Modificación de una membrana de alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$): Caracterización mediante parámetros electroquímicos y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

M.J. ARIZA*, A. CAÑAS*, E. RODRÍGUEZ-CASTELLÓN**, A. CABEZA**, J. BENAVENTE*

(*) Departamentos de Física Aplicada I. Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, E-29071 Málaga.

(**) Química Inorgánica I. Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, E-29071 Málaga.

Se ha modificado una membrana comercial de alumina para microfiltración introduciendo en sus poros un precipitado inorgánico (fenilfosfonato de uranilo o UPP). La membrana modificada se ha caracterizado: i) químicamente, mediante el análisis por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X de su superficie; ii) electroquímicamente, a partir de medidas del flujo salino y de la impedancia del sistema membrana/disolución de NaCl. A partir de estos resultados se han obtenido las concentraciones atómicas de los elementos en la superficie de la membrana, la permeabilidad salina y la resistencia eléctrica de la membrana modificada, respectivamente. La comparación de estos valores con los obtenidos para la membrana de alumina sin modificar, permite determinar la influencia del precipitado en los distintos parámetros estudiados y el efecto de los rayos X sobre el precipitado de fenilfosfonato de uranilo..

Palabras clave: membrana de alumina, fenilfosfonato de uranilo, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, espectroscopía de impedancias, difusión.

Modification of an alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) membrane: characterization by electrochemical parameters and X-Ray photoelectron spectroscopy

A commercial alumina membrane for microfiltration has been modified with an inorganic precipitate (uranyl phenylphosphonate or UPP) into the pores. The modified membrane was chemical and electrochemical characterized. Membrane surface characterization was carried out by X-ray photoelectron spectroscopy, while electrochemical transport parameters were determined from salt diffusion and impedance spectroscopy for the membrane/NaCl solutions. From these results, atomic concentrations on the surface of the modified membrane, salt permeability and membrane electrical resistance were obtained. A comparison of these values with those determined for an unmodified membrane allows the determination of precipitate effect on the different parameters as well as the influence of X-ray on the UPP precipitate.

Key words: alumina membrane, uranyl phenylphosphonate, X-ray photoelectron spectroscopy, impedance spectroscopy, diffusion.

1. INTRODUCCIÓN

Algunos fosfonatos metálicos han sido estudiados como una alternativa a las películas preparadas por el método Langmuir-Blodgett utilizadas en dispositivos electrónicos y ópticos (1-2). En trabajos anteriores (3-4) se ha estudiado el comportamiento eléctrico de películas delgadas de distintos compuestos (fenilfosfonato de uranilo, fenilfosfonato de bismuto, hidrógeno fosfato de uranilo), cuando se encuentran en contacto con disoluciones que contienen a los iones que han generado los precipitados. Su comportamiento como rectificadores de corriente en estos casos, posibilita su aplicación como sensores para disoluciones. Sin embargo, esos trabajos también muestran la dependencia con la concentración del electrolito de alguno de los parámetros eléctricos característicos de las películas (permeabilidad, número de transporte iónico, ...), lo que podría ser debido a la difusión de los iones en las estructuras inorgánicas (4). En este punto es necesario diferenciar las disoluciones que contienen alguno de los iones generadores del precipitado inorgánico, los cuales podrían modificar el contenido/compactación del mismo, de aquellos electrolitos "indiferentes", esto es, disoluciones que no contienen a ningún ion que genere el precipitado.

En este trabajo se ha modificado una membrana comercial de alumina introduciendo un precipitado de fenilfosfonato de uranilo (UPP) en sus poros, estudiándose el transporte de un electrolito "indiferente" (NaCl) en el precipitado inorgánico. Los parámetros estudiados han sido la permeabilidad salina y la resistencia eléctrica de la membrana, los cuales se han determinado mediante medidas de difusión y de espectroscopía de impedancias, respectivamente. La comparación de estos resultados con los obtenidos con una membrana sin precipitado inorgánico permite determinar la reducción en la porosidad de la membrana de alumina debido a la presencia del precipitado. También se ha estudiado mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X las superficies de ambas membranas, obteniéndose las concentraciones atómicas de los distintos elementos existentes en dichas superficies, lo que permite monitorizar el grado de recubrimiento de la membrana de alumina por parte del precipitado de fenilfosfonato de uranilo, así como posibles asimetrías entre las dos caras de la membrana modificada. Mediante los espectros de XPS se ha estudiado la precipitación del fenilfosfonato de uranilo en la matriz de alumina, así como el efecto de los rayos X sobre el precipitado.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Material

Se ha utilizado una membrana comercial de alúmina (γ -Al₂O₃ ANOPORE™) para Microfiltración (membrana AP), obtenida a partir de la oxidación anódica de una placa de aluminio en una disolución de H₃PO₄, y cuyos parámetros geométricos nominales son: tamaño de poro, $d_p=0.2\ \mu\text{m}$; espesor, $\Delta x_m=60\ \mu\text{m}$ y porosidad, $\Theta=40\%$.

La membrana AP se ha modificado mediante el filtrado de una suspensión acuosa de fenilfosfonato de uranilo (UO₂(O₃PC₆H₅) o UPP), la cual se obtuvo mezclando disoluciones 0.3 M de ácido fenilfosfónico y nitrato de uranilo en una razón molar P/U=3, tal como se indica en (3). Una vez filtrada la disolución, el conjunto se selló con un copolímero acrílico (Nobocutan), para evitar la pérdida del precipitado. A la membrana modificada se la denominará AP-UPP. El estudio mediante difracción de rayos X del UPP muestra una estructura laminar, con un espaciado basal de 14.6 Å, y buena cristalinidad (4).

Las medidas de los parámetros electroquímicos (permeabilidad salina y resistencia eléctrica) se han realizado con disoluciones acuosas de NaCl, a la temperatura de (25.0±0.3)°C y pH neutro.

2.2. Caracterización química de la superficie de la membrana

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 Rayos X MgK_α (15 kV, 300W). El analizador de electrones trabajó en el modo de energía de paso constante a 29.35 eV y formando un ángulo de 45° con respecto a la normal de la muestra, usándose una apertura que permite registrar información de una superficie sobre la muestra de 720 μm de diámetro. Con estas condiciones la señal Au4f_{7/2} aparece a 84.00 eV y presenta una anchura a media altura (FWHM) de 1.1 eV. Las muestras fueron desecadas en alto vacío durante varias horas antes de pasar a la cámara de análisis, donde el vacío fue siempre menor de 4.0×10⁻⁷ Pa. La composición química de la superficie de las membranas 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 (5), y tras realizar la sustracción integrada del fondo (6).

2.3. Medida de espectroscopia de impedancias y difusión salina

La célula de medida es similar a la indicada en (7) y consta, básicamente, de dos semi-células de 125 cm³ de volumen, entre las que se coloca la membrana.

- 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 de oro. 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 dos concentraciones de NaCl: $c=10^{-3}\ \text{M}$ y $10^{-2}\ \text{M}$.

- En las medidas de difusión, la membrana separa dos disoluciones de concentraciones diferentes: concentrada en la semi-célula 1 ($c_1=0.1\ \text{M}$) y una diluida en la semi-célula 2 ($c_2=0.001\ \text{M}$). La evolución temporal de la concentración de la disolución c_2 se ha determinado mediante la variación de la conductividad (conductímetro, Radiometer CDM 83).

TABLA 1. CONCENTRACIONES ATÓMICAS DE LOS DISTINTOS ELEMENTOS EXISTENTES EN LA SUPERFICIE DE LAS MEMBRANAS AP Y AP-UPP (CARA SUPERIOR Y POSTERIOR).

Membrana	Cls(%)	Ols(%)	Al2p(%)	P2p(%)	N1s(%)	U4f7(%)
AP	24.9	46.8	23.8	2.2	2.3	---
AP-UPP(s)*	27.3	52.0	2.8	7.6	---	10.3
AP-UPP(p)	27.8	51.4	3.7	7.1	---	10.0

*cara en contacto con la disolución filtrante.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La modificación de las dos caras de la membrana de alúmina debida al filtrado de la disolución de fenilfosfonato de uranilo, se puede determinar fácilmente mediante la comparación de las concentraciones atómicas (C.A.) de los elementos característicos de cada una (aluminio y uranilo, respectivamente) obtenidos mediante el análisis por XPS. En la Tabla 1 se indican valores medios de los porcentajes de las C.A. de los distintos elementos encontrados en la superficie de la membrana AP y en cada una de las caras de la membrana AP-UPP. No se han encontrado prácticamente diferencias entre las dos caras de la membrana AP-UPP, por lo que se puede admitir que el precipitado de UPP ha rellenado totalmente los poros del soporte de alúmina. Por otro lado, los espectros de XPS indican que la señal fotoelectrónica U 4f presenta un pico principal U 4f_{7/2} a 382.2 eV con su correspondiente doblete, U 4f_{5/2}, a 393.0 eV, que se asigna a la presencia de U(VI) (8), y un hombro a 380.5 eV junto a su doblete a 391.0 eV que se asigna a la presencia de U(IV) (9). La intensidad de esta última banda aumenta progresivamente con el tiempo de irradiación, de modo que a los 10 minutos la relación de áreas entre las dos bandas indica que, aproximadamente, el 50% del uranio en la superficie de la membrana AP-UPP corresponde a U(IV). También se observa que un lavado con agua desionizada elimina las sales de U(IV) que se forman en la superficie de la membrana.

La difusión salina a través de la membrana se ha determinado a partir de la variación de la conductividad de la disolución diluida (σ_2) en función del tiempo, obteniéndose las rectas σ_2 -t que se muestran en la Figura 1, para cada una de las

Figura 1: Conductividad de la disolución 2 frente al tiempo para: (○) membrana AP, (●) membrana AP-UPP. ($c_1=0.1\ \text{M}$ de NaCl).

membranas y para el gradiente de concentraciones ($\Delta c = c_1 - c_2 = 0.1$ M). Supuesto que la concentración c_1 (disolución concentrada) permanece constante durante el experimento, el flujo de soluto a través de una membrana, $J_s = (1/S_m)(dn/dt)$, para un estado estacionario se puede expresar como (10):

$$J_s = P_s(c_1 - c_2) = (V_o/S_m)(dc_2/dt) \quad (1)$$

donde P_s es la permeabilidad de la sal en la membrana, S_m es el área de la membrana expuesta al flujo y V_o es el volumen de la disolución en el lado de concentración c_2 . A partir de la Ec. (1), se puede obtener la siguiente expresión:

$$(d\sigma_2/dt) = (S/V_o)(dc/d\sigma)_e P_s \Delta c \quad (2)$$

siendo $(dc/d\sigma)_e$ un parámetro característico de cada electrolito. El ajuste de las rectas indicadas en la Figura 1 ha permitido obtener, mediante la Ec. (2), los siguientes valores de la permeabilidad salina de cada membrana:

membrana AP: $P_s = 9.5 \times 10^{-6}$ m/s

membrana AP-UPP: $P_s = 1.5 \times 10^{-7}$ m/s

Como puede observarse, la presencia del precipitado en los poros de la membrana reduce de forma drástica el paso de soluto a través de la misma, obteniéndose que la permeación del NaCl en la membrana AP-UPP es 0.016 veces menor de la que tenía en la membrana AP. Este hecho se atribuye, principalmente, a una drástica reducción en la porosidad de la membrana AP-UPP como consecuencia de la presencia del fenilfosfonato de uranilo en el interior de los poros.

La resistencia eléctrica de ambas membranas en contacto con dos disoluciones diferentes de NaCl ($c = 10^{-3}$ M y 10^{-2} M, respectivamente) se ha obtenido a partir de las medidas de impedancias, utilizando circuitos equivalentes como modelos (3, 11). El diagrama de impedancias ($-Z_{\text{img}}$ frente a Z_{real}) para la asociación en paralelo de una resistencia y un condensador, (RC), corresponde a un semicírculo en el plano imaginario (Z^*), cuyas intersecciones con el eje real (Z_{real}) permiten determinar las resistencias R_o ($\omega \rightarrow 0$) y R_∞ ($\omega \rightarrow \infty$), siendo ($R_o - R_\infty$) la resistencia del sistema (12). En el caso de sistemas complejos, en los que existe una distribución de tiempos de relajación, el diagrama de impedancias corresponde a un semicírculo depresado y se asocia a un "elemento de fase constante" o condensador generalizado (12), cuya impedancia está dada por: $Q(\omega) = Y_o(j\omega)^n$, donde Y_o y n son dos parámetros empíricos ($0 \leq n \leq 1$); el circuito equivalente se representa por (RQ).

En las Figuras 2 y 3 se muestran los diagramas de impedancias para ambas membranas, así como los circuitos equivalentes asociados a cada sistema membrana/disolución. Como puede observarse, la membrana AP sólo presenta una relajación para el conjunto membrana/disolución, pues debido a su gran porosidad no es posible diferenciar la contribución de la propia membrana de la correspondiente al electrolito existente entre la membrana y los electrodos, tal como se indica en la bibliografía (13). Sin embargo, para el sistema membrana AP-UPP/disolución, en ambos diagramas se distinguen claramente dos procesos de relajación diferentes:

- uno a altas frecuencias (o tiempos de relajación cortos) asociado con las cargas más libres del electrolito ($10^5 < f(\text{Hz}) < 10^7$) y, como puede verse en el diagrama de Nyquist ($-Z_{\text{img}}$ frente a Z_{real}), corresponde a un semicírculo (un único tiempo de relajación).

- otro a bajas frecuencias ($10 < f(\text{Hz}) < 10^5$), asociado a la membrana y, como puede observarse en la Figura 3.b, representa un semicírculo depresado (debido a una distribución de tiempos de relajación).

Figura 2: Diagramas de impedancias ($c = 0.001$ M NaCl). a) Diagrama de Nyquist ($-Z_{\text{img}}$ frente a Z_{real}) y circuito equivalente; b) Diagrama de Bode ($-Z_{\text{img}}$ frente a f). (•) sistema membrana AP/disolución de NaCl, (o) disolución de NaCl.

Figura 3: a) Diagramas de impedancias ($c = 0.001$ M NaCl). a) Diagrama de Nyquist ($-Z_{\text{img}}$ frente a Z_{real}) y circuito equivalente; b) Diagrama de Bode ($-Z_{\text{img}}$ frente a f). (Δ) membrana AP-UPP/disolución de NaCl, (Δ) membrana AP/disolución de NaCl.

Los circuitos equivalentes asociados a cada sistema son: $(R_{sm} C_{sm})$ para el conjunto membrana AP/disolución de NaCl, y $(R_e C_e)-(R_m Q_m)$ para el sistema membrana AP-UPP/disolución de NaCl, tal como se indica en Figura 3. La obtención, en este último caso, de dos relajaciones diferentes se atribuye a la reducción del radio de poro efectivo (y por tanto de la porosidad efectiva de la membrana) como consecuencia de la presencia del precipitado, tal como indicaban los resultados de difusión. Los datos experimentales correspondientes a ambas membranas y concentraciones se ajustaron mediante un programa no-lineal (14), obteniéndose errores menores del 8% para los valores de R_{sm} y R_m , respectivamente. En la Tabla 2 se indican los valores de la resistencia de la membrana AP-UPP para las concentraciones 10^{-3} M y 10^{-2} M de NaCl. Como puede observarse, la resistencia de la membrana AP-UPP disminuye al aumentar la concentración del electrolito, aunque la relación entre ambos valores no se diferencia de la relación entre las conductividades de la sal para esas concentraciones $(R_m^{(c=0.01)}/R_m^{(c=0.001)})=0.123$ y $\sigma_e^{(c=0.001)}/\sigma_e^{(c=0.01)}=0.112$, por lo que no parece que el aumento del número de cargas en disolución afecte al transporte de las mismas a través de la membrana AP-UPP. Por otro lado, este resultado también indica que no ha habido pérdida de parte del precipitado durante este tipo de medidas.

TABLA 2. VALORES EXPERIMENTALES Y CALCULADOS DE LA RESISTENCIA ELÉCTRICA, R_m Y R_m^c , DE LA MEMBRANA AP-UPP PARA DOS CONCENTRACIONES DE NaCl.

c(M)	R_m (Ω)	R_m^c (Ω)
10^{-3}	2960	3080
10^{-2}	365	340

Puesto que los dos parámetros electroquímicos estudiados, permeabilidad salina y resistencia eléctrica, pueden relacionarse con los parámetros característicos tanto de la membrana (de tipo geométricos) como del electrolito (coeficiente de difusión o movilidad), la comparación de los resultados obtenidos para las membranas AP y AP-UPP puede dar información de como la presencia del precipitado en el interior de los poros de la membrana afecta al transporte de un electrolito indiferente como el NaCl.

La permeabilidad de una membrana porosa está relacionada con el coeficiente de difusión de la sal, D_s , el espesor de la membrana y su porosidad, mediante la expresión (10): $P_s=(D_s\Theta/\Delta x_m)$. Dado el valor relativamente grande del diámetro del poro de la membrana AP ($d_p=0.2 \mu\text{m}$), es factible suponer que el coeficiente de difusión de la sal en los poros de esta membrana no debe diferir del valor en disolución ($D_s=1.6\times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$), lo que permite obtener el siguiente valor teórico para la permeabilidad de la membrana AP: $P_s(\text{AP})=10.6\times 10^{-6} \text{ m/s}$, que es muy similar al valor experimental indicado anteriormente. Teniendo en cuenta este hecho, es posible obtener la "porosidad efectiva" (Θ^*) de la membrana AP-UPP, suponiendo que el coeficiente de difusión de NaCl en el precipitado tiene el mismo valor que en disolución, resultando: $\Theta^*=0.5\%$.

Los valores de la resistencia eléctrica de la membrana AP-UPP también pueden determinarse, una vez que se conoce la porosidad de la misma ($R_m^c=\Delta x_m/(\sigma_e S_m \Theta^*)$). En la Tabla 2 también se indican los valores de R_m^c para las dos concentraciones estudiadas. La concordancia entre los valores teóricos y experimentales se considera una prueba de la adecuación de las hipótesis realizadas.

4. CONCLUSIONES

El análisis por XPS de las superficies de la membrana modificada con fenilfosfonato de uranilo muestra la presencia de precipitado por ambas caras, no existiendo prácticamente diferencia entre ellas, lo que indica que el precipitado llena completamente los poros de la estructura de alumina.

El estudio de los parámetros de transporte también es concordante con este hecho, al encontrarse una drástica reducción de la porosidad de la membrana modificada (1-0.5% de la original), tanto en las medidas de difusión como en la resistencia eléctrica de la membrana. Estos resultados también muestran la permanencia del precipitado en los poros de la membrana, aun en contacto con disoluciones (estabilidad del sistema).

El análisis mediante XPS de la superficie de la membrana irradiada durante distintos tiempos muestra una reducción parcial del U(VI) a U(IV) debido al efecto de los rayos X.

AGRADECIMIENTOS

A la Junta de Andalucía (Grupo FQM 258) por la ayuda económica.

BIBLIOGRAFIA

1. M.L. Schilling, H.E. Katz, Ch.E.D. Chidsey, T.M. Putvinski, "Electrical properties and microstructure of zirconium/organophosphonate multilayers", R1.3, Abstracts Material Research Society Fall Meeting, Boston (USA), 1992.
2. S.L. Fiddler, B.E. Klopfenstein, W.K. Ham, C.J. Page, "Layer-by-layer synthesis of new non-linear optical materials: thin films multilayer metal bisphosphonates", R1.4, Material Research Society Fall Meeting, Boston (USA), 1993.
3. J. Benavente, J.R. Ramos-Barrado, A. Cabeza, "Electrical behaviour of an inorganic film from A.C. and D.C. measurements", J. Colloid Interface Sci., **180**, 116-121 (1996).
4. J. Benavente, J.R. Ramos-Barrado, S. Bruque, M. Martinez, "Determination of some electrical parameters for $\text{UO}_2(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2$ films deposited on a porous support", J. Chem. Soc. Faraday trans., **90**, 3103-3107 (1994).
5. G.P. López, D.G. Castner, B.D. Ratner, "XPS oxygen 1s binding energies for polymers containing hydroxyl, ether, ketone and ester groups", Surf. Interface Anal., **17**, 267-72 (1991).
6. J.F. Moulder, W.S. Stickie, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-Ray Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp., 1992.
7. A. Cabeza, M. Martinez, J. Benavente, S. Bruque, "Current rectification by $\text{HO}_3\text{UO}_2\text{PO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (HUP) thin films in electrolyte media", Solid State Ionics, **51**, 127-131 (1992).
8. D. Chadwick, "Uranium 4f binding energies studies by X-ray photoelectron spectroscopy", Chem. Phys. Lett., **21**, 293-297 (1973).
9. N.S. McIntyre, S. Sunder, D.W. Shoesmith, F.W. Stancheli, "Chemical information from XPS-applications to the analysis of electrode surfaces". J. Vac. Sci. Technol., **18**, 714-720 (1981).
10. M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Boston (1991).
11. A. Cañas, M.J. Ariza, J. Benavente, "Characterization of active and porous sublayers of a composite membrane by impedance spectroscopy, streaming and membrane potentials, salt diffusion and X-ray photoelectron spectroscopy measurements", J. Membr. Sci., **183**, 135-146 (2001).
12. D. Macdonalds, "Impedance Spectroscopy", Wiley, New York, 1987.
13. K. Asaka, "Dielectric properties of cellulose acetate reverse osmosis membranes in aqueous salt solutions", J. Membr. Sci., **50**, 71-83 (1990).
14. B.A. Boukamp, "A package for impedance/admittance data analysis", Solid State Ionics, **18&19**, 136-150 (1986).

Recibido: 31.05.01

Aceptado: 10.12.01