electrochemical characterisation of a $\text{TiO}_2$ composite membrane and its porous support based in natural clays.

The manufacture and characterisation of an inorganic composite membrane (MC) consisting of a thin layer of  $\text{TiO}_2$  (atanase phase) deposited on a porous support (SP) obtained from natural clay has been carried out. Chemical and structural characterisations have been mainly made by X ray photoelectron spectroscopy and electronic microphotographs. An electrochemical characterisation of both MC and SP membranes has also been carried out by measuring membrane potential and electrical impedance with the membranes in contact with NaCl solutions at different concentrations. The results allow an estimation of structural parameters for the  $\text{TiO}_2$  sub-layer and they also show the weak anionic character of this sublayer with a cationic permselectivity around 10%.

*Key words:* Inorganic membranes,  $\text{TiO}_2$  skin layer, XPS, impedance spectroscopy, membrane potential.

## 1. INTRODUCCIÓN

La separación, concentración y purificación de distintas especies presentes en una mezcla es un problema común en la industria farmacéutica, química, de tecnología de alimentos,..... En los últimos años las técnicas convencionales de separación están siendo desplazadas por procesos basados en el empleo de membranas como elemento separador, tales como la microfiltración (MF), ultrafiltración (UF) y la ósmosis inversa (OI), en los que la diferencia de presión es la fuerza generalizada que origina el proceso. En la actualidad, estos sistemas están totalmente desarrollados, existiendo también otros procesos de membrana competitivos en determinados campos, como la electrodiálisis, la diálisis (o la hemodiálisis) y la destilación por membranas, originados por gradientes de potencial eléctrico, concentración y temperatura, respectivamente (1).

Un aspecto a destacar al considerar las membranas utilizadas en los procesos de separación es la preponderancia de los polímeros como materiales para la fabricación de las mismas. Sin embargo, hace ya algunos años que se están desarrollando a nivel comercial membranas totalmente inorgánicas, las cuales presentan mayor resistencia a la temperatura y a factores de tipo químico (agentes oxidantes, disolventes, variaciones de pH,..) comunes en la limpieza de los sistemas de micro y ultrafiltración, y que suponen una de las principales causas de deterioro de las membranas poliméricas. Entre las membranas inorgánicas cabe destacar las membranas compuestas de alúmina (también de  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ ), que consisten en una capa del óxido elegido sobre un soporte cerámico microporoso (2-4).

En este trabajo se caracteriza una membrana compuesta para la filtración de efluentes, formada por un soporte poroso de un aluminosilicato natural (arena granítica) y una capa activa de óxido de titanio (fase atánasa). La comparación de los parámetros electroquímicos obtenidos para la membrana compuesta y el soporte poroso, permitirá caracterizar la capa activa y establecer su contribución en el transporte a través de la membrana compuesta (5).

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Membranas

Se ha caracterizado una membrana experimental compuesta (membrana MC) para la filtración de aguas utilizadas en tintes textiles. La membrana MC, de geometría plana, consta de una capa delgada de óxido de titanio depositada sobre un soporte poroso (membrana SP), obtenido a partir de aluminosilicato natural de la región de Fés (Marruecos). El espesor del soporte poroso, medido con un micrómetro digital Digimax II, es  $\Delta x_{\text{SP}} = (240 \pm 10) \mu\text{m}$ . A partir de las imágenes de microscopía electrónica, obtenidas con un microscopio de barrido (JEOL JSM-840) y analizadas con el programa Visilog 5.2 (Noesis, Francia), es posible determinar otros parámetros geométricos (radio medio de poro y porosidad) tanto del soporte poroso como de la membrana compuesta.

## 2.2. Caracterización química de la superficie de la membrana compuesta

Los espectros de fotoelectrones de rayos X (XPS) de alta resolución se han registrado en un equipo Physical Electronic PHI 5700, usando como fuente de excitación un ánodo de Mg (MgK<sub>α</sub>, 15 kV, 300W). El analizador de electrones trabajó del modo que se indica en la referencia (6). Las muestras se desecaron en alto vacío durante varias horas antes de pasar a la cámara de análisis, donde el vacío fue siempre menor de 4.0x10<sup>-7</sup> Pa. Con el fin de eliminar elementos debidos a contaminación, se realizó un decapado de la superficie mediante bombardeo con argón ionizado durante 10 minutos. La composición química de la superficie de la membrana se determinó usando las relaciones de áreas de los picos principales de cada elemento, pesadas con los factores de sensibilidad suministrados con el software del equipo, y tras realizar la sustracción integrada del fondo (7).

## 2.3. Medidas de Potencial de Membrana y Espectroscopía de Impedancias

La célula de medida es similar a la indicada en (8) y consta, básicamente, de dos semi-células de 10 cm<sup>3</sup> de volumen, entre las que se coloca la membrana, y sendos agitadores teflonados controlados desde el exterior, con el fin de minimizar las capas de polarización en la disolución junto a la membrana, realizándose las medidas a una velocidad de agitación de 525 r.p.m. Se han utilizado disoluciones de NaCl a distintas concentraciones (10<sup>-3</sup><c(M)<5x10<sup>-2</sup>), a pH neutro y temperatura ambiente (t ≈ 20°C).

- Las medidas de impedancia se realizaron con un Analizador de Impedancias (Solartron 1260) controlado por ordenador, conectado con las disoluciones en cada semi-célula mediante electrodos reversibles de Ag/AgCl. Se tomaron 100 puntos, para un intervalo de frecuencias comprendido entre 10 Hz y 10 MHz, con un voltaje máximo de 10 mV, y la misma disolución a ambos lados de la membrana. Las medidas se han realizado con cinco concentraciones diferentes: c=10<sup>-3</sup> M, 2x10<sup>-3</sup> M, 5x10<sup>-3</sup> M, 10<sup>-2</sup> M y 2x10<sup>-2</sup> M.

- El potencial de membrana se midió conectando los electrodos a un voltímetro de 1 GΩ de impedancia de entrada, manteniendo constante la concentración de la disolución en una semi-célula (c<sub>1</sub>=0.01M) y variando la disolución en la otra (0.004 ≤ c<sub>2</sub>(M) ≤ 0.1).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestra la fotografía de microscopía electrónica correspondiente a la sección transversal de la membrana compuesta MC, donde puede apreciarse claramente la estructura de doble capa correspondiente a este tipo de membranas, y la diferencia en los parámetros geométricos de cada sub-capa. El análisis de la superficie del soporte SP ha permitido obtener un valor medio para el radio de poro: r<sub>sp</sub>=(3.6±1.4) μm, siendo la distribución de tamaño de poro la que se muestra en la Figura 2.

La composición química de la superficie de la membrana MC se ha obtenido a partir de los resultados de XPS, indicándose en las Tabla 1 los porcentajes de los distintos elementos en la superficie y después de un decapado de 10 Å; en este último caso se observa una clara disminución (incluso la eliminación total) de elementos debidos a la contaminación ambiental. La presencia de aluminio y silicio, que corresponden al soporte arcilloso, da una idea de la no uniformidad o contaminación de la capa de TiO<sub>2</sub>; por otro lado, hay que destacar el buen acuerdo entre los valores teóricos (52.30%) y experimentales (53.02%) correspondientes al Oxígeno.

TABLA 1: CONCENTRACIONES ATÓMICAS (%) EN LA SUPERFICIE DE LA MEMBRANA COMPUESTA (MC) Y A UNA PROFUNDIDAD DE 100 NM (MC\*).

	C1s	O1s	Ti2s	N1s	Al2p	Si2p
CM	39.14	40.30	7.73	4.34	3.67	4.82
CM*	19.64	53.02	17.68	--	4.81	4.86



Figura 1: Fotografía SEM de la sección transversal de la membrana compuesta MC.

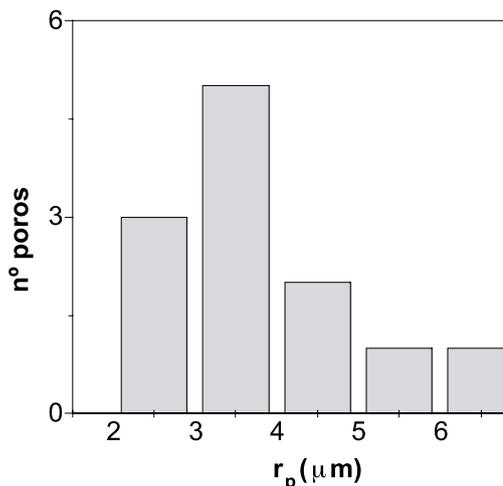


Figura 2: Distribución de tamaño de poro en el soporte poroso SP.

La resistencia eléctrica del sistema de membrana, R<sub>sm'</sub>, se ha obtenido mediante el análisis de los diagramas de impedancia (-Z<sub>img</sub> frente a Z<sub>real</sub>). En la Figura 3 se muestran los valores experimentales correspondientes a las membranas MC y SP para una disolución 0.002 M de NaCl. El circuito equivalente asociado a ambas membranas consiste en una resistencia en paralelo con un condensador generalizado (circuito (R<sub>sm</sub>Q<sub>sm</sub>)); el ajuste de los valores experimentales mediante un programa no-lineal (9) permite determinar los valores de la resistencia eléctrica del sistema. En el caso de la membrana compuesta estos valores incluyen (10-11): i) la resistencia de la capa activa de TiO<sub>2</sub>, R<sub>tiO2'</sub>; ii) la resistencia de la capa porosa de la membrana, R<sub>p</sub>, que se supone igual a la del soporte poroso (R<sub>p</sub>=R<sub>sp</sub>); iii) la resistencia de la disolución electrolítica entre la membrana y los electrodos de medida, R<sub>d</sub>. Por tanto, la resistencia de la capa de TiO<sub>2</sub> de la membrana compuesta puede obtenerse restando de los valores R<sub>sm'</sub> obtenidos para la membrana compuesta a cada una de las concentraciones, los correspondientes al soporte poroso (R<sub>sp</sub>+R<sub>d</sub>) para esa concentración salina: R<sub>tiO2}</sub>=R<sub>sm'}-R<sub>p</sub>.</sub>

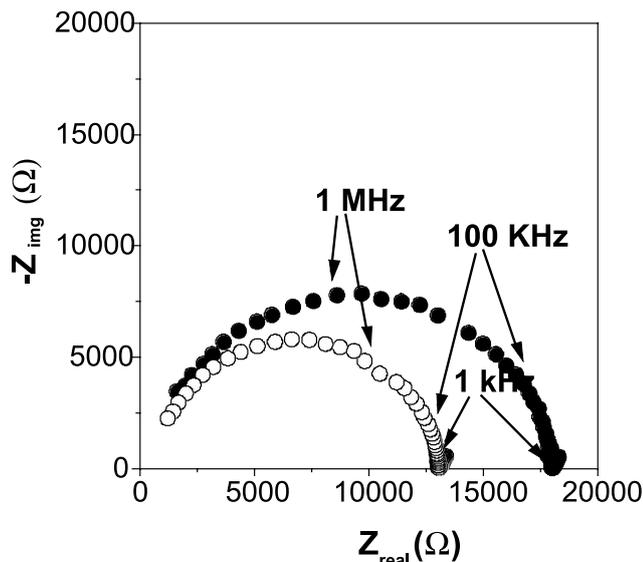


Figura 3: Diagrama de Nyquist ( $Z_{real}$  frente a  $Z_{img}$ ) para las membranas MC (●) y SP (○), a la concentración 0.002 M de NaCl.

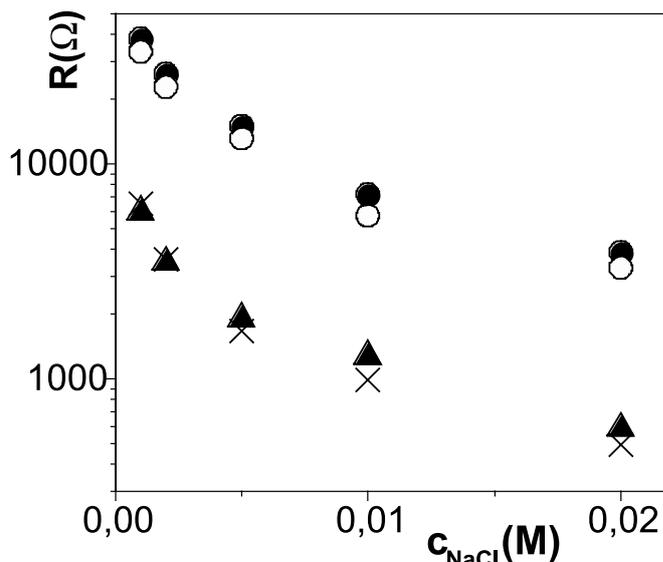


Figura 4: Variación de la resistencia eléctrica con la concentración de la disolución. Sistema de membrana,  $R_{sm}$ : (●) MC, (○) SP; capa de  $TiO_2$ , valores experimentales: (▲) y valores teóricos (x).

En la Figura 4 se muestra la variación con la concentración de NaCl de la resistencia eléctrica de los sistemas de membrana MC y SP, así como la correspondiente a la capa de  $TiO_2$  de la membrana compuesta ( $R_{TiO_2}$ ). Por comparación, en la Figura 4 también se han representado los valores de la resistencia eléctrica teórica que corresponderían a una membrana porosa ideal (poros uniformes y perpendiculares a su superficie) supuesto que el transporte de carga solo se produce en la disolución contenida en los poros de la matriz inerte, con una razón entre sus parámetros geométricos ( $\Delta x / \Theta$ ) =  $15 \times 10^{-4}$  m, esto es, ( $\Delta x = 15 \mu m$  y  $\Theta = 1\%$ ). Como puede observarse, se obtiene un acuerdo bastante bueno al comparar los valores teóricos ( $R^{teo}$ ) con los determinados experimentalmente para la capa de  $TiO_2$  de la membrana compuesta, siendo la razón entre ambos:  $\langle R^{ter} / R^{exp} \rangle = (0.92 \pm 0.22)$ . La posibilidad de utilizar los valores de la resistencia eléctrica para estimar parámetros geométricos (o relaciones entre ellos) de membranas simétricas con estructuras regulares bien definidas, ya se ha comprobado en trabajos anteriores (12-13).

El potencial de membrana,  $\Delta \phi_m$ , o diferencia de potencial a ambos lados de la membrana debido a una diferencia de concentraciones ( $c_1$  y  $c_2$ ), suele asimilarse a un potencial de difusión, en el caso de membranas sin carga fija (14):

$$\Delta \phi_m = (RT/F) \left[ \left( \frac{t_+}{z_+} \right) - \left( \frac{t_-}{z_-} \right) \right] \ln(c_1/c_2) = (RT/F) \left[ (1 - 2t_+) \ln(c_1/c_2) \right] \quad (1)$$

donde  $t_+$  y  $t_-$  representan los números de transporte del catión y del anión en la membrana y  $z_+$  y  $z_-$  sus valencias, respectivamente; R, F y T corresponden a la constante de los gases, la constante de Faraday y la temperatura termodinámica del sistema (Kelvin), respectivamente. El número de transporte representa la fracción de la corriente total transportada por un ión, por tanto:  $t_+ + t_- = 1$ .

A partir de la Ec. (1) se han determinado los números de transporte correspondiente a las distintas concentraciones estudiadas, obteniéndose para la membrana compuesta el siguiente valor medio:  $\langle t_{Na^+} \rangle = (0.445 \pm 0.006)$ , mientras que para el soporte poroso no se obtuvo, prácticamente, ninguna diferencia con el valor correspondiente a disolución ( $\langle t_{Na^+} \rangle^{SP} \approx \langle t_{Na^+} \rangle^o = (0.385 \pm 0.002)$ ). Este resultado indica un comportamiento débilmente aniónico para la membrana MC, que

puede ser debido a la adsorción de iones  $Cl^-$  sobre la superficie de los poros de la capa de  $TiO_2$ . La permselectividad de la membrana a un determinado ión,  $P_s(i)$ , es una medida de la selectividad del contra-ión (o ión de carga opuesta a la de la membrana) respecto del co-ión, y se expresa por (14):

$$P_s(i) = (t_i - t_i^o) / (1 - t_i^o), \quad (i = +, -) \quad (2)$$

Se obtiene, por tanto, para la membrana MC una permselectividad catiónica media (para el rango de concentraciones estudiado) del 10%, que es atribuida únicamente a la capa de  $TiO_2$ .

## CONCLUSIONES

Se ha fabricado y caracterizado una membrana inorgánica compuesta, consiste en un soporte poroso de aluminosilicato natural sobre el que se ha depositado una capa más densa de óxido de titanio.

Se ha determinado la existencia de impurezas en la capa densa de óxido de titanio (o la no homogeneidad de la misma), y estimado sus parámetros geométricos (espesor y porosidad), o mejor, la relación entre ellos ( $[\Delta x / \Theta]_{TiO_2} \approx 15 \times 10^{-4}$  m).

Las medidas de potencial de membrana han puesto de manifiesto el carácter débilmente aniónico de la capa de  $TiO_2$ , presentando una permselectividad al ión  $Na^+$  del 10%.

## AGRADECIMIENTOS

Al Ministerio de Asuntos Exteriores (Proyecto P24/00, Acciones Integradas Hispano-Marroquíes) y a la Junta de Andalucía (Grupo PAI FQM 258) por su financiación.

## BIBLIOGRAFÍA

1. M. Mulder. "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, (Boston), 1991.

2. L. Cot, C. Guizard y A. Larbot. "Novel ceramic material for liquid separation processes: present and prospective applications in microfiltration and ultrafiltration". *Industrial Ceramics*, **8**; 143-148, (1988).
3. A.J. Burgraaf, K. Keizer y B.A. van Hazle. "Ceramic nanostructure materials, membranas and composite layers". *Solid State Ionics*, **32/33**; 771-782, (1989).
4. R.R. Bhave. "Inorganic membranes: Synthesis, characteristic and applications", van Nostrand Reinhold, (New York), 1991.
5. G. Jonsson y J. Benavente. "Determination of some transport coefficients for the skin and porous layer of a composite membrane". *J. Membr. Sci.*, **69**; 29-42, (1992).
6. M.J. Ariza, E. Rodriguez-Castellón, R. Rico, J. Benavente, M. Muñoz y M. Oleinikova. "Surface characterization of di-(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid-activated composite membranes by x-ray photoelectron spectroscopy". *Surf. Interface Anal.*, **30**; 430-433, (2000).
7. J.F. Moulder, W.S. Stickie, P.E. Sobol y K.D. Bomben. "Handbook of X-Ray Spectroscopy", Perkin-Elmer Corp., (Minnesota) 1992.
8. J. Benavente, A. Muñoz y A. Heredia. Electrokinetic characterization of isolated pepper cuticles in protonic form. *Solid State Ionics*, **97**; 89-95, (1997).
9. B.A. Boukamp. "A package for impedance/admittance data analysis". *Solid State Ionics*, **18/19**; 136-150, (1986).
10. J. Benavente, J.R. Ramos-Barrado y A. Cabeza. "Electrical behavior of an inorganic film from ac and dc measurements". *J. Colloid Interface Sci.*, **180**; 116-121, (1996).
11. A. Cañas, M.J. Ariza y J. Benavente. "Characterization of active and porous sub-layers of a composite reverse osmosis membrane by impedance spectroscopy, streaming and membrane potentials, salt diffusion and X-ray photoelectron spectroscopy measurements". *J. Membr. Sci.*, **183**; 135-146, (2000).
12. A. Cañas y J. Benavente. "Electrochemical and structural characterizations of an experimental track-etched membrane in KCl solutions". *Sep. Purification Technol.*, **20**; 169-175, (2000).
13. J. Benavente y A. Hernandez. "Electrical behavior of inorganic membranes", (en *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, editor: A. Hubbard), 2002, 1610-1626.
14. N. Lakshminarayanaiah. "Transport Phenomena in Membranes", Academic Press, (New York), 1966.

Recibido: 01.02.03

Aceptado: 30.11.03

