



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Física

**Determinación de la viscosidad de líquidos nanoconfinados**

*Autora: Sara Álvarez Quintana*

*Tutores: Pedro Prádanos del Pico*

*Antonio Hernández Giménez*



# Índice

	<b>Página</b>
<b>1 RESUMEN</b>	<b>2</b>
<b>2 INTRODUCCIÓN</b>	<b>3</b>
<b>3 TEORÍA</b>	<b>6</b>
3.1 Flujo en sistemas porosos . . . . .	6
3.1.1 Ley de Darcy . . . . .	6
3.2 Modelos geométricos . . . . .	7
3.2.1 Poros paralelos: modelo de Hagen-Poiseuille . . . . .	7
3.2.2 Poros tipo rendija . . . . .	10
3.2.3 Flujo entre esferas rígidas: Modelo de Carman-Kozeny . . . . .	12
3.3 Modelos para el cálculo de la viscosidad en nanoporos . . . . .	14
<b>4 EXPERIMENTAL</b>	<b>19</b>
4.1 Membranas . . . . .	19
4.2 Descripción del dispositivo experimental . . . . .	20
4.3 Método de medida . . . . .	24
4.3.1 Microscopía de fuerza atómica . . . . .	25
4.3.2 Viscosidad del agua no confinada . . . . .	26
<b>5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>27</b>
<b>6 CONCLUSIONES</b>	<b>34</b>
<b>7 REFERENCIAS</b>	<b>36</b>
<b>8 LISTA TABLAS Y FIGURAS</b>	<b>38</b>
8.1 Tablas . . . . .	38
8.2 Figuras . . . . .	38
<b>9 ANEXO</b>	<b>40</b>
9.1 Lista de símbolos . . . . .	40
9.2 Tabla valores de la densidad . . . . .	42
9.3 Tabla valores de la viscosidad . . . . .	44

# 1. RESUMEN

La efectividad de los procesos de separación de disoluciones acuosas con membranas de nanofiltración está condicionada por la transferencia de masa dentro de los poros. El proceso, que implica el paso de una disolución acuosa, depende fuertemente de la viscosidad del fluido. Este trabajo se centra principalmente en determinar cómo varía la viscosidad del agua cuando está confinada dentro de nanoporos. El confinamiento de un fluido dentro de un poro del orden de los nanómetros pone de manifiesto una serie de fenómenos que van a influir en las características de permeación de las membranas. Para poner de manifiesto este hecho se han realizado medidas de permeabilidad de agua a través de una membrana cerámica de nanofiltración a distintas temperaturas. Haciendo uso de los modelos más habituales del flujo de líquidos puros en sistemas porosos, y proponiendo un modelo estructural para la membrana estudiada, se ha cuantificado la variación de la viscosidad con la temperatura. Basándonos en estudios de AFM y otros parámetros obtenidos de la bibliografía, se ha propuesto un modelo para la capa selectiva de esferas rígidas. Los resultados muestran que un modelo con una capa de moléculas de agua adsorbida a la pared del poro (pero que se desliza por la pared con alta viscosidad) reproduce, de forma aceptable, los resultados experimentales. El efecto del cambio de temperatura se traduce en un cambio de la viscosidad de la capa adsorbida, distinto al del agua libre; y que responde una interacción con la pared del poro de tipo Arrhenius.

The performances of permeation through a membrane hinges on the mass transfer details into the pores of the membrane. This process depends, in turn, on the viscosity of the fluid. This work focuses on the study of how water viscosity varies when an aqueous solution is confined within nanopores. At this scale, new phenomena appear that will influence permeation processes through the membrane. In order to analyze these influences, water permeability has been measured through a ceramic nanofiltration membrane at several temperatures. Using some of the most commonly used models to analyze pure liquid transport through porous media and based on a structural model for the membrane; the dependence of viscosity on temperature has been modeled. According to AFM studies and by using some data from the literature we propose a model for the selective layer consisting in a layer of rigid spheres. Results show that assuming a fluid layer in contact with pore walls that sleeps with a high viscosity reproduces acceptably the experimental results. Temperature changes produce changes in viscosity of the adsorbed fluid layer (high viscosity layer) that is well represented by an Arrhenius dependence.

## 2. INTRODUCCIÓN

Desde las últimas décadas del siglo XX, la tecnología de separación mediante membranas ha adquirido una gran importancia como alternativa más eficiente a las técnicas tradicionales de separación y filtrado [1]. El uso de esta tecnología permite ahorrar energía, eliminar el uso innecesario de productos químicos y simplificar los montajes productivos. Debido a ello, actualmente las técnicas de membrana en muchos campos son más competitivas que las técnicas tradicionales.

El tipo de aplicación determina la membrana a utilizar. Cuando se necesita separar componentes más pequeños, como por ejemplo en el caso de la desalinización de agua, se aplican la nanofiltración y la ósmosis inversa. Estas técnicas permiten separar moléculas más pequeñas, pero requieren más energía en forma de presión aplicada para trabajar. Las membranas de nanofiltración (NF) y las de ósmosis inversa (RO) no actúan solo según el principio de exclusión por tamaño. En la interfase hay otros factores que entran en juego y adquiere un gran papel el fenómeno de difusión a través de la membrana. Además, en estos dos procesos la presión osmótica adquiere mucha más importancia que en otros procesos de separación con membranas.

La nanofiltración funciona con una selectividad diseñada para retener moléculas que oscilan entre 100 y 1000 g/mol, es decir, con radios de poro del orden del nanómetro [2]. Se ha diseñado para la eliminación de iones divalentes con el fin de descalcificar y desulfatar el agua. No obstante, también presenta cierta retención de iones monovalentes (ie: sodio, potasio, bicarbonatos, nitratos), lo que permite obtener un permeado de mayor contenido en sales comparado con el obtenido mediante ósmosis inversa, a la vez que opera a presiones inferiores. En este orden de magnitud del tamaño de poro, comienzan a cobrar importancia los efectos osmóticos. Además, el filtrado deja de producirse únicamente por efecto del tamizado y adquieren mayor relevancia los efectos difusivos, relacionados con efectos eléctricos y dieléctricos (ie: potenciales Donnan y Born). También se usa para la separación de moléculas no cargadas de bajo peso molecular, como azúcares, y otras sustancias orgánicas con pesos moleculares en torno a los 200 g/mol. Cuando el peso molecular del soluto es mayor que el máximo que puede introducirse en los poros (MWCO, molecular weight cut off), la separación se produce puramente por efecto del tamizado de la membrana; en cambio si el peso molecular está por debajo del MWCO, ambos mecanismos (tamizado y efectos eléctricos) tienen influencia. Por eso, en el caso de sales inorgánicas con pesos moleculares pequeños, el proceso de filtrado se ve dominado por los efectos eléctricos [3]. Actualmente la nanofiltración se usa de forma masiva para purificación y desalación de aguas salobres con el fin de producir agua potable [4].

Se han realizado numerosos estudios para predecir el comportamiento de las membranas de nanofiltración, añadiendo poco a poco un mayor número de mejoras para optimizar los modelos matemáticos que reflejen el mundo experimental. Los modelos más completos incluyen términos de exclusión dieléctrica, estérica, Donnan y efectos de transporte difusivo y electromigrativo en la capa interna de la membrana [5]. Es evidente

que para evaluar el transporte de materia a través de los poros es imprescindible conocer sus características geométricas y eléctricas (sobre todo en el caso del transporte de sustancias cargadas), como el tamaño de poro, su longitud (espesor de la capa activa de la membrana), porosidad (número de poros por unidad de superficie), densidad de carga eléctrica (propia o inducida por el contacto con una disolución iónica).

El conocimiento de la estructura de la membrana permite proponer modelos para el transporte del fluido dentro de los poros. El modelo más simple se basa en el movimiento de un fluido dentro de un conducto cilíndrico. Como es sabido, en condiciones de flujo laminar, aparece un perfil parabólico de velocidades, que integrado en todo el área del conducto perpendicular al flujo, permite obtener el flujo volumétrico causado por un gradiente de presión. La ecuación que describe este modelo se denomina ecuación de Hagen-Poiseuille [6]. Existe otra ecuación, llamada ecuación de Carman-Kozeny, que caracteriza el flujo a través de un medio no uniforme. Este medio se asemeja a un conjunto de conductos con direcciones aleatorias. Refleja en gran medida el comportamiento del fluido a través de medios arenosos, porosos fibrosos, etc. Dada la complejidad inherente que se encuentra al analizar dicho medio, se suele modelizar suponiendo una agrupación de esferas empaquetadas con distintos radios [7].

Es muy importante conocer las propiedades físicas del fluido (líquido puro o disolución) que circula por esos poros, como es el caso de la constante dieléctrica o la viscosidad. No obstante, estas propiedades de un fluido pueden variar de forma significativa cuando el fluido está confinado en un poro de tamaño nanométrico [8]. En el caso de la constante dieléctrica existen estudios que han permitido determinar ésta, haciendo uso de la espectroscopía de impedancias, observándose su disminución respecto al fluido puro no confinado o la disolución, por efecto del confinamiento [9].

En este trabajo, nos centraremos en los efectos del confinamiento sobre la viscosidad; ya que como estudiaremos, en un líquido puro (agua en nuestro caso) los efectos eléctricos y dieléctricos no tienen una influencia importante en el transporte. En membranas porosas, con procesos impulsados por presión, la viscosidad del disolvente juega un papel primordial. En la bibliografía, cuando se describe el flujo a través de poros, se sugiere que las leyes de la dinámica de fluidos clásica son aplicables para describir el flujo a través de los poros de las dimensiones de escala nanométrica; incluso si las propiedades fundamentales del fluido a escala micro/nano pueden diferir significativamente de las de sistemas con poros más grandes. Por ejemplo, Bowen y Welfoot utilizaron el modelo de Hagen-Poiseuille para describir la velocidad a través de membranas nanoporosas en presencia de disoluciones en agua [10]. Además de esto, sugirieron una corrección para tener en cuenta el efecto del tamaño de poro en la viscosidad efectiva dentro del poro, en comparación con la del fluido no confinado.

Algunos autores consideran que los fenómenos a escala micro y nano pueden considerarse todavía utilizando la teoría del continuo, pero la disminución del tamaño de los poros hace que las fuerzas de la superficie

sean más importantes que a mayor escala [11, 12]. En particular, cuando se ingresa en la región de nanofluidos, donde la relación superficie-volumen es alta, la condición de límite de "no deslizamiento" típica de la dinámica de fluidos clásica, que asume la ausencia de movimiento relativo entre el fluido y la membrana, no se ajusta completamente [11]. Esto implica que la ecuación diferencial de Navier-Stokes debe integrarse con las condiciones de contorno apropiadas, es decir, no con la velocidad cero en la interfaz, debido a la presencia de interacciones entre el disolvente y la membrana. Téngase en cuenta que el número de Reynolds ( $Re$ ), que representa la relación entre las fuerzas inerciales y las viscosas, en micro y nanoporos es al menos un orden de magnitud menor que la unidad; por lo tanto, en el centro del poro y en presencia de un flujo impulsado por presión, el régimen es laminar, con un perfil de velocidad parabólica bien establecido dentro del canal.

El modelo de Hagen-Poiseuille puede derivarse de la integración de la ecuación diferencial de Navier-Stokes con condiciones de límite antideslizamiento (velocidad cero en la interfaz). El flujo de fluido en geometrías confinadas, sin embargo, puede verse afectado significativamente por cierto, no nulo, deslizamiento en la interfaz líquido-sólido. La medida del deslizamiento es la llamada longitud de deslizamiento, que se define como una distancia extrapolada con relación a la pared donde se anula la componente de velocidad tangencial. Suponiendo la presencia de una longitud de deslizamiento, la integración de las ecuaciones de transporte con las condiciones de contorno apropiadas da como resultado una relación de Hagen-Poiseuille modificada, que veremos más adelante. La longitud de deslizamiento es una función de los diversos tipos de interacciones que se producen entre el disolvente y la membrana. Esta observación proporciona un trasfondo teórico para la presencia de un factor de corrección, en el modelo clásico de Hagen-Poiseuille en presencia de nanoporos. Como en la bibliografía no está disponible ninguna correlación teórica entre la longitud del deslizamiento y las fuerzas de interacción dentro de un poro, el objetivo de la siguiente sección es analizar un factor de corrección, apropiado y confiable, en función la variación de la viscosidad del líquido con la temperatura, así como analizar si la longitud de deslizamiento también se verá influenciada por la temperatura.

El planteamiento de este trabajo es determinar experimentalmente el flujo de agua de una membrana de nanofiltración en función de la temperatura. Los resultados obtenidos se ajustarán a diversos modelos usados para describir el flujo en medios porosos que tienen en cuenta la variación de la viscosidad por efecto del confinamiento. Estos modelos usan una relación constante entre la viscosidad de la capa de líquido en contacto con la pared del poro y la viscosidad del líquido que discurre por el centro del poro [10]. Los resultados obtenidos nos han llevado a buscar una relación funcional dependiente de la temperatura que relacione la viscosidad de estas dos capas de fluido.

### 3. TEORÍA

#### 3.1. Flujo en sistemas porosos

##### 3.1.1. Ley de Darcy

A partir de datos experimentales, Darcy concluyó que el flujo volumétrico a través un sistema poroso es proporcional al área y al gradiente de presión aplicado.

$$Q_V = -A_m K \frac{dp}{ds} \quad (1)$$

Para una membrana porosa,  $A_m$  es el área transversal de la membrana,  $s$  la dirección perpendicular a esta y  $K$  la constante de Darcy. Integrando entre las dos caras de la membrana donde se produce el gradiente de presión se obtiene:

$$Q_V = -A_m K \frac{\Delta p}{l_m} \quad (2)$$

donde  $\Delta p$  es la caída de presión entre las dos caras de la membrana y  $l_m$  el espesor de la misma. Si lo que queremos evaluar es el flujo volumétrico por unidad de área:

$$J_V = \frac{Q_V}{A_m} = K \frac{\Delta p}{l_m} \quad (3)$$

Más tarde se descubrió que este flujo era inversamente proporcional a la viscosidad, de forma que se puede definir una nueva constante de proporcionalidad:

$$k = K\eta \quad (4)$$

de modo que:

$$J_V = \frac{k \Delta p}{\eta l_m} \quad (5)$$

Así, esta constante  $k$  solo depende de la geometría de la estructura porosa que conforma la membrana [13].

El flujo de un líquido viscoso en un medio poroso se puede calcular haciendo uso de la ecuación de Navier-Stokes, si suponemos un modelo geométrico simple por el que circula el fluido. Esto nos permitirá, en algunos modelos simples, determinar de forma teórica la constante de Darcy de manera sencilla.

### 3.2. Modelos geométricos

#### 3.2.1. Poros paralelos: modelo de Hagen-Poiseuille

Una de las geometrías que suelen emplearse para membranas porosas es considerar éstas como un sistema de poros cilíndricos paralelos.

En este caso la ecuación de Navier-Stokes, suponiendo flujo incompresible, estacionario y con el movimiento del líquido paralelo al campo gravitatorio (o suponiendo este despreciable), toma la forma:

$$\vec{v}\nabla\vec{v} = -\frac{1}{\rho}\nabla p + \frac{\eta}{\rho}\Delta\vec{v} \quad (6)$$

donde  $\vec{v}$  es el campo de velocidades del líquido,  $p$  la presión y  $\rho$  la densidad.

Si consideramos que cada uno de estos poros es un capilar cilíndrico de sección constante y hacemos coincidir el eje del capilar con la dirección del flujo tal como se muestra en la figura 1:

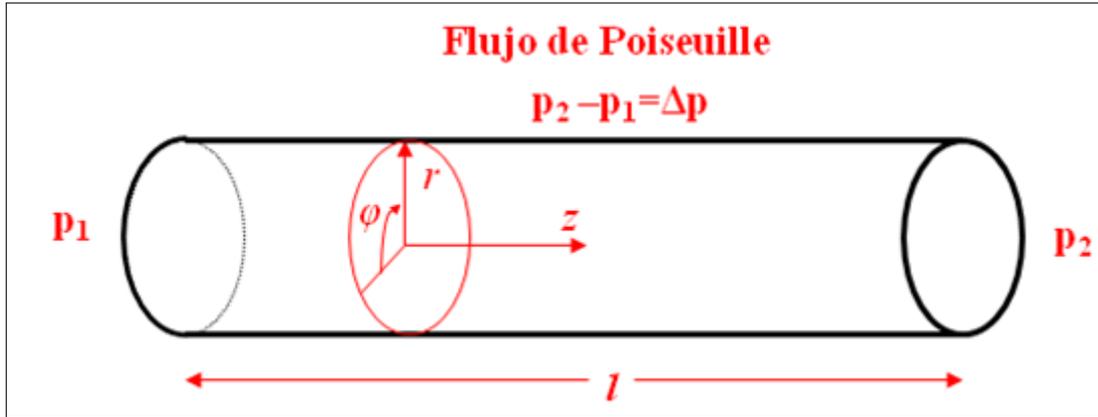


Figura 1: Esquema del poro capilar

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dv}{dr} \right) = -\frac{\Delta p}{\eta l} \quad (7)$$

Considerando las condiciones de no deslizamiento y velocidad máxima en el centro del cilindro:

$$\begin{cases} \left( \frac{dv}{dr} \right)_{r=0} = 0 \\ (v)_{r=R} = 0 \end{cases} \quad (8)$$

obtenemos la esperada distribución parabólica de velocidades:

$$v = \frac{\Delta p}{4\eta l} (R^2 - r^2) \quad (9)$$

Si integramos para la sección circular del capilar:

$$\dot{m} = 2\pi\rho \int_0^R = v r dr \quad (10)$$

obtenemos la denominada ecuación de Poiseuille, que nos da el flujo de masa estacionario a través de un capilar de sección recta circular [14].

$$\dot{m} = \frac{\pi\rho\Delta p}{8\eta l} R^4 \quad (11)$$

Si la membrana está constituida por una serie de poros por unidad de área,  $n_p$ , y de radio,  $r_p$ , el flujo másico total por unidad de área membrana será:

$$\frac{\dot{m}}{A_m} = \frac{\pi n_p \rho \Delta p}{8\eta l} r_p^4 \quad (12)$$

y para el flujo volumétrico por unidad de área, obtenemos la expresión de la ley de Hagen-Poiseuille:

$$\frac{Q_V}{A_m} = J_V = \frac{\pi n_p \Delta p}{8\eta l} r_p^4 = \frac{\pi n_p \Delta p}{128\eta l} d_p^4 \quad (13)$$

siendo  $d_p$  el diámetro de poro. Debemos darnos cuenta que en esta ecuación  $J_V$  no representa la velocidad media del fluido dentro de los poros porque hemos dividido el flujo volumétrico por el área de membrana, pero parte de esta área no está abierta al flujo. El área abierta al flujo será:

$$A_\varepsilon = A_m n_p \frac{\pi}{4} d_p^2 \quad (14)$$

Y la relación entre el área abierta al flujo y el área total se denomina porosidad superficial:

$$\varepsilon = n_p \frac{\pi}{4} d_p^2 \quad (15)$$

En este caso, por tratarse de poros cilíndricos paralelos, la porosidad superficial,  $\varepsilon$ , coincide con la porosidad en volumen,  $\varepsilon_V$  que se define como la relación entre el volumen de poros y el volumen total del material poroso. Esto permite expresar la ecuación de Hagen-Poiseuille en función de la porosidad como [13]:

$$J_V = \frac{\varepsilon \Delta p}{32\eta l} d_p^2 = \frac{\varepsilon \Delta p}{8\eta l} r_p^2 \quad (16)$$

Si suponemos que los poros no son paralelos a la superficie de la membrana y/o su eje no sigue una recta,

la ecuación se modifica introduciendo el factor de tortuosidad, que es la relación entre la longitud real del poro y el espesor de la membrana [15]:

$$\tau = \frac{l}{l_m} \quad (17)$$

con lo que:

$$J_V = \frac{\varepsilon \Delta p}{32 \eta \tau l_m} d_p^2 = \frac{\varepsilon \Delta p}{8 \eta \tau l_m} r_p^2 \quad (18)$$

Si comparamos la ecuación anterior con la ecuación 5, la constante de Darcy multiplicada por la viscosidad para poros cilíndricos es:

$$k = \frac{\varepsilon}{8 \tau} r_p^2 = \frac{\pi n_p}{8 \tau} r_p^4 \quad (19)$$

Si se trata de poros cilíndricos perpendiculares a la superficie de la membrana,  $\tau = 1$ , y entonces:

$$k = \frac{\varepsilon}{8} r_p^2 = \frac{\pi n_p}{8} r_p^4 \quad (20)$$

Las membranas porosas reales suelen presentar, incluso aunque su estructura pueda asemejarse mucho a una geometría cilíndrica, una distribución de tamaños de poro. De forma que la constante,  $k$ , tomará la forma:

$$k = \frac{\pi}{8} \sum_{i=1}^N (n_{p,i} r_{p,i}^4) \quad (21)$$

donde el subíndice,  $i$ , hace referencia a los poros que tiene un cierto tamaño  $r_{p,i}$ , y una población por metro cuadrado de,  $n_{p,i}$ ; y  $N$  es el número total de poros.

Dado que el número de poros en este tipo de sistemas es muy elevado, lo habitual es plantear la población de poros como un continuo, de forma que pueda ser expresada como una función de densidad de probabilidad,  $f(r_p)$ . Si tenemos en cuenta la ecuación 9, la velocidad media del fluido por un capilar será:

$$v(r_p) = \frac{\Delta p}{8 \eta l} r_p \quad (22)$$

y el flujo total por [16]:

$$Q_V = N\pi \int_0^\infty f(r_p) v(r_p) r_p^2 dr_p = \frac{\pi N \Delta p}{8\eta l} \int_0^\infty f(r_p) r_p^4 dr_p \quad (23)$$

que por unidad de área de membrana, da:

$$J_V = \frac{\pi N \Delta p}{8A_m \eta l} \int_0^\infty f(r_p) r_p^4 dr_p \quad (24)$$

En este caso la constante de Darcy multiplicada por la viscosidad toma la forma:

$$k = \frac{\pi N}{8A_m} \int_0^\infty f(r_p) r_p^4 dr_p \quad (25)$$

Como función de densidad de probabilidad, la distribución log-normal tiene una clara ventaja sobre la distribución gaussiana, ya que la función de densidad solo se define para valores positivos del radio de poro ( $0 < r_p < \infty$ ). Además esta función se adapta muy bien a las distribuciones encontradas en este tipo de sistemas.

### 3.2.2. Poros tipo rendija

También podemos considerar que el medio está conformado por poros tipo fisura o rendija de anchura constante. En este caso tenemos que resolver la ecuación de Navier-Stokes para un poro definido como una rendija con anchura,  $h$ , longitud,  $H$ , ( $H \ll h$ ) y profundidad,  $l$ . Como suponemos que la anchura de la rendija es mucho menor que su longitud, podemos despreciar los efectos de borde en la cara del prisma de área  $h \cdot l$  y la velocidad media dentro de este poro (equivalente a la ecuación 11 para poros cilíndricos) será:

$$\dot{m} = \frac{h^3 H \rho \Delta p}{12\eta l} \quad (26)$$

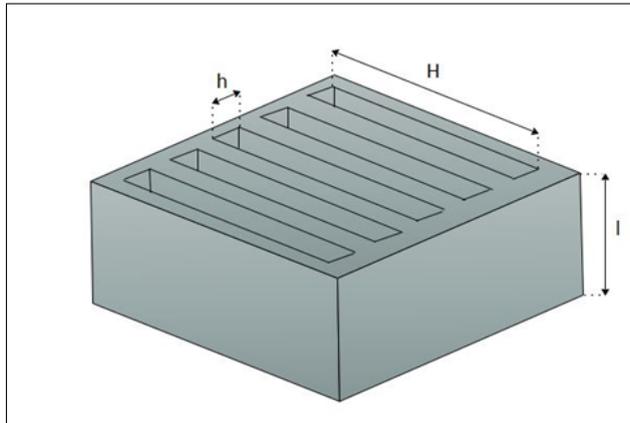


Figura 2: Esquema del modelo de poro rendija

Si suponemos la membrana está formada por un gran número de estas rendijas, el área abierta al flujo será:

$$A_\varepsilon = A_m n_p h H \quad (27)$$

siendo de nuevo,  $n_p$ , el número de poros por unidad de área de membrana. Y la porosidad superficial,

$$\varepsilon = \frac{A_\varepsilon}{A_m} = n_p h H \quad (28)$$

De esta forma, el flujo volumétrico por unidad de área de membrana es [13]:

$$J_V = \frac{\varepsilon \Delta p}{12 \eta l} h^2 \quad (29)$$

y la constante de Darcy multiplicada por la viscosidad será:

$$k = \frac{\varepsilon}{12} h^2 \quad (30)$$

Si consideramos la tortuosidad,  $\tau$ :

$$k = \frac{\varepsilon}{12 \tau} h^2 \quad (31)$$

De la misma manera que en el caso de poros cilíndricos, puede considerarse una distribución de tamaños de poro tipo rendija y obtener la constante,  $k$ , correspondiente.

### 3.2.3. Flujo entre esferas rígidas: Modelo de Carman-Kozeny

En muchos casos, principalmente para membranas inorgánicas, la capa selectiva está formada por un empaquetamiento de partículas. Éstas tienen diversos tamaños, se ordenan en direcciones aleatorias y se encuentran separadas unas de otras de forma irregular. Una manera de modelizar este sistema es considerar el medio como un empaquetamiento irregular de esferas.

Podemos suponer que el fluido sigue trayectorias a través del conjunto de esferas empaquetadas gracias a un tubo hipotético formado por el espacio que hay entre las esferas. De esta manera, se puede asemejar a los casos más simples vistos anteriormente, como un tubo capilar.

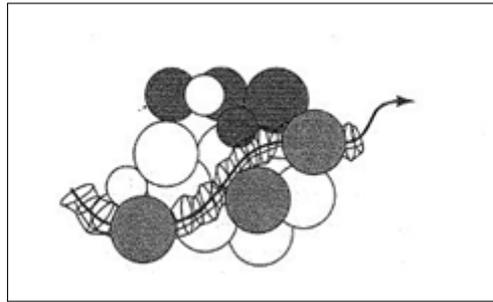


Figura 3: Canal hipotético por donde circula el fluido entre las esferas [7]

Primero, consideramos que las esferas tienen el mismo tamaño, con diámetro,  $D_{part}$ , y se encuentran ordenadas de forma aleatoria. Entonces podemos definir la porosidad,  $\varepsilon$ , como el volumen vacío dividido por el volumen total y,  $a_w$ , la superficie húmeda (área de las partículas) dividido por el volumen total.

Todo elemento sólido tiene un área superficial por unidad de volumen,  $a_v$ . Generalizando para una partícula esférica:

$$a_v = \frac{\pi D_{part}^2}{\frac{\pi}{6} D_{part}^3} = \frac{6}{D_{part}} \quad (32)$$

Para facilitar el estudio, podemos considerar que nuestro sólido tiene ciertos parámetros uniformes. Por ello, podemos expresar el radio hidráulico como:

$$\begin{aligned} r_h &= 2 \frac{\text{Área perpendicular al flujo}}{\text{Perímetro húmedo}} = 2 \frac{\text{Volumen vacío/Longitud}}{\text{Superficie húmeda/Longitud}} \\ &= 2 \frac{\text{Volumen vacío/Volumen}}{\text{Superficie húmeda/Volumen}} = 2 \frac{\varepsilon}{a_w} \end{aligned} \quad (33)$$

A partir de la definición, podemos expresar  $a_w$  como:

$$a_w \equiv \frac{\text{Superficie húmeda}}{\text{Volumen}} = \frac{\text{Superficie húmeda}}{\text{Volumen partícula}} \times \frac{\text{Volumen partícula}}{\text{Volumen}} = a_v (1 - \varepsilon) \quad (34)$$

Así pues, el radio hidráulico tomará la siguiente forma [7]:

$$r_h = \frac{2\varepsilon}{a_v(1-\varepsilon)} = \frac{2\varepsilon D_{part}}{6(1-\varepsilon)} = \frac{\varepsilon D_{part}}{3(1-\varepsilon)} \quad (35)$$

El radio hidráulico se define como el cociente entre dos veces el área perpendicular al flujo y el perímetro húmedo. Esta definición se basa en que para un orificio circular, dos veces el área dividido por el perímetro es igual al radio.

Si sustituimos  $r_h$  por el radio de poro en la ecuación 16 para poros cilíndricos:

$$J_V = \frac{\varepsilon^3 D_{part}^2 \Delta p}{72\eta (1-\varepsilon)^2 l} \quad (36)$$

En este caso dado que el camino del líquido entre las esferas debe ser sinuoso, es imprescindible introducir el coeficiente de tortuosidad:

$$J_V = \frac{\varepsilon^3 D_{part}^2 \Delta p}{72\eta (1-\varepsilon)^2 l \tau} \quad (37)$$

Estudios teóricos y experimentales han demostrado que en este tipo de sólidos porosos el coeficiente de tortuosidad es  $\tau = 2,5$ , de esta forma se obtiene la ecuación de Carman-Kozeny [7]:

$$J_V = \frac{\varepsilon^3 D_{part}^2 \Delta p}{180\eta (1-\varepsilon)^2 l} \quad (38)$$

La constante de Darcy multiplicada por la viscosidad, en este caso será:

$$k = \frac{\varepsilon^3 D_{part}^2}{180(1-\varepsilon)^2} \quad (39)$$

### 3.3. Modelos para el cálculo de la viscosidad en nanoporos

Como hemos comentado en la introducción, cuando un líquido pasa a través de un poro de escala nanométrica, la dimensión de las moléculas adsorbidas por las paredes va a ser del mismo orden de magnitud que el poro. Esto puede poner ciertas limitaciones al uso de las ecuaciones de movimiento de acuerdo con la concepción clásica de la mecánica de fluidos para un sistema macroscópico. Las discrepancias aparecidas en estudios experimentales han llevado a diversos autores a introducir modificaciones en las ecuaciones para modelar los resultados. Estas modificaciones han ido encaminadas a considerar la viscosidad como una magnitud con dependencia radial en el interior del poro.

Una de las primeras propuestas fue realizada por Bowen y Welfoot, que asumieron una dependencia radial, considerando una primera capa de agua adsorbida a la pared del poro cilíndrico [10]. Postularon que la viscosidad de esta capa era 10 veces superior a la del líquido libre y que el resto del poro tiene la viscosidad del líquido no confinado. Haciendo un promedio de la viscosidad en la superficie transversal de poro, obtuvieron la siguiente expresión matemática:

$$\frac{\eta_p}{\eta_0} = 1 + 18 \left( \frac{d}{r_p} \right) - 9 \left( \frac{d}{r_p} \right)^2 \quad (40)$$

donde  $d = 0,28nm$  es el espacio ocupado por las moléculas de agua adsorbidas a las paredes del poro,  $r_p$  el tamaño del poro y  $\eta_0$  la viscosidad del líquido no confinado.

Para dar un significado físico al promedio de la viscosidad dentro del poro podemos usar la ecuación de Hagen-Poiseuille. Así, conseguimos observar una dependencia de flujo volumétrico con la viscosidad y el radio del poro de la siguiente forma [8]:

$$Q_V \propto \frac{r_p^4}{\eta_p} \quad (41)$$

siendo  $\eta_p$  la viscosidad media.

Este flujo será mayor que aquel que atraviesa un poro de radio  $(r_p - d)$  con viscosidad  $\eta_0$ , que se corresponde a la zona del poro interna, lejana a las paredes del poro.

Relacionando dicha viscosidad con la viscosidad media:

$$\frac{\eta_p}{\eta_0} < \left( \frac{r_p}{r_p - d} \right)^4 \quad (42)$$

Si calculamos el valor promedio de la velocidad usando la velocidad del agua a través de ambas regiones:

$$\hat{v} = \frac{\int_0^{r_p-d} 2\pi r v_1 dr + \int_{r_p-d}^{r_p} 2\pi r v_2 dr}{\pi r_p^2} = \frac{r_p^2}{8\eta_p} \left( \frac{\Delta p}{l} \right) \quad (43)$$

donde,  $v_1$  y  $v_2$  son las velocidades en las regiones de viscosidad  $\eta_1$  y  $\eta_2$  respectivamente.

Cada velocidad lineal,  $v_i$ , se obtiene resolviendo la ecuación:

$$\left( \frac{\Delta p}{l} \right) \pi r^2 = 2\pi r \eta_i \frac{dv_i}{dr} \quad (44)$$

Tenemos que tener en cuenta las condiciones de contorno existentes en el poro. En  $r = r_p - d$  las velocidades del agua serán idénticas en las dos regiones diferenciadas.

$$v_1 = v_2 = \left( \frac{r_p^2 - (r_p - d)^2}{4\eta_2} \right) \left( \frac{\Delta p}{l} \right) \quad (45)$$

De esta forma, la expresión para la viscosidad media quedará así:

$$\eta_p = \left[ \frac{(1-y)^4}{\eta_1} + \frac{y(4-6y+4y^2-y^3)}{\eta_2} \right]^{-1} \quad (46)$$

donde  $y = \frac{d}{r_p}$ .

Asumiendo la hipótesis de Bowen y Welfoot  $\eta_1 = \eta_0$  y  $\eta_2 = 10\eta_0$ :

$$\eta_p = \left[ \frac{(1-y)^4}{\eta_0} + \frac{y(4-6y+4y^2-y^3)}{10\eta_0} \right]^{-1} \quad (47)$$

Si hacemos el mismo planteamiento para poros tipo rendija y asignado un radio de poro definido como:

$$r_{p,\text{slit}} = \frac{h}{2} \quad (48)$$

Con un planteamiento similar al empleado par poros cilíndricos, la viscosidad de poros tipo rendija, será [5]:

$$\eta_{p,\text{slit}} = \frac{10\eta_0}{1 + 9 \left( 1 - \frac{d}{r_{p,\text{slit}}} \right)^3} \quad (49)$$

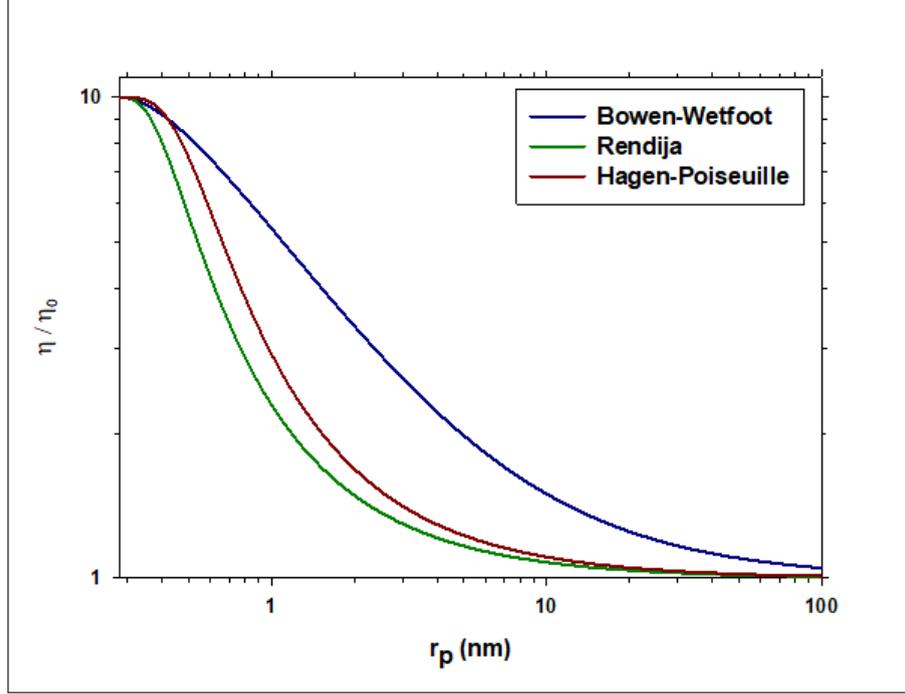


Figura 4: Representación de  $\frac{\eta_p}{\eta_0}$  en función de  $r_p$

En la figura 4 se representa  $\frac{\eta_p}{\eta_0}$  en función del tamaño de poro para los tres modelos anteriores. Se observa una diferencia importante entre el modelo de Bowen y Welfoot (que sobreestima el valor de la viscosidad para casi todo el rango de tamaños de poro) y los promediados teniendo en cuenta la dinámica de fluidos. Además, como era de esperar, el valor de la viscosidad es mayor en poros cilíndricos que en poros tipo rendija, ya que en este último caso el líquido sufre menor confinamiento.

El análisis de las propuestas anteriores significa obviar la condición de no deslizamiento, que se utiliza en la física macroscópica de fluidos, donde identificamos las partículas fluidas como puntos materiales infinitamente pequeños. En ese caso se supone que un punto fluido en contacto con una pared inmóvil, está inmóvil. No obstante, aquí hemos considerado que la capa de líquido en contacto con la pared es móvil, mientras que el resto de moléculas se comporta como un fluido macroscópico que en  $r = r_p - d$  se mueve a la velocidad de la capa móvil de líquido. Ésto nos permite plantear el problema con unas condiciones límite distintas a las que planteamos para obtener la forma tradicional de la ecuación de Hagen-Poiseuille.

Dado que asumimos que existe una capa de moléculas móvil en contacto con la pared podemos definir una longitud de deslizamiento,  $\delta$ , que represente la distancia extrapolada con relación a la pared donde se desvanece la componente de velocidad tangencial. Suponiendo la presencia de esta longitud de deslizamiento,  $\delta$ , la integración de las ecuaciones de transporte con las condiciones de contorno apropiadas [17],

$$\begin{cases} \frac{dv}{dr} = 0 & r = 0 \\ v(r) = -\delta \frac{dv}{dr} & r = r_p \end{cases} \quad (50)$$

da como resultado una relación de Hagen-Poiseuille modificada.

$$J_V = J_{V,HP} \left( 1 + \frac{\delta}{r_p} \right) = J_{V,HP} (1 + f_C) \quad (51)$$

donde  $J_{V,HP}$  es la expresión clásica de la ecuación de Hagen-Poiseuille 16. La longitud de deslizamiento es una función de los diversos tipos de interacciones que se producen entre el disolvente y la membrana. Esta observación proporciona un trasfondo teórico para la presencia de un factor de corrección,  $f_C$ , en el modelo clásico de Hagen-Poiseuille en presencia de nanoporos.

En la bibliografía no está disponible ninguna correlación teórica entre la longitud de deslizamiento y las fuerzas de interacción dentro de un poro. No obstante, sí que se ha comprobado experimentalmente con distintos líquidos la validez de esta expresión. Se ha visto que con líquidos puros,  $f_C$ , depende de la naturaleza del líquido y de la membrana. La naturaleza del líquido condiciona el tamaño de la capa adherida a la superficie y la energía de interacción [17].

Todas las expresiones anteriores propuestas para expresar la viscosidad dentro de un poro (ecuaciones 40, 47 y 49) se pueden representar como:

$$\frac{1}{\eta_p} = \frac{1}{\eta_0} + f \left( \frac{d}{r_p} \right) \quad (52)$$

comparando con la ecuación 51:

$$f_C = \frac{1}{\eta_0} f \left( \frac{d}{r_p} \right) \quad (53)$$

Es evidente que si la longitud de deslizamiento,  $\delta$ , depende del tipo de líquido permeante y de la interacción de este con la membrana, la propuesta de Bowen y Welfoot de que la viscosidad de la capa en contacto con la superficie del poro es 10 veces superior a la del líquido libre no puede ser asumible de forma general [10]. Esa constante que aparece en las ecuaciones 51 y 53, debe depender de la energía de interacción (energía de adsorción) entre el sólido y el líquido. En nuestro caso el sólido es  $\text{TiO}_2$  y el líquido es agua, pero la energía de adsorción además es función de la temperatura. De esta forma podemos reescribir estas ecuaciones para poros cilíndricos:

$$\frac{1}{\eta_p} = \left[ \frac{(1-y)^4}{\eta_{0,T}} + \frac{y(4-6y+4y^2-y^3)}{f(T)\eta_{0,T}} \right]^{-1} \quad (54)$$

donde  $\eta_{0,T}$  representa el valor de la viscosidad del líquido para una temperatura dada cuando éste no está confinado.  $f(T)$  corresponde al factor multiplicativo para la viscosidad en la capa en contacto con las paredes de los poros.

Para rendijas:

$$\frac{1}{\eta_{p,slit}} = \frac{1 + 9 \left(1 - \frac{d}{r_{p,slit}}\right)^3}{f(T) \eta_{0,T}} \quad (55)$$

La cinética de adsorción sobre una superficie sólida a la temperatura,  $T$ , puede ser descrita por la ecuación de Arrhenius, de forma que podemos proponer una expresión del tipo [18]:

$$f(T) = A \exp^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (56)$$

donde  $A$  está relacionado con la frecuencia de las colisiones, y  $E_a$ , es la energía de adsorción del líquido sobre ese material.

De acuerdo con esto, la constante de Darcy para poros cilíndricos, se obtiene a partir de las ecuaciones 19, 54 y 56:

$$K = \frac{k}{\eta_p} = k \left[ \frac{(1-y)^4}{\eta_{0,T}} + \frac{y(4-6y+4y^2-y^3)}{\eta_{0,T} A \exp^{-\frac{E_a}{RT}}} \right] \quad (57)$$

y para poros tipo rendija (ecuaciones 31, 55 y 56):

$$K = \frac{k}{\eta_p} = k \left[ \frac{1 + 9 \left(1 - \frac{d}{r_{p,slit}}\right)^3}{\eta_{0,T} A \exp^{-\frac{E_a}{RT}}} \right] \quad (58)$$

## 4. EXPERIMENTAL

### 4.1. Membranas

Se ha usado una membrana cerámica tubular de nanofiltración fabricada por Inopor (Inopor GmbH, Alemania), denominada *Inopor*<sup>®</sup> nano 0.9, 450 Da. El soporte de esta membrana es alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), con una rango creciente de tamaño de poro y porosidad desde el interior al exterior del tubo [19]. Sobre este soporte poroso, en el interior del tubo, hay una capa de óxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ , que proporciona las propiedades de permeación y selectividad de la membrana, es la denominada capa activa. Al ser fabricadas a partir de un material cerámico, estas membranas van a tener una gran resistencia térmica,  $110^\circ\text{C}$ , soportando una oscilación térmica de  $20\text{ K/s}$  [20].

La elección de este tipo de membrana esta justificado por dos factores: el tamaño de poro y el tipo de material del que está construida la membrana. Tamaño de poro es el tamaño característico de una membrana de nanofiltración con un tamaño claramente mayor que la molécula de agua, pero lo suficientemente pequeño para que se aprecien los efectos de confinamiento. El optar por un material cerámico se basa en que es mucho más estable frente a proceso de hinchamiento por el contacto con el agua y a la dilatación por la variación de la temperatura.

Las características dadas por el fabricante o recopiladas de la bibliografía se recogen en la tabla 1.

Longitud <sup>1</sup>	Diámetro interno	Diámetro externo	Área interna
231 mm	6.7 mm	10 mm	$4,862 \cdot 10^{-3} m^2$

Espesor de la capa activa	Tamaño del poro nominal
50 nm	0.9 nm

Porosidad[20][21]	Velocidad perpendicular a flujo <sup>2</sup>	Corte selectivo <sup>3</sup> [22]
30 %	$0.14 \frac{m^3/h}{m/s}$	450 Da

Tabla 1: Propiedades de la membrana

<sup>1</sup>Debido a procesos de fabricación se han sellado los extremos de los tubos, por lo que no va a existir flujo permeado por ahí. Esta reducción de la longitud se va a tener en cuenta para el cálculo del área interna.

<sup>2</sup>Representa el flujo en  $m^3/h$  que tiene que circular por el tubo para que la velocidad media sea de  $1\text{ m/s}$ . Por lo tanto, cuanto más reducido sea éste valor, menor será el gasto energético para mantener el flujo. Buscamos velocidades altas para evitar polarización de la concentración y la degradación por suciedad de la membrana cuando estamos ante procesos de separación.

<sup>3</sup>Se refieren al tamaño de la molécula en unidades de Dalton ( $g/mol$ ) que la membrana es capaz de retener al 90 %.

## 4.2. Descripción del dispositivo experimental

Las medidas se realizaron con un dispositivo diseñado para bombear un fluido que circula tangencialmente a una membrana (en este caso tubular) y permite mantener constante la temperatura, la presión y el flujo de recirculación. En la figura 5 se muestra un esquema del dispositivo completo. En la figura 6 se puede observar una imagen del dispositivo. Consta de distintos elementos que nos van a permitir seleccionar, dentro de un rango determinado, las variables con las que vamos a trabajar; y medir el flujo permeado a través de la membrana que es objeto de estudio. A continuación describiremos estos dispositivos.

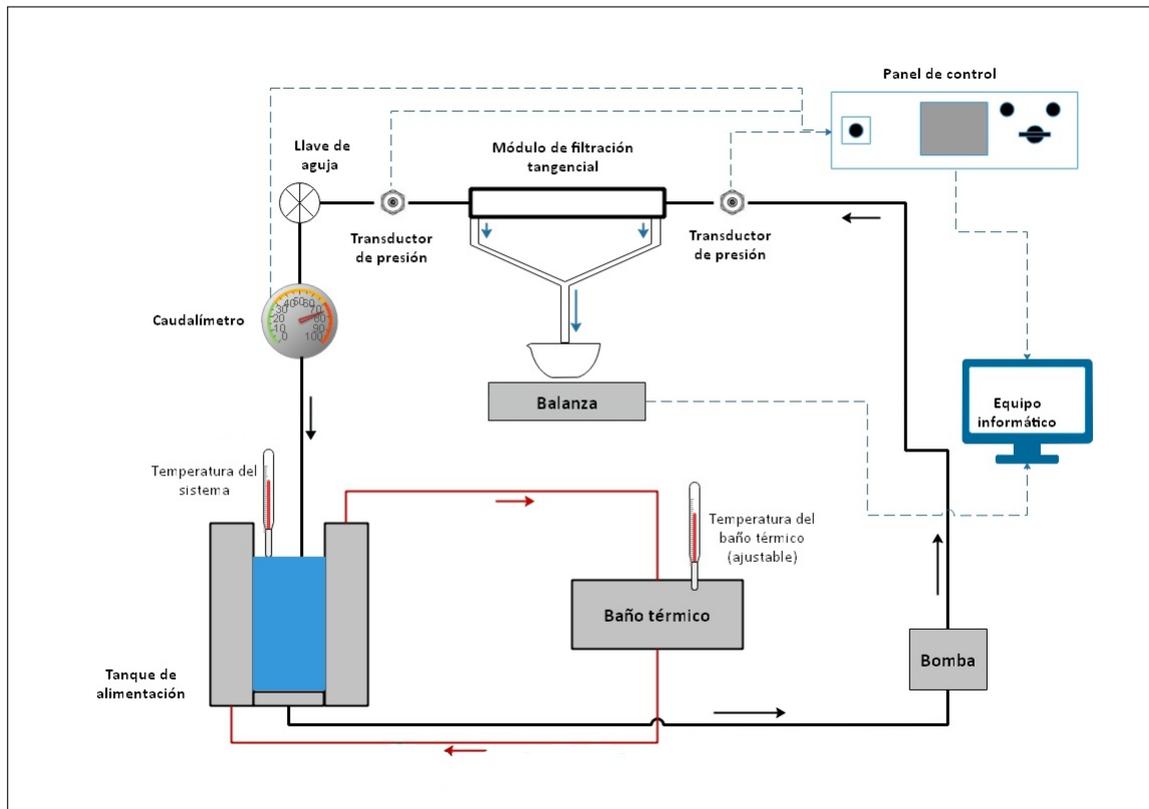


Figura 5: Esquema del banco experimental

Antes de todo, se precisa alimentar el sistema con un volumen de unos tres litros de agua en el tanque de alimentación. El agua utilizada ha sufrido un proceso de desionización previo. Gracias a esta desionización conseguimos evitar que la presencia de iones o moléculas cargadas alteren las propiedades del agua y de la superficie de la membrana.

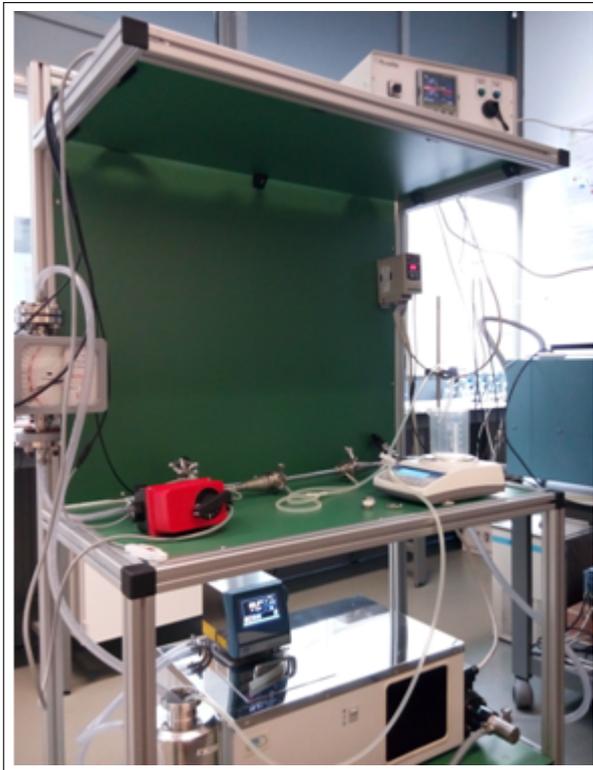


Figura 6: Banco experimental

Parte del líquido circula axialmente y otra permea a través de la pared porosa de ésta. La diferencia de presión entre la entrada y la salida de la celda da cuenta de la pérdida de energía por fricción entre el líquido y las paredes del tubo poroso. La diferencia de presión dentro del tubo (puede determinarse como la media de la presión de entrada y salida de la celda) y la presión atmosférica, nos da la caída de presión a través del tabique poroso (perpendicular a la pared del cilindro por el que circula la corriente mayoritaria del fluido).

Como necesitamos mantener una temperatura constante, utilizamos un baño térmico. Es un dispositivo que se encarga de mantener el agua de calefacción/refrigeración a la temperatura de trabajo seleccionada por nosotros. El agua que sale del baño térmico, recorrerá a través de unos conductos una camisa que rodea el tranque de alimentación del sistema de filtración, volviendo al baño térmico. En la figura 7 se muestra en detalle la zona donde está situado el termostato y el tanque de alimentación.

La bomba de presión extrae el líquido del tanque de alimentación y lo impulsa a través del sistema que alimenta la celda donde se sitúa la membrana. A la entrada y la salida de esta celda se mide la presión.

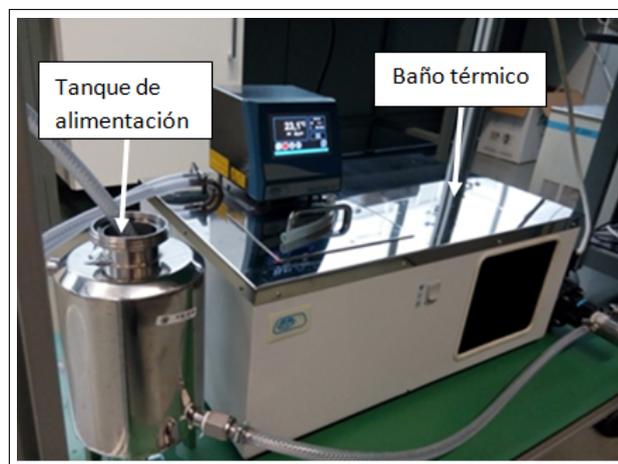


Figura 7: Baño térmico y tanque de alimentación

Como hemos mencionado anteriormente, la membrana se sitúa en el interior de un tubo metálico que se cierra herméticamente con unas piezas de acero inoxidable y unas juntas de goma para aislar la parte interior de la membrana por la que circula el flujo de la parte exterior de la membrana donde se recoge el permeado (Ver Figura 8).

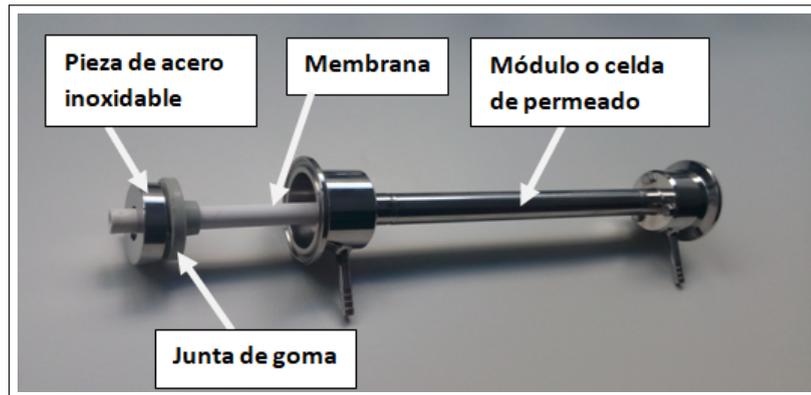


Figura 8: Módulo de permeación tangencial mostrando el montaje de la membrana

El flujo de líquido que no ha permeado, sale de la celda de filtración, pasa por una llave de aguja, y por un medidor de flujo y regresa al tanque de alimentación. El control de la presión y del flujo de recirculación se realiza controlando la velocidad de giro de la bomba y apertura de la llave de aguja de forma simultánea (ver figura 9).

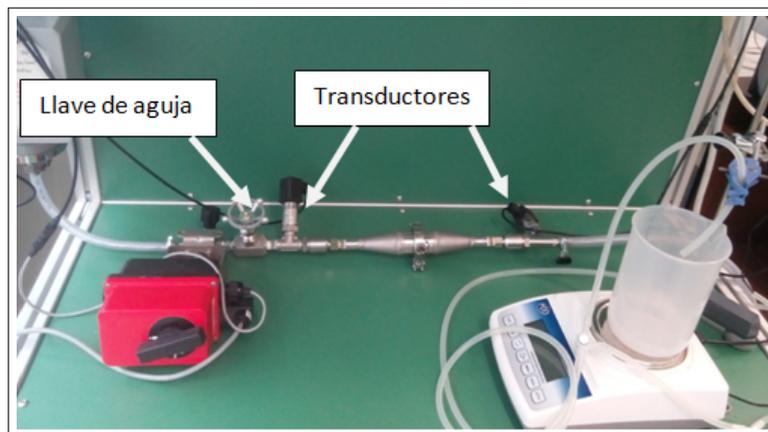


Figura 9: Llave de aguja y transductores de presión

El flujo permeado es recogido en la carcasa de la celda de filtración y conducido a través de unos tubos de silicona hacia un recipiente situado encima de una báscula (ver figura 10).

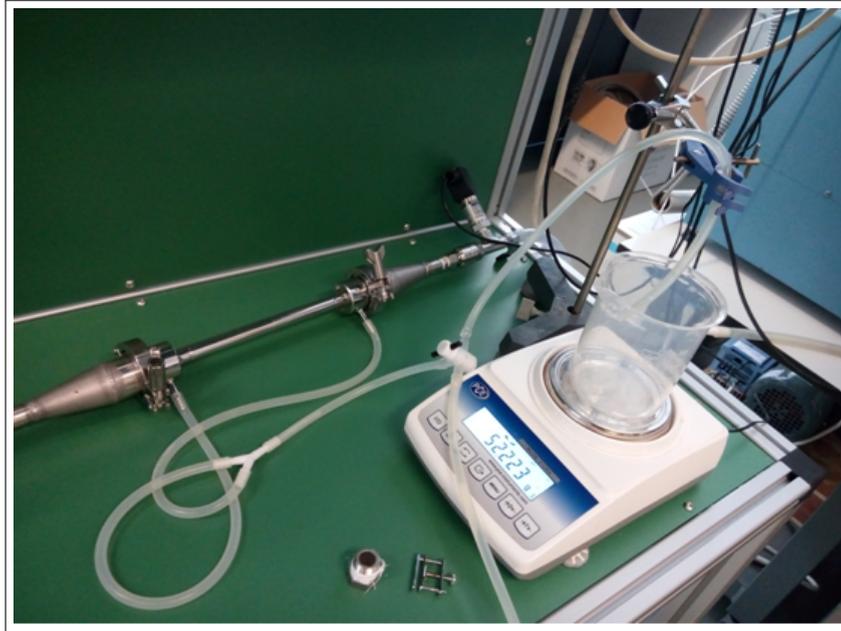


Figura 10: Báscula, conductos de permeado y transductor de presión

Un equipo informático de adquisición y control (ver figura 11) junto con un software fabricados por Novadep (novadep scientific sl, Valladolid) permite registrar los datos de la báscula en función del tiempo cuando está operando. Adicionalmente, este programa nos ofrece la posibilidad de variar el caudal y visualizar la presión existente en todo momento sin tener que recurrir a los controles del banco de trabajo.



Figura 11: Panel de lectura y control del sistema de filtración

### 4.3. Método de medida

Lo primero de todo es cebar el sistema con un volumen de aproximadamente 3 litros de agua desionizada, como ya hemos mencionado con anterioridad. Nuestro objetivo experimental era estudiar como varia la permeabilidad de la membrana al variar la temperatura. Seleccionamos un rango de temperaturas entre 10 y 60°C, condicionado por todos los elementos que intervienen en el dispositivo. Por cuestiones de estabilidad y rapidez del proceso, se empezó a 60°C y se fue disminuyendo en intervalos de aproximadamente 10°C hasta alcanzar unos 10°C como valor final.

Se sabe que en la Termodinámica muchas veces los procesos ocurren de forma paulatina. Para cada temperatura seleccionada, el sistema tardará un tiempo en alcanzar un estado estacionario. No podemos hablar de equilibrio debido a la existencia de un gradiente de temperatura a lo largo del sistema completo, consecuencia de la disipación de calor al medio a través de los distintos dispositivos que forman nuestro banco experimental. Este gradiente de temperatura se ha tenido en cuenta y se ha estimado el error como consecuencia de este gradiente.

Otro factor a tener en cuenta es la presión y el caudal volumétrico, que circula dentro del tubo cerámico, con el que estamos trabajando. Después de realizar una serie de pruebas preliminares se seleccionó una presión de 6 bares y un caudal de 1.5 litros/minuto.

A medida que el agua va aumentando su temperatura, incrementamos poco a poco la presión hasta que alcance una presión de alrededor de 6 bares. Puede ocurrir que necesitemos bajar la presión si la temperatura es elevada. Esto es debido a la expansión y el cambio de viscosidad que sufre un fluido al variar la temperatura. Cuando estuvimos seguros que todos los parámetros experimentales se mantenían constantes en el tiempo, procedimos a medir el flujo másico que permea nuestra membrana.

Si no tenemos valores suficientemente constantes de presión y temperatura a lo largo de la medida (alta desviación estándar), obtendremos resultados de flujo que no son fiables. Ésto es debido a que aunque trabajemos con valores medios, las variaciones de temperatura no son lineales con la viscosidad resultante, y por tanto tampoco con el flujo. Entonces, la dispersión de los valores de temperatura y presión es un factor indeseable que tenemos que intentar minimizar al máximo.

El software permite la visualización de la masa permeada en función del tiempo. Así, podemos observar si se obtiene una dependencia lineal. Esta dependencia es el principal test para determinar si el sistema está trabajando de forma adecuada. La pendiente de estas rectas en función del tiempo nos permite calcular el flujo másico del sistema a cada temperatura. Estos datos juntos con la presión media a la que han sido tomados, es lo que nos permitirá determinar de manera experimental la constante de Darcy de la membrana a cada temperatura.

### 4.3.1. Microscopía de fuerza atómica

El estudio de AFM se ha realizado con un microscopio de sonda de barrido Nanoscope Multimode IIIa de Digital Instruments (Veeco Metrology Inc., Santa Barbara, CA) (ver figura 12). Se ha usado un escáner vertical tipo E (con rango horizontal y vertical de 10 y 2.5  $\mu\text{m}$ , respectivamente). Las imágenes se han obtenido al aire con muestras secas (tal como el fabricante suministra la membrana) y con muestras previamente humedecidas con agua o etanol. El resultado en ambos casos ha sido muy similar. Las imágenes se han obtenido en modo contacto intermitente (modo tapping).



Figura 12: Microscopio de fuerza atómica

En cualquier caso, el modo de contacto intermitente es una técnica especialmente útil porque limita la posibilidad de dañar tanto la punta como la muestra [23].

Se usó una punta ("Tip") depositada y afilada con haz de electrones; fabricada por Nanotools (Nanotools, Munich, Alemania) con una longitud de 1000 nm, un ángulo de punta inferior a  $10^\circ$  y afilado con un radio de curvatura siempre inferior a 5 nm, de acuerdo con las especificaciones del fabricante. La frecuencia de resonancia se determinó mediante un ajuste automático alrededor de 350 kHz y una amplitud objetivo de 2 V (unidades relativas del detector). Las velocidades de barrido se ajustaron de acuerdo con la rugosidad de la muestra y el tamaño de la imagen.

Las áreas escaneadas han variado entre 100 nm a 5  $\mu\text{m}$ . Con respecto a la resolución en z, el rango máximo del escáner se ha reducido de forma apropiada dependiendo de la rugosidad de la superficie y del tamaño de la imagen para aumentar la resolución en z. Como resultado, esta resolución zeta es aproximadamente de 0.5 nm en el peor de los casos para las imágenes de 100x100 nm.

Las distribuciones de tamaño de partícula se han obtenido por análisis de imagen computarizado (CIA) de las imágenes de AFM. Para ello se usó el conocido software ImageJ, que es un programa de procesamiento de imágenes Java de dominio público inspirado en la imagen NIH para Macintosh. Para este análisis se usaron imágenes de contraste de fase, ya que para altas magnificaciones, éstas definen más claramente el borde de las partículas.

#### 4.3.2. Viscosidad del agua no confinada

Los valores de la viscosidad del agua en función de la temperatura a 0.6 MPa se han tomado de la página web del NITS, [24] y están recogidos en el Anexo B.

En la figura 13 se representan estos valores en función de la temperatura así como la curva de ajuste. Como ecuación de ajuste se ha elegido una exponencial decreciente, con el exponente proporcional al inverso de la temperatura (similar a la ecuación de Andrade), pero introduciendo algunos parámetros adicionales para mejorar la bondad del ajuste:

$$\eta_0 = a \cdot e^{\left(\frac{b}{T-c}\right)} \quad (59)$$

Los coeficientes de ajuste con su error se recogen en la Tabla 2:

<b>a(Pa · s)</b>	$(3,12 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$
<b>b(K)</b>	$488 \pm 3$
<b>c(K)</b>	$152,6 \pm 0,5$

Tabla 2: Coeficientes de la ecuación de viscosidad para agua no confinada

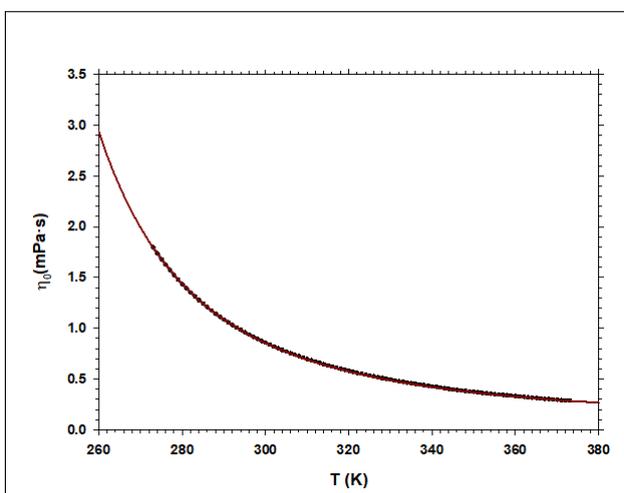


Figura 13: Datos experimentales y ajuste del agua no confinada para distintas temperaturas

Podría haberse tomado el polinomio de la referencia original de la que el NIST que toma los datos [25], pero es un polinomio demasiado complejo para justificar su uso, teniendo en cuenta la precisión con la que se mide la temperatura en este trabajo.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el fin de estudiar la estructura superficial de la membrana se realizaron una serie de imágenes topográficas de la superficie de la capa activa con distintos aumentos. En la figura 14 se muestra un ejemplo de algunas de estas imágenes. Para grandes áreas de barrido (Figura 14-A), se muestra una estructura claramente rugosa, con estructura granular. Esta imagen muestra grandes aglomeraciones con picos y valles y que requiere un rango en z del orden de  $1 \mu\text{m}$  para un área de barrido de  $5 \times 5 \mu\text{m}$ . El resto de la imágenes de la figura 14 han sido tomadas en las zonas planas correspondiente a los valles para estudiar la estructura de granos que forman la superficie activa de la membrana. En la imagen de la figura 14-C con una magnificación de  $100 \times 100 \text{ nm}$ , se ve con claridad que la estructura está formada por partículas (de  $\text{TiO}_2$  según el fabricante) con geometría aproximadamente esférica y con una gran dispersión si nos fijamos en sus tamaños.

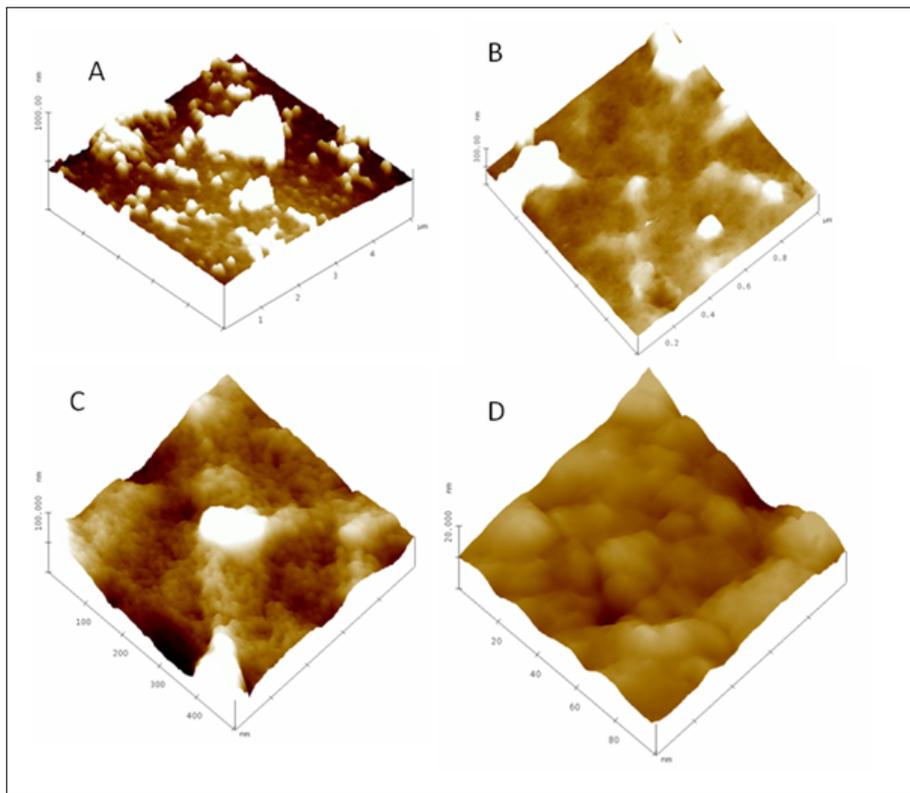


Figura 14: Imágenes topográficas 3D de la superficie de la capa activa con distintas áreas de barrido

Con el fin de cuantificar el tamaño de estas partículas, de forma que se pueda usar en los modelos descritos en el apartado de teoría, se ha calculado su distribución. Para ello, tal como se ha descrito en el apartado experimental, se han usado imágenes de contraste de fase como la mostrada en el ejemplo de la figura 15. En esta figura se ve con claridad cómo el cambio de fase que se produce por el cambio brusco en la topografía superficial marca con claridad el límite entre partículas. La distribución obtenida se muestra en la figura 16. La frecuencia en este caso representa el número de partículas de tamaños comprendidos entre  $D_{p,i}$  y  $D_{p,i+1}$ , dividido por el número de partículas totales. Como se aprecia la distribución se ajusta bien a una

distribución normal:

$$f(D_p) = \frac{1}{\sigma_{D_p}} \sqrt{2\pi} e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{D_p - \mu_{D_p}}{\sigma_{D_p}} \right)^2} \quad (60)$$

Es evidente que en la distribución aparecen algunas partículas de tamaño más grande que los que predice la distribución. No obstante, su frecuencia es tan pequeña que no las consideramos significativas.

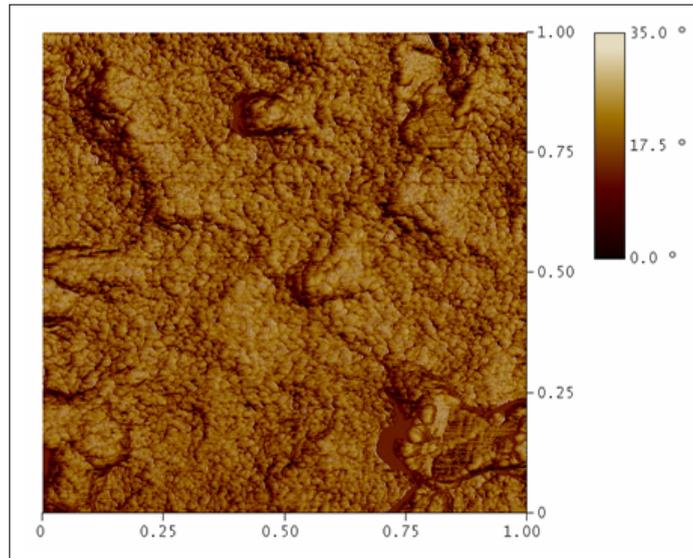


Figura 15: Imagen de contraste de fase para un barrido de  $1 \times 1 \mu\text{m}$

En la tabla 3 se recogen los parámetros característicos de la distribución. Como vemos el rango de tamaños es significativo, ya que el 95 % de las partículas estarán comprendidas entre 4.000 y 9.627 nm.

$\mu_{D_p}$ (nm)	$6,813 \pm 0,098$
$\sigma_{D_p}$	$1,407 \pm 0,098$

Tabla 3: Parámetros de la distribución

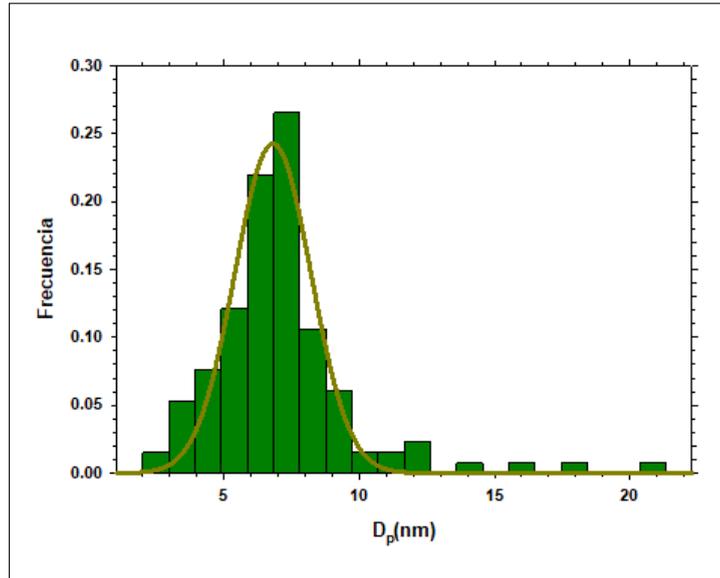


Figura 16: Distribución del tamaño de partículas en la superficie de la membrana

La medida de flujo másico de permeado se determinó registrando la masa de agua permeada a lo largo del tiempo. Como un ejemplo en la figura 17 se muestra la experiencia para la temperatura de 21.4°C. Se observa un buen ajuste lineal. En este caso  $r^2 = 0,999947$  y en todos los casos  $r^2 > 0,9999$ .

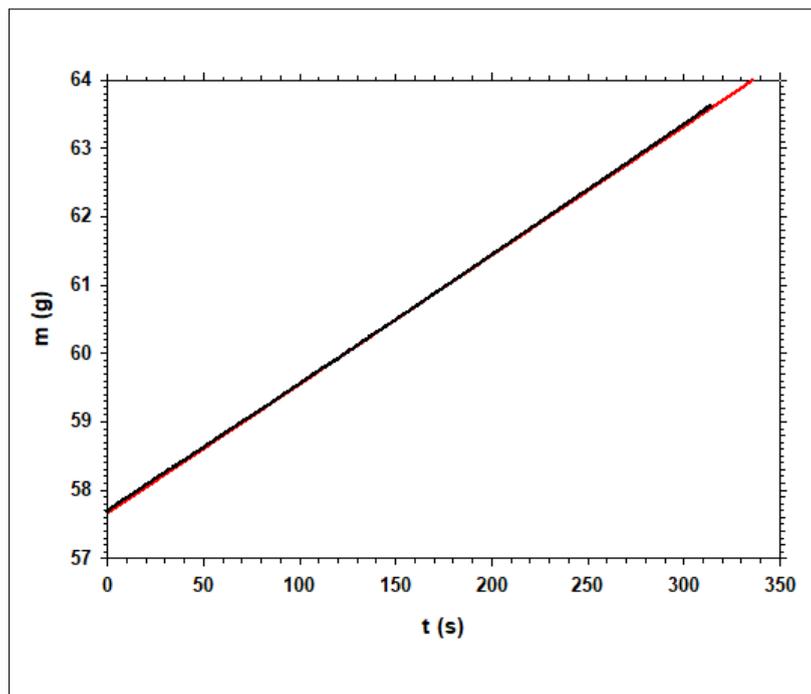


Figura 17: Flujo másico de agua permeada en función del tiempo para  $T=21,4^{\circ}\text{C}$

El valor de este flujo másico,  $\dot{m}$  en  $\text{kg/s}$ , dividido por el área de membrana,  $A_m$  en  $\text{m}^2$ , y por la densidad,  $\rho$  a la temperatura de la medida ([24]), en  $\text{kg/m}^3$ , nos permite obtener el flujo volumétrico por unidad de

área de membrana,  $J_V$ , en m/s; que aparece como variable dependiente de la ley de Darcy (ecuación 3).

Como nuestro objetivo es analizar cómo evoluciona la constante de Darcy con la temperatura, necesitamos conocer la diferencia de presión,  $\Delta p$ , que ha provocado este flujo y el espesor de la membrana donde se produce esta caída de presión.

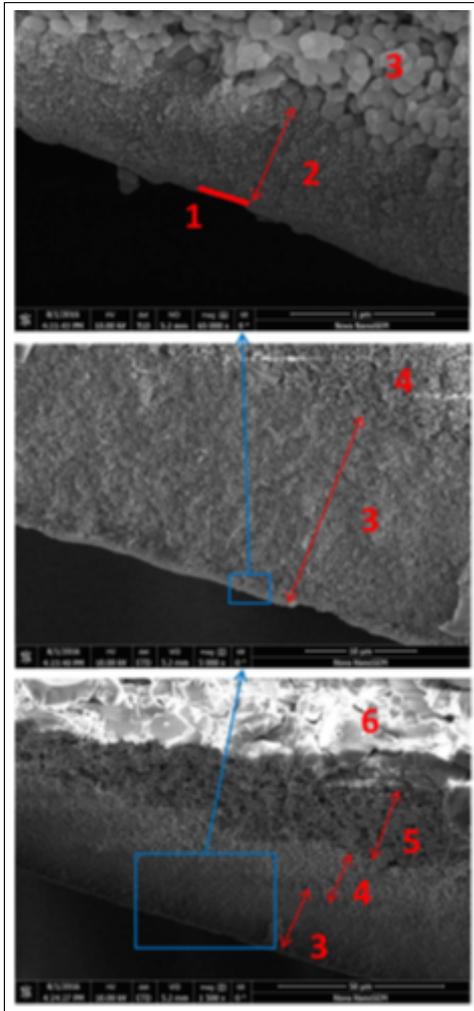


Figura 18: Microfotografía SEM de la sección transversal de la membrana. 1: capa activa ( $0.05 \mu\text{m}$ ); 2–5: capas intermedias ( $0.8 \mu\text{m}$ ;  $18 \mu\text{m}$ ;  $15 \mu\text{m}$ ;  $18 \mu\text{m}$ ); 6: capa soporte [19]

La estructura de nuestra membrana ha sido estudiada previamente por Shang et al., haciendo uso de la microscopía electrónica de barrido (SEM) [19]. En la figura 18, obtenida de una publicación de estos autores, se muestran una serie de imágenes SEM de cortes transversales de la membrana. En ella, se aprecia con claridad esta estructura de capas superpuestas, con una estructura cada vez más cerrada, y finalmente sobre todas ellas, la capa activa. Tomaremos como espesor de la capa activa,  $l = 50\text{nm}$ , tal como proponen estos

Tal como se ha descrito anteriormente, la diferencia de presión es un dato que se ha determinado experimentalmente durante la medida del flujo. El espesor de la membrana donde se produce la caída de presión es algo más difícil de determinar experimentalmente. El espesor total de la membrana es conocido pues sabemos los valores de los diámetros externo e interno del material poroso. No obstante, el espesor que necesitamos conocer es en el que se produce la caída de presión. La mayor parte de la membrana consta de una serie de capas. La caída de presión se produce principalmente en la capa activa. Esta capa, es selectiva a los solutos que se quiere separar. Se suele fabricar lo más delgada posible para obtener un mayor flujo (ya que como se ve en la ecuación (3), este es inversamente proporcional al espesor). El resto de la membrana (capa o capas soporte) tiene una estructura mucho más abierta presentando mayor tamaño de poro y mayor porosidad, y su función es proporcionar resistencia mecánica.

autores.

Multiplicando el flujo volumétrico por unidad de área por el espesor de la capa activa de la membrana y dividiendo por la presión, obtenemos la constante de Darcy,  $K = \frac{k}{\eta}$ , que hemos representado en la figura 19 para las seis temperaturas estudiadas.

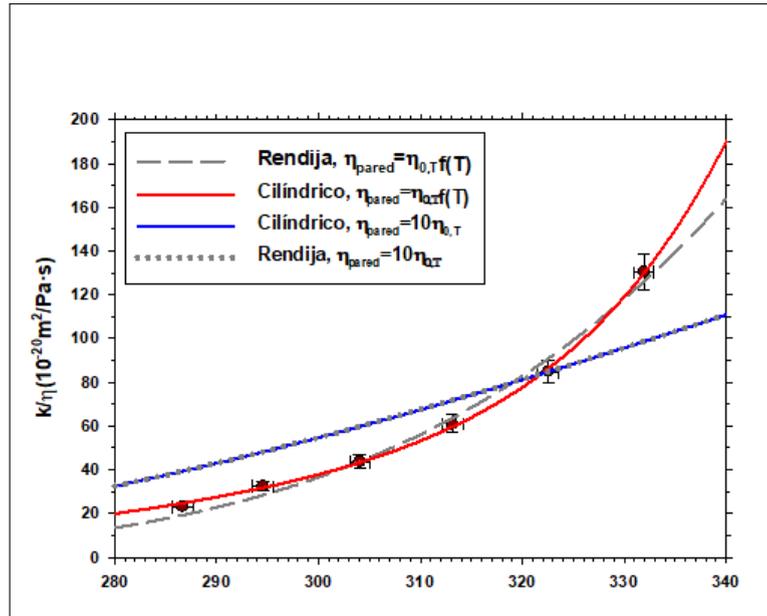


Figura 19: Representación de los datos experimentales junto con los distintos modelos propuestos

Como se puede observar por las aspas de error, las desviaciones experimentales no son despreciables. El error en la constante de Darcy se debe fundamentalmente a las fluctuaciones de la presión. El sistema estaba programado para trabajar a 6 bar, pero las fluctuaciones son lo suficientemente significativa para generar un valor de la desviación estándar del orden del 3% de la medida. Respecto a la temperatura, el error cuantificado ha sido de 1K. Aunque puede parecer un error demasiado alto para la instrumentación actual, éste se debe principalmente a la consideración de los gradientes de temperatura que aparecen en el sistema de flujo. El comportamiento de la constante de Darcy es el esperado dentro de un análisis cualitativo: al aumentar la temperatura, disminuye la viscosidad y por tanto aumenta el valor de la constante.

El siguiente paso es determinar si las ecuaciones que proponen que la capa de moléculas de agua en contacto con la pared del poro tiene una viscosidad diez veces superior a la del agua no confinada. Es decir, ajustar la ecuación de la ley de Darcy (ecuación(5)) en la forma:

$$\frac{J_V l}{\Delta p} = \frac{k}{\eta} \quad (61)$$

Donde la viscosidad ha sido calculada de acuerdo con las ecuaciones 49 o 47 según consideremos poros tipo rendija o tipo cilindro, y  $\eta_0$ , ha sido sustituido por la ecuación 59 que nos da la viscosidad del agua no

confinada en función de la temperatura.

Como tamaño de la molécula de agua se ha tomado  $d=0.28$  nm de acuerdo con Bowen y Welfoot, tal como se ha mencionado anteriormente [10]. Como radio de poro se ha tomado 0.45 nm, que es tamaño nominal dado por el fabricante [21]; y que coincide con el obtenido por Shang et al. a partir de medidas de retención de polietilenglicoles y por adsorción de  $\text{CO}_2$  [19].

En la figura se ve con claridad (línea azul y línea de puntos grises), que esta ecuación no es capaz de seguir el comportamiento experimental de la constante de Darcy, y ni siquiera muestra una diferencia significativa entre poros tipo rendija o cilíndricos. Esta coincidencia de la función ajustada para poros cilíndricos y tipo rendija (que pueden considerarse los casos límite entre una serie geometrías elipsoidales), demuestra que la mayor dificultad del modelo es la capacidad de predecir la evolución de la viscosidad con la temperatura del agua confinada. En la tabla 4 se muestra la constante de Darcy multiplicada por la viscosidad como parámetro del ajuste y el coeficiente de correlación al cuadrado, que en ambos casos es del orden de 0.76. Se hicieron pruebas añadiendo un nuevo parámetro que relacionaba la viscosidad de la capa en contacto con la pared con la del agua no confinada  $\eta_{\text{pared}} = \text{cte} \cdot \eta_{0,T}$ , pero los resultados fueron similares. Parece claro que la capa de moléculas de agua adsorbida a la pared tiene que poseer una viscosidad que dependa de la temperatura de una forma distinta que la del agua no confinada.

Finalmente se ha ajustado el modelo en el que se supone una energía de adsorción tipo Arrhenius, expresado por la ecuaciones 58 y 57 para poros tipo rendija y cilíndricos respectivamente. En la figura 19 se ve que ambos ajustes muestran un acomodo aceptable para ambos tipos de poro. No obstante, el modelo de poros cilíndricos sigue mejor la tendencia de los datos experimentales.

En la tabla 4 se recogen los parámetros de ajuste junto con su error accidental y el coeficiente de correlación al cuadrado. Se ve claramente como el modelo de poros cilíndricos con una capa de adsorción tipo Arrhenius describe perfectamente el comportamiento experimental. La energía de adsorción en ambos casos es negativa, lo que está de acuerdo con una fuerza de atracción positiva entre las moléculas de agua y la pared.

<b>Modelo</b>	$r^2$	$k (10^{-20}m^2)$	A(-)	$E_a (J/mol)$
<i>Rendija</i> : $\eta_{\text{pared}} = 10\eta_{0,T}$	0.761	$0.315 \pm 0.036$		
<i>Cilindro</i> : $\eta_{\text{pared}} = 10\eta_{0,T}$	0.761	$0.395 \pm 0.045$		
<i>Rendija</i> : $\eta_{\text{pared}} = \eta_{0,T} f(T)$	0.988	$2.578 \pm 0.001$	$0.145 \pm 0.013$	$-243.2 \pm 0.8$
<i>Cilindro</i> : $\eta_{\text{pared}} = \eta_{0,T} f(T)$	0.999	$1.351 \pm 0.093$	$(4,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$	$-730 \pm 90$

Tabla 4: Parámetros característicos de cada modelo

Hemos visto por las imágenes de AFM que la estructura de la capa activa es granular, por lo tanto debería ser aplicable la ecuación de Carman-Kozeny. Dando por válida la constante,  $k$ , obtenida a través del ajuste para cada modelo, podemos calcular el diámetro de partícula haciendo uso de la ecuación 39. Para ello necesitamos la porosidad de la capa activa. Tomamos el valor del 30 % dado por el fabricante [21], así obtenemos los resultados de la tabla 5:

<b>Modelo</b>	$D_p$ (nm)	$\frac{D_p - D_{p,AFM}}{D_{p,AFM}} \cdot 100$
<i>Rendija</i> : $\eta_{pared} = 10\eta_{0,T}$	3.208±0.183	-53.04
<i>Cilindro</i> : $\eta_{pared} = 10\eta_{0,T}$	3.592±0.205	-47.42
<i>Rendija</i> : $\eta_{pared} = \eta_{0,T}f(T)$	9.177±0.002	+34.34
<i>Cilindro</i> : $\eta_{pared} = \eta_{0,T}f(T)$	6.643±0.229	-2.75

Tabla 5: Diámetro de la esfera hipotética y error relativo

Los errores de estos valores de partícula solo tienen el significado del error accidental del coeficiente obtenido por el ajuste usando el algoritmo Marquardt Levenberg. De hecho, en el caso de los ajuste suponiendo la relación  $\eta_{pared} = 10\eta_{0,T}$ , no pasan el test de normalidad de Shapiro-Wilk como es evidente observando los resultados de estos ajustes en la figura 19 [26].

En la tabla se muestra el error relativo del tamaño de partícula obtenida a partir del ajuste y suponiendo válida la ecuación de Carman-Kozeny respecto a la obtenida a partir de imágenes de AFM. Los resultados corroboran los obtenidos a través del ajuste: es necesaria la introducción de la función de Arrhenius para el cálculo de la densidad y la propuesta de poros cilíndricos, conformados por la estructura de partículas, tal como se representa en la figura 3, parece la más apropiada. En este caso, vemos que el modelo propuesto da un tamaño de partícula que, sorprendentemente, sólo se desvía el 2.75 % respecto al tamaño medio de partícula medio obtenido a partir de la distribución con los resultados de AFM. El modelo de poro tipo rendija, aunque proporciona un ajuste aceptable, da un tamaño de partícula un 34 % superior al obtenido por AFM.

## 6. CONCLUSIONES

En este apartado pasaremos a exponer las conclusiones que hemos extraído del estudio:

El estudio experimental de un hecho físico nos conduce a ajustar de manera rigurosa la amplia variedad de modelos teóricos que podamos imaginar a través de las leyes naturales y la comprensión matemática. En nuestro caso, los resultados experimentales obtenidos en este trabajo nos han mostrado que los modelos que se utilizan habitualmente, para dar cuenta de la variación de la viscosidad como consecuencia del confinamiento en membranas nanoporosas, tienen lagunas importantes.

- El diseño de un experimento es muy importante a la hora de obtener una serie de datos experimentales que den una información fiable respecto al estudio que se quiere realizar. Es crucial que las medidas realizadas, tengan su margen de error cuantificado de manera rigurosa. Además el uso de la temperatura como variable independiente para variar la viscosidad del agua dentro de los nanoporos parece una opción adecuada, pues no solo permite determinar lo que se desvían los valores estudiados respecto a los modelos, sino que se ha podido evaluar la tendencia de éstos con dicha variable. Ésto ha permitido afinar aún más los modelos propuestos. En el diseño de un experimento para proponer un modelo, es importante que al menos alguna de las magnitudes obtenidas puedan ser calculadas a partir del modelo; y determinadas (si es posible directamente) a partir de otra técnica completamente independiente. En este trabajo, ésto se ha logrado utilizando la técnica AFM para comparar el tamaño de partícula medido directamente, con el obtenido a partir de los modelos propuestos.
- Los modelos propuestos deben ser lo más simple posibles, para minimizar el número de parámetros y variables del sistema, pero permitiendo describir de forma apropiada la realidad. En nuestro caso se han utilizado los modelos de poro clásicos (rendijas, cilindros o empaquetamiento de esferas), que permiten describir la mayor parte de sistemas con una aproximación aceptable. Para describir la variación de la viscosidad del agua confinada se ha partido de modelos usados en la bibliografía, en los que ha sido necesario añadir los términos apropiados para dar cuenta de la variación de esta magnitud con la temperatura.
- Los resultados obtenidos han mostrado que:
  1. De acuerdo con los datos obtenidos por AFM, la estructura de la capa porosa selectiva de esta membrana está constituida por una serie de partículas, con una geometría próxima a la esférica, con una cierta dispersión de tamaños y sin mostrar un empaquetamiento regular. No obstante, esta técnica no nos permite postular que los poros (espacio creado entre las esferas de  $\text{TiO}_2$ ) poseen geometría próxima a cilindros, rendijas o de otro tipo.
  2. La permeabilidad ha permitido determinar la constante de Darcy en función de la temperatura, con un error lo suficientemente pequeño como para poder analizar la fiabilidad de los modelos propuestos.

3. El ajuste de la constante de Darcy a los modelos que se usan en la bibliografía, y que proponen una capa de moléculas de agua que se mueven con una viscosidad diez veces mayor que el agua libre), no son capaces de predecir la variación de la viscosidad con la temperatura, cuando el agua se encuentra confinada dentro de poros de tamaño nanométrico.
  4. La propuesta de una capa de moléculas adsorbidas que se mueven con una viscosidad mayor que el agua libre, y que depende de la temperatura mediante una ecuación tipo Arrhenius, ha permitido un buen ajuste de los datos experimentales en términos de la movilidad: el factor de frecuencia que da cuenta de la movilidad de las moléculas de agua adsorbidas y de la energía de adsorción con la pared que depende de la naturaleza del material de la membrana.
  5. Los dos tipos de poro propuestos para la estructura de la capa activa de la membrana, muestran una buena concordancia con la constante de Darcy. No obstante, el ajuste de poros cilíndricos es mejor, y la función predicha por el modelo siempre está dentro de la cota de error de los resultados experimentales.
  6. Si suponemos que estos poros cilíndricos están formados por el espacio que aparece entre partículas esféricas suponiendo válido la ecuación de Carman-Kozeny se obtiene un tamaño de partícula que se desvía menos del 3 % del obtenido por AFM.
- Con estos resultados, proponemos como modelo apropiado para membranas cerámicas cuya capa activa está formada por partículas de óxidos metálicos, el de poros cilíndricos tortuosos que cumplen la ecuación de Carman-Kozeny. En este sistema el flujo de agua pura se puede modelar suponiendo que existe una capa de moléculas en contacto con la pared que se mueve con viscosidad mucho mayor que el agua no confinada; mientras que el resto del líquido se mueve con la viscosidad del agua libre. Este planteamiento supone considerar que no se cumple la condición de no deslizamiento, que habitualmente se usa como condición límite en la mecánica de fluidos. La viscosidad de esta capa adsorbida se obtiene multiplicando la viscosidad de la disolución libre por una ecuación de tipo Arrhenius que considera el factor de frecuencia y la energía de adsorción.
  - Finalmente, de acuerdo con los resultados obtenidos, podemos decir que para el estudio de este tipo de sistemas, no sólo es necesario conocer sus parámetros geométricos, sino que además es imprescindible saber cómo se comporta el fluido a esa escala tan reducida, para mejorar la efectividad de la membrana en unas condiciones de trabajo.

## 7. REFERENCIAS

- [1] H. K. LONSDALE, *The growth of membrane technology*. Journal of Membrane Science, Volume 10, Issues 2-3, April 1982, Pages 81-181.
- [2] N. HILAL, H. A1-ZOUBI, N.A. DARWISH, A.W. MOHAMMAD, M. ABU ARABI, *A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy*. Desalination, Volume 170, Issue 3, 5 November 2004, Pages 281-308.
- [3] X. L. WANG, W. J. SHANG, D. X. WANG, L. WU, C. H. TU, *Characterization and applications of nanofiltration membranes: State of the art*. Desalination, Volume 236, Issues 1-3, 31 January 2009, Pages 316-326.
- [4] J. HUANG, K. ZHANG, *The high flux poly (m-phenylene isophthalamide) nanofiltration membrane for dye purification and desalination*. Desalination, Volume 282, 1 November 2011, Pages 19-26.
- [5] V. SILVA, M. MONTALVILLO, F. J. CARMONA, L. PALACIO, A. HERNANDEZ, P. PRÁDANOS, *Predictions of a single salt rejection in nanofiltration membranes by independent measurements*. Desalination, Volume 382, 15 March 2016, Pages 1-12.
- [6] F. DURST, *Fluid mechanics, an introduction to the theory of fluid flows*, Springer, Alemania, 2008.
- [7] S. MIDDLEMAN: *An introduction to fluid dynamics*, John wiley & sons Inc, Canada, 1998.
- [8] K. WESOŁOWSKA, S. KOTER, M. BODZEK, *Modelling of nanofiltration in softening water*. Desalination, Volume 163, 10 March 2004, Pages 137-151.
- [9] M. MONTALVILLO, V. SILVA, L. PALACIO, J. I. CALVO, F. J. CARMONA, A. HERNÁNDEZ, P. PRÁDANOS, *Charge and dielectric characterization of nanofiltration membranes by impedance spectroscopy*. Journal Membrane of Science 454 (2014), Pages 163-173.
- [10] W.R. BOWEN, J.S. WELFOOT, *Modelling the performance of membrane nanofiltration critical assessment and model development*, Chem. Eng. Sci. 57 (2002), Pages 1121–1137.
- [11] G. HU, D. LI, *Multiscale phenomena in microfluidics and nanofluidics*, Chem. Eng. Sci. 62 (2007), Pages 3443–3454.
- [12] P. ABGRALL, N.T. NGUYEN, *Nanofluidic devices and their applications*, Anal. Chem. 80 (2008), Pages 2326–2341.
- [13] J. BEAR, *Dynamics of fluids in porous media*, Dover, Nueva York, 1972.

- [14] LANDAU L. D. & LIFSHITZ E. M. 1987: *Course of theoretical physics, Fluid mechanics* (vol. 6). Institute of physical problems, USSR Academy of sciences. Segunda Edición. Pergamon Books.
- [15] M. MULDER, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 1991.
- [16] W. R. BOWEN, J. S. WELFOOT, *Modelling of membrane nanofiltration—pore size distribution effects*, Chemical Engineering Science 57 (2002), Pages 1393 – 1407.
- [17] P. MARCHETTI, A. BUTTÉ, A. G. LIVINGSTONE, *An improved phenomenological model for prediction of solvent permeation through ceramic NF and UF membranes*. Journal Membrane of Science 415-416 (2012), Pages 444-458.
- [18] J.N. ISRAELACHVILI, *Intermolecular and surface Forces*, Academic Press, Londres, 1985.
- [19] R. SHANG, A. GOULA, C. Y. TANGC, X. DE FRIAS SERRAA, L. C. RIETVELD, S. G.J. HEIJMAN, *Atmospheric pressure atomic layer deposition for tight ceramic nanofiltration membranes: Synthesis and application in water purification*, Journal of Membrane Science 528 (2017), Pages 163–170.
- [20] R. METZLER, R.P. RAUSCHERT, V. PREHN, *Chemical and mechanical resistance*, Inopor®. Inopor GmbH, Veilsdorf, Germany, [www.inopor.com/07/06/2008](http://www.inopor.com/07/06/2008)
- [21] I. VOIG, ST. WÖHNER, M. STAHN, M. SCHELEIFENHEMER, A. JUNGHANS, J. ROST, *Bewährungsprobe bestanden, Neu entwickelte keramische NF-membran im praxiseinsatz, Verfahren und Anlagen*, 36 (6) (2002), Pages 17-19.
- [22] R. METZLER, R.P. RAUSCHERT, V. PREHN, *Geometries, materials and pore sizes Inopor®*, Inopor GmbH, Veilsdorf, Germany, [www.inopor.com/07/06/2008](http://www.inopor.com/07/06/2008).
- [23] CARVALHO AL., MAUGERI F., SILVA V., HERNÁNDEZ A., PALACIO L., PRÁDANOS P., *AFM analysis of the surface of nanoporous membranes: application to the nanofiltration of potassium clauwnate*, Journal of Materials Science 46 (2011), Pages 3356-3369.
- [24] *The National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook*, SRD 69, Thermophysical Properties of Fluid Systems, <https://webbook.nist.gov/chemistry/04/06/2018>.
- [25] W. WAGNER & A. PRUSS, *The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use*, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 31, No. 2, 2002, Pages 387-535.
- [26] S. S. SHAPIRO & M. B. WILK, *An analysis of variance test for normality (complete samples)*, Biometrika 52 (3-4) (1965), Pages 591-611.

## 8. LISTA TABLAS Y FIGURAS

### 8.1. Tablas

- *Tabla 1:* Características de la membrana.
- *Tabla 2:* Coeficientes de la ecuación de viscosidad.
- *Tabla 3:* Parámetros de la distribución.
- *Tabla 4:* Parámetros característicos de cada modelo.
- *Tabla 5:* Diámetro de las partículas a partir del modelo de Carman-Kozeny y desviación relativa respecto al valor medio obtenido por medidas de AFM.

### 8.2. Figuras

- *Figura 1:* Esquema de poro capilar.
- *Figura 2:* Esquema del modelo de poro rendija.
- *Figura 3:* Canal hipotético por donde circula el fluido entre las esferas [7].
- *Figura 4:* Representación de  $\eta_p/\eta_0$  en función de  $r_p$ .
- *Figura 5:* Esquema del dispositivo experimental.
- *Figura 6:* Banco experimental.
- *Figura 7:* Baño térmico y tanque de alimentación.
- *Figura 8:* Módulo de permeación tangencial mostrando el montaje de la membrana.
- *Figura 9:* Llave de aguja y transductores de presión.
- *Figura 10:* Báscula, conductos de permeado y transductor de presión.
- *Figura 11:* Panel de lectura y control del sistema de filtración.
- *Figura 12:* Microscopio de fuerza atómica.
- *Figura 13:* Datos experimentales y ajuste de la viscosidad del agua frente a la temperatura.
- *Figura 14:* Imágenes topográficas 3D de la superficie de la capa activa con distintas áreas de barrido.
- *Figura 15:* Imagen de contraste de fase para un barrido de  $1 \times 1 \mu\text{m}$ .
- *Figura 16:* Distribución del tamaño de partículas en la superficie de la membrana.
- *Figura 17:* Flujo másico de agua permeada en función del tiempo para  $T=21,4^\circ\text{C}$ .

- *Figura 18*: Microfotografía SEM de la sección transversal de la membrana. 1: capa activa ( $0.05 \mu\text{m}$ ); 2–5: capas intermedias ( $0.8 \mu\text{m}$ ;  $18 \mu\text{m}$ ;  $15 \mu\text{m}$ ;  $18 \mu\text{m}$ ); 6: capa soporte [19].
- *Figura 19*: Representación de los datos experimentales junto con los distintos modelos propuestos.

## 9. ANEXO

### 9.1. Lista de símbolos

Símbolo	Significado	Unidades
A	Factor de frecuencia	
$A_m$	Área transversal de la membrana	$m^2$
$A_\varepsilon$	Área abierta al flujo	$m^2$
$a_w$	Superficie húmeda	$m^{-1}$
$a_v$	Área superficial por unidad de volumen	$m^{-1}$
$D_{part}$	Diámetro de esferas del modelo de Carman-Kozeny	$m$
$D_{p,i}$	Tamaño de partícula	$m$
d	Anchura de la capa de moléculas adsorbidas	$m$
$d_p$	Diámetro del poro	$m$
$E_a$	Energía de adsorción	$J/mol$
$f(r_p)$	Función densidad de probabilidad	$m^{-1}$
$f_c$	Factor de corrección	
H	Longitud del poro rendija	$m$
h	Anchura del poro rendija	$m$
$J_V$	Flujo volumétrico por unidad de área o velocidad de Darcy	$m/s$
$J_{V,HP}$	Flujo volumétrico por unidad de área (Hagen-Poiseuille)	$m/s$
K	Constante de Darcy	$m^2/Pa \cdot s$
k	Constante de Darcy entre la viscosidad	$m^2$
l	Espesor de la capa activa	$m$
l'	Longitud real del poro	$m$
$\dot{m}$	Flujo másico	$kg/s$
N	Número total de poros	

$n_{p,i}$	Población de poros con tamaño i	$m^{-2}$
$n_p$	Poros por unidad de área	$m^{-2}$
$Q_V$	Flujo volumétrico	$m^3/s$
R	Constante universal de los gases	$8,3143J \cdot K^{-1}mol^{-1}$
R	Radio poro cilíndrico	$m$
r	Distancia radial al centro del poro	$m$
$r_h$	Radio hidráulico	$m$
$r_p$	Radio del poro	$m$
$r_{p,i}$	Radio de poro con tamaño i	$m$
$r_{p,slit}$	Radio poro rendija	$m$
s	Dirección perpendicular al área	$m$
T	Temperatura	K
v	Velocidad	$m/s$
$\Delta p$	Caída de presión	$Pa$
$\delta$	Longitud de deslizamiento	$m$
$\varepsilon$	Porosidad	
$\varepsilon_v$	Porosidad en volumen	
$\eta$	Viscosidad dinámica	$Pa \cdot s$
$\eta_0$	Viscosidad agua no confinada	$Pa \cdot s$
$\eta_{0,T}$	Viscosidad del líquido no confinado dependiente de la temperatura	$Pa \cdot s$
$\eta_p$	Viscosidad media	$Pa \cdot s$
$\eta_{p,slit}$	Viscosidad poro rendija	$Pa \cdot s$
$\rho$	Densidad	$kg/m^3$
$\sigma_{D_p}$	Parámetro de distribución normal	$m$
$\tau$	Tortuosidad	

## 9.2. Tabla valores de la densidad

Temperatura (°C)	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	Temperatura (°C)	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )
0 (hielo)	917.00	33	994.76
0	999.82	34	994.43
1	999.89	35	994.08
2	999.94	36	993.73
3	999.98	37	993.37
4	1000.00	38	993.00
5	1000.00	39	992.63
6	999.99	40	992.25
7	999.96	41	991.86
8	999.91	42	991.46
9	999.85	43	991.05
10	999.77	44	990.64
11	999.68	45	990.22
12	999.58	46	989.80
13	999.46	47	989.36
14	999.33	48	988.92
15	999.19	49	988.47
16	999.03	50	988.02
17	998.86	51	987.56
18	998.68	52	987.09
19	998.49	53	986.62
20	998.29	54	986.14
21	998.08	55	985.65
22	997.86	56	985.16
23	997.62	57	984.66
24	997.38	58	984.16
25	997.13	59	983.64
26	996.86	60	983.13
27	996.59	61	982.60
28	996.31	62	982.07
29	996.02	63	981.54
30	995.71	64	981.00
31	995.41	65	980.45
32	995.09	66	979.90

Temperatura (°C)	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	Temperatura (°C)	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )
67	979.34	84	969.04
68	978.78	85	968.39
69	978.21	86	967.73
70	977.63	87	967.07
71	977.05	88	966.41
72	976.47	89	965.74
73	975.88	90	965.06
74	975.28	91	964.38
75	974.68	92	963.70
76	974.08	93	963.01
77	973.46	94	962.31
78	972.85	95	961.62
79	972.23	96	960.91
80	971.60	97	960.20
81	970.97	98	959.49
82	970.33	99	958.78
83	969.69	100	958.05

### 9.3. Tabla valores de la viscosidad

Temperatura (°C)	Viscosidad (Pa · s)	Temperatura (°C)	Viscosidad(Pa · s)
0	0.001792	34	0.000734
1	0.001731	35	0.000720
2	0.001674	36	0.000705
3	0.001620	37	0.000692
4	0.001569	38	0.000678
5	0.001520	39	0.000666
6	0.001473	40	0.000653
7	0.001429	41	0.000641
8	0.001386	42	0.000629
9	0.001346	43	0.000618
10	0.001308	44	0.000607
11	0.001271	45	0.000596
12	0.001236	46	0.000586
13	0.001202	47	0.000576
14	0.001170	48	0.000566
15	0.001139	49	0.000556
16	0.001109	50	0.000547
17	0.001081	51	0.000538
18	0.001054	52	0.000529
19	0.001028	53	0.000521
20	0.001003	54	0.000512
21	0.000979	55	0.000504
22	0.000955	56	0.000496
23	0.000933	57	0.000489
24	0.000911	58	0.000481
25	0.000891	59	0.000474
26	0.000871	60	0.000467
27	0.000852	61	0.000460
28	0.000833	62	0.000453
29	0.000815	63	0.000447
30	0.000798	64	0.000440
31	0.000781	65	0.000434
32	0.000765	66	0.000428
33	0.000749	67	0.000422

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Viscosidad (Pa · s)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Viscosidad(Pa · s)</b>
68	0.000416	85	0.000334
69	0.000410	86	0.000330
70	0.000404	87	0.000326
71	0.000399	88	0.000322
72	0.000394	89	0.000319
73	0.000388	90	0.000315
74	0.000383	91	0.000311
75	0.000378	92	0.000308
76	0.000373	93	0.000304
77	0.000369	94	0.000301
78	0.000364	95	0.000298
79	0.000359	96	0.000295
80	0.000355	97	0.000291
81	0.000351	98	0.000288
82	0.000346	99	0.000285
83	0.000342	100	0.000282
84	0.000338		