



Universidad de Valladolid  
Facultad de Ciencias  
Departamento de Física Aplicada



# Máster en Instrumentación en Física

Trabajo Fin de Máster

*CARACTERIZACIÓN  
DE MEMBRANAS DE  
ULTRAFILTRACIÓN.  
ESTUDIO COMPARATIVO  
MEDIANTE POROSIMETRÍA  
LLDP Y ANÁLISIS DE  
IMÁGENES SEM.*

TUTORES: Jose Ignacio Calvo, Pedro Prádanos

ALUMNO: Álvaro Franco Ruiz

# **ÍNDICE.**

**S.M.A.P**

## **OBJETIVOS DEL TRABAJO.**

### **CAPÍTULO 1 - Ciencia y tecnología de membranas.**

- 1.1 - Introducción.
- 1.2 - Definición y clasificación.
- 1.3 - Procesos de membrana.
- 1.4 - Métodos de fabricación.
- 1.5 - Materiales utilizados.
- 1.6 - Aplicaciones prácticas de las membranas.

### **CAPÍTULO 2 - Caracterización de membranas.**

- 2.1 - Introducción.
- 2.2 - Métodos de caracterización utilizados.
  - 2.2.1 - Porosimetría por desplazamiento líquido-líquido.
  - 2.2.2 - Análisis de imagen SEM.

### **CAPÍTULO 3 – Equipo experimental.**

- 3.1 - Equipo de desplazamiento líquido-líquido.
- 3.2 – Instrumentación del análisis de imagen SEM.

### **CAPÍTULO 4 - Procedimiento experimental.**

- 4.1 - Preparación del par de líquidos usado para los experimentos.
- 4.2 - Mojado de las membranas.
- 4.3 - Llenado de la bomba y purga de la bomba y del manómetro.
- 4.4 - Puesta en marcha del dispositivo experimental.
- 4.5 - Tratamiento de los datos experimentales obtenidos.
  - 4.5.1 - Tratamiento de los datos experimentales para la porosimetría por desplazamiento líquido-líquido.
  - 4.5.2 - Tratamiento de los datos experimentales para el análisis de imágenes SEM.

## **Capítulo 5 - Resultados y conclusiones.**

- 5.1 - Características de las membranas que se analizan.**
- 5.2 - Resultados de la porosimetría LLDP.**
  - 5.2.1 - Porosimetría LLDP de la membrana 12/004.**
  - 5.2.2 - Porosimetría LLDP de la membrana 15/014.**
- 5.3 - Resultados del análisis de imágenes SEM.**
- 5.4 - Conclusiones.**



El Grupo de Investigación de superficies y materiales porosos (SMAP) tiene entre sus objetivos:

- Realizar tareas de investigación, desarrollo e innovación referentes a sus líneas de investigación y todas aquellas que se relacionen con la Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales Porosos.
- Difundir los resultados de su tarea mediante su publicación y la participación u organización de reuniones, congresos, etcétera.
- Fomentar la formación de los miembros del grupo en la Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales Porosos.
- Impulsar la aplicación de todas las tecnologías relacionadas con sus líneas de investigación en los ámbitos regional, nacional, europeo, iberoamericano e internacional mediante el establecimiento de contactos fluidos con las empresas activas en el sector.
- Contribuir a la divulgación de los conocimientos correspondientes a sus líneas de investigación, mediante la organización de cursos, reuniones y cuantos medios se estimen oportunos.

Las líneas de investigación de SMAP son:

- El estudio de las interacciones interfaciales sólido-sólido, liquido-sólido y gas-sólido.
- La caracterización topográfica de superficies homogéneas o heterogéneas.
- El estudio de las propiedades coloidales de sistemas dispersos.
- Materiales poliméricos, inorgánicos y mixtos para membranas.
- El análisis de las distribuciones de tamaño de poros en materiales porosos.
- La modelización de procesos de membrana.
- Aplicaciones de la tecnología de membranas.

# OBJETIVOS DE ESTE TRABAJO

Este trabajo fin de máster ha sido realizado con el objetivo principal de profundizar en el conocimiento tanto de la estructura porosa de las membranas de ultrafiltración como de las propiedades selectivas de las mismas.

Para ello se analizarán estas membranas mediante distintos métodos; los cuales son la porosimetría por desplazamiento líquido-líquido (LLDP) y el análisis de imagen obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), no sólo para poder tener distintos puntos de vista con los que realizar una comparativa de los resultados experimentales, sino principalmente para desarrollar un modelo teórico que permita ajustar los datos para obtener un modelo continuo de la distribución de poros de la membrana a partir de los datos experimentales

En definitiva, los objetivos principales de este trabajo son los siguientes:

- 1) Validar la técnica LLDP para caracterización de poros en membranas de UF
- 2) Comparar los resultados obtenidos por LLDP con caracterizaciones superficiales mediante microscopía SEM y su análisis
- 3) Elaborar un algoritmo de ajuste que permita la obtención de curvas porosimétricas y distribuciones de tamaño de poro más limpias y menos sujetas a errores experimentales.
- 4) Comprobar que el algoritmo de ajuste lleva a resultados finales comparables con los obtenidos directamente del análisis de los datos experimentales.

# 1- CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS.

En este capítulo se hablará en detalle de todo lo relacionado con la ciencia y la tecnología de las membranas: partiendo del concepto de interfase, el cual da origen al concepto de membrana; pasando por todos los tipos más importantes de membrana que existen así como los principales métodos de fabricación de membranas, para finalmente citar algunas de las innumerables aplicaciones prácticas que poseen las membranas.

## 1.1- INTRODUCCIÓN.

Las membranas están presentes en gran parte de las actividades que se realizan a lo largo de la vida. Empezando por la propia vida, ya que la membrana es parte esencial de la célula que conforma todos los seres vivos y la que permite su interacción controlada con el entorno. Pero aquí vamos a ceñirnos a membranas sintéticas que son aquellas fabricadas por el hombre y que presentan un enorme conjunto de aplicaciones a nivel científico, industrial y tecnológico que se extienden a una gran variedad de campos.

Sin embargo, a pesar del auge y la importancia de las membranas, aún hoy sigue sin estar del todo claro lo que se entiende por membrana. Esta dificultad deriva de la gran variedad morfológica, estructural y de composición que presentan los distintos materiales agrupados bajo este término tan genérico.

En la sección siguiente se hablará de la importancia a nivel práctico que tienen las membranas y se intentará dar una definición precisa del concepto de membrana.

## 1.2 - DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN.

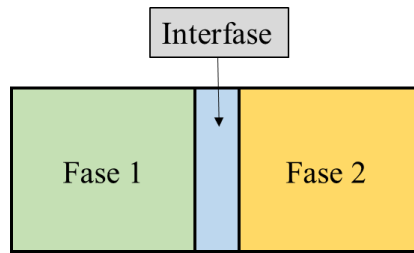
Dentro de lo que se conoce como ciencia y tecnología de membranas, han ido tomando cada vez más importancia las numerosas aplicaciones prácticas debido especialmente a su gran eficiencia a la hora de permitir el transporte de ciertas sustancias, a la simplicidad de su funcionamiento y a su buena adaptabilidad a todo tipo de procesos.

Pero éstas no son las únicas ventajas que presenta el uso de membranas ya que los requerimientos energéticos de la separación con membranas son comparativamente muy bajos y además las membranas presentan una buena estabilidad bajo una amplia variedad de condiciones de operación, características de gran importancia desde el punto de vista industrial. Además hay que destacar que las membranas pueden utilizarse para separaciones con cualquier tipo de fluido, ya sea líquido o gas.

El concepto de membranas se encuentra muy relacionado con el concepto de interfase, el cual se expone a continuación:

Una interfase se define como un plano o una superficie que forma frontera común a dos fases con propiedades diferentes y unidas por relaciones de intercambios y de interacción recíproca. Este concepto se muestra gráficamente en la **figura 1.2.1.**

## 1 - INTRODUCCIÓN



**Figura 1.2.1:** Concepto de interfase.

Partiendo de este concepto, una membrana se puede considerar como un tipo particular de interfase con unas características muy particulares tal y como se indica en la siguiente definición:

Una definición de membrana [1] puede ser la siguiente: **Cualquier región que actúa como una barrera selectiva entre dos fluidos, restringiendo o favoreciendo el paso de uno o más componentes, de uno o ambos fluidos a través de ella.**

Esta definición permite hacer una amplia clasificación [1,2] de las membranas dependiendo del criterio o característica que se escoja. Una posible clasificación toma como punto de partida tres enfoques distintos: su naturaleza, su estructura y su mecanismo de transferencia, tal como se muestra en la **tabla 1.2.1**.

Naturaleza	Biológicas		
	Sintéticas	Homogéneas	Inorgánicas Orgánicas
Compuestas		Inorgánicas Orgánicas Mixtas	
Estructura	Estructura microscópica	Porosidad	Porosas Densas
		Configuración	Simétricas Asimétricas
		Líquidas	Compactas Soportadas En emulsión
	Estructura macroscópica	Laminares Tubulares Fibras huecas	
Mecanismo de transporte	Transporte convectivo Transporte por difusión Transporte por intercambio iónico		

**Tabla 1.2.1:** Clasificación de las membranas.

## 1 - INTRODUCCIÓN

A continuación se describirán todos los criterios bajo los cuales se clasifican las membranas así como la clasificación de las membranas a la que dan lugar.

- **Según su naturaleza:** En base a su origen, las membranas se pueden clasificar en biológicas y sintéticas.
  - **Membranas biológicas:** Son láminas finas de tejido que cubren los órganos del cuerpo de los seres vivos o de las propias células que los conforman, es decir, son aquellas que forman parte de los seres vivos. Dentro de éstos se pueden encontrar tanto a nivel unicelular como a nivel pluricelular.
  - **Membranas sintéticas:** Son aquellas que han sido fabricadas de manera artificial por el ser humano para distintos propósitos y aplicaciones, ya sea en el ámbito industrial, o bien en el ámbito científico.

Según sea el número de materiales de que se componen, las membranas sintéticas pueden clasificarse en:

- ✚ **Homogéneas:** Son aquellas que se componen de un único material.
- ✚ **Compuestas:** Son aquellas que se componen de una superposición de capas de distintos materiales.

Por otro lado, según sea el material o los materiales de los que están compuestas las membranas, éstas se pueden clasificar en:

- ✚ **Inorgánicas:** Son aquellas membranas que se componen de materiales inorgánicos como metal, vidrio o cerámica, se caracterizan por poseer una estabilidad química, mecánica y térmica sensiblemente mayor que las membranas orgánicas. Dichas características de estabilidad hacen que este tipo de membranas presenten algunas ventajas, aunque también presentan alguna desventaja, frente a las membranas orgánicas:
  - Tienen un módulo de tensión muy alto, por lo que pueden soportar altas presiones; ahora bien también son más frágiles por lo que pueden romperse con facilidad por golpes o vibraciones.
  - Pueden soportar temperaturas más altas, lo cual favorece su uso en ciertas condiciones de trabajo, como por ejemplo trabajar a mayores concentraciones y viscosidades. Mientras que los materiales orgánicos pueden soportar temperaturas de como mucho 300 °C; las cerámicas pueden soportar temperaturas de hasta 800 °C y el metal o el vidrio pueden llegar a soportar temperaturas superiores a los 1000 °C.
  - Finalmente soportan valores extremos de pH (tanto ácido como básico) pudiéndose utilizar en aplicaciones donde la alta concentración de ácidos y/o bases podría dañar las membranas orgánicas.

Dentro de las membranas inorgánicas, podemos encontrar membranas de tres tipos distintos en función del material del que se componen:

- **Membranas metálicas:** Se obtienen principalmente por sinterizado de polvos metálicos o mediante bombardeo de una lámina (Por una cara o por las dos). Sus principales aplicaciones son: La ultrafiltración y la purificación o la separación de gases con alta difusividad.



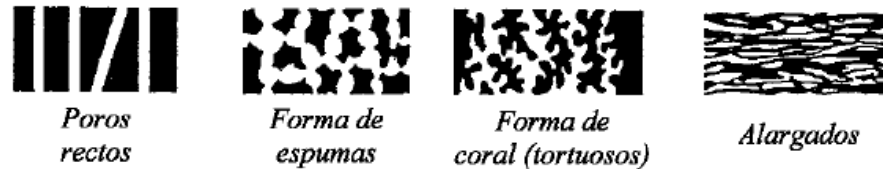
## 1 - INTRODUCCIÓN

- **Membranas de vidrio:** Se preparan a partir de óxidos de silicio y sus propiedades pueden ser distintas en función de los aditivos añadidos. Estas membranas se pueden obtener por dos métodos: Por prensado, donde las partículas son sinterizadas por efecto de la presión mecánica; o por separación térmica de una fase vítrea homogénea en otras dos fases y el posterior tratamiento de cada una de ellas.
- **Membranas cerámicas:** Se fabrican por combinación de un metal con un no metal. Los métodos de fabricación de estas membranas cerámicas son muy diversos: sinterizado, procesos de deshidratación de geles, anodizado sobre una capa de metal, etc.
- ✚ **Orgánicas:** Son aquellas que se componen de materiales poliméricos. Sus propiedades dependen fundamentalmente de dos factores: la naturaleza física y química del polímero y el método de fabricación de la membrana. Estos factores determinan principalmente las siguientes propiedades de la membrana:
  - La naturaleza fisicoquímica del polímero determinará principalmente la interacción de la membrana con las componentes a separar.
  - El método de fabricación de la membrana determinará principalmente la estructura que ésta presente.
- ✚ **Mixtas:** Son aquellas membranas formadas por dos capas en las cuales una de ellas es de material inorgánico mientras que la otra es de material orgánico.
- **Según su estructura:** A la hora de hablar de estructura se debe distinguir a qué nivel se está trabajando, microscópico o macroscópico, debido a que dentro de cada uno de ellos se pueden distinguir hechos diferentes; además la estructura que presente la membrana se ve fuertemente influenciada por el proceso de fabricación.
  - **Estructura microscópica:** A este nivel se pueden distinguir propiedades de la membrana relacionadas con su composición y su morfología; siendo relevantes factores como la naturaleza de los materiales que la componen y el tipo de poros así como la distribución de tamaños de los mismos. Dependiendo de cuál de ellos se analice, las membranas se pueden clasificar según:
    - ✚ **Porosidad:** Dependiendo de cómo sea la estructura y distribución de poros dentro de ellas, las membranas pueden clasificarse en.
      - **Membranas densas:** Son aquellas que no presentan una distribución de poros como tal, sino que su mecanismo de transporte es la difusión. Este mecanismo de transporte depende de la solubilidad y la difusividad de las moléculas transportadas a través de la membrana, mientras que su permeabilidad está controlada por el espesor de la membrana y por las propiedades físicas y químicas del material del que están compuestas.
      - **Membranas porosas:** Son aquellas en las que su estructura porosa se puede asemejar a una barrera perforada, pudiendo ser atravesada por aquellas partículas cuyo tamaño sea inferior al tamaño de poro; su selectividad está determinada principalmente por el tamaño de los poros y la distribución o dispersión de tamaños de los mismos.

## 1 - INTRODUCCIÓN

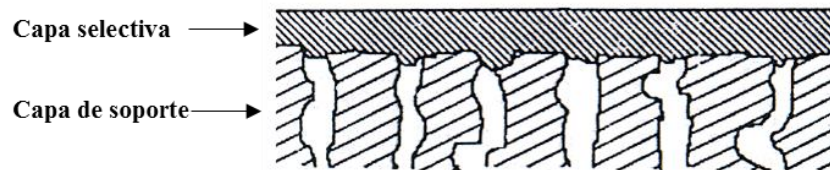
✚ **Configuración:** Desde el punto de vista de la configuración o disposición de las distintas capas que pueden formar las membranas, éstas pueden clasificarse en:

- **Membranas simétricas:** Son aquellas en las que sus propiedades morfológicas y sus propiedades funcionales no dependen de la cara de la membrana que se elija para realizar el análisis. Se pueden distinguir distintas estructuras de poro para este tipo de membranas, los cuales se muestran en la **figura 1.2.2**.



**Figura 1.2.2:** Distintas estructuras porosas que pueden presentar las membranas simétricas.

- **Membranas asimétricas:** Son aquellas que tienen propiedades morfológicas y/o funcionales distintas por cada cara de la membrana. Sean homogéneas o no tendrán una estructura formada aparentemente por dos capas, una capa fina, denominada capa selectiva, que proporciona las características de funcionalidad a la membrana y cuyo espesor es muy pequeño comparado con el de la otra capa, llamada capa de soporte, cuyos poros son de un diámetro mucho mayor que los de la capa fina por lo que no suele afectar a las características de funcionalidad pero proporciona una mayor resistencia mecánica. Un ejemplo de corte transversal de éstas se muestra en la **figura 1.2.3**.



**Figura 1.2.3:** Corte transversal de una membrana asimétrica, en el cual se muestran las dos capas que la forman.

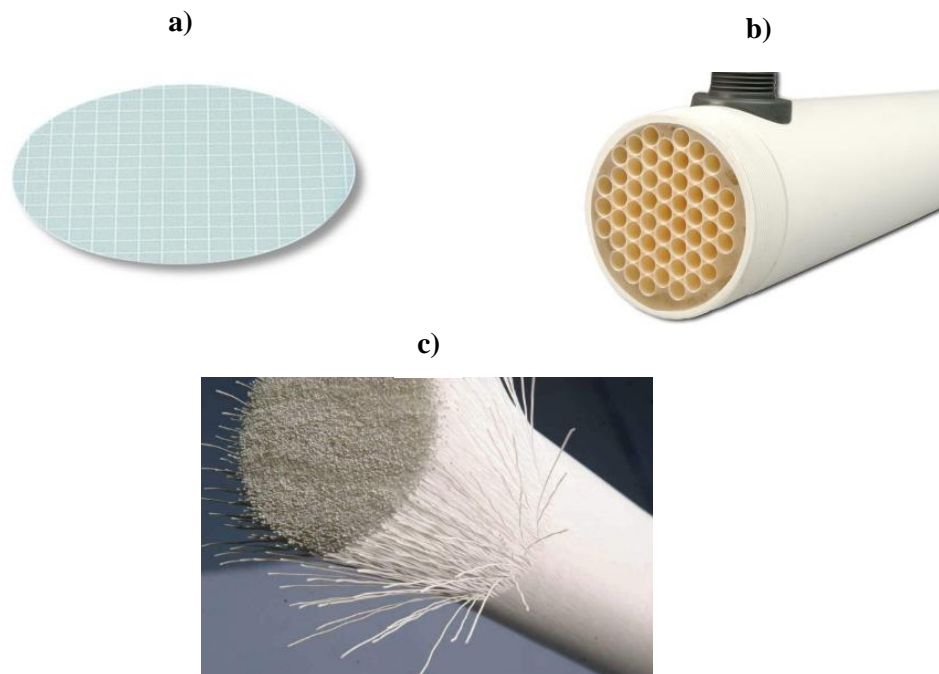
✚ **Líquidas [4]:** Su característica principal es que están formadas por materiales que se encuentran en fase líquida, es decir, se componen de uno o varios líquidos que separan dos fases, que son inmiscibles con éstas, y que permiten que en ellos se distribuya con preferencia uno de los componentes de una de las fases. Estas membranas pueden ser de tres tipos:

- **Membranas compactas:** Son aquellas que constan de una capa de líquido más o menos gruesa de un líquido que separa dos fases y que es inmiscible con ellas.
  - **Membranas soportadas:** Son aquellas que consisten en una capa de líquido, bien soportada por ambos lados por dos membranas delgadas, o bien, impregnada dentro de una estructura porosa.
  - **Membranas en emulsión:** Son aquellas que se presentan en forma de una emulsión o en forma de capas más o menos gruesas mantenidas por diferencias de densidades.
- **Estructura macroscópica:** A este nivel se pueden distinguir aspectos de la membrana relacionados con su apariencia externa; teniéndose en cuenta factores como el espesor

## 1 - INTRODUCCIÓN

y la estructura porosa, los cuales influyen en la velocidad de transporte y en la selectividad. Según sea su apariencia, las membranas se pueden clasificar en:

- ✚ **Laminares:** Son presentan en forma de láminas planas que pueden manipularse en función de su propia flexibilidad para formar otro tipo de módulos. Estas membranas se muestran en la **figura 1.2.4.a.**
- ✚ **Tubulares:** Son tubos de un diámetro entre 5 y 25 *mm* con una longitud típica comprendida entre 600 y 6.000 *mm* que pueden ser de un solo canal o multicanales, se utilizan mucho a nivel industrial por su facilidad de limpieza. Estas membranas se muestran en la **figura 1.2.4.b.**
- ✚ **Fibras huecas:** Son microtubos de diámetros entre 0,2 y 1,25 *mm* que se suelen suministrar en paquetes constituidos por un gran número de ellos. Su principal ventaja es que su relación entre el área de membrana efectiva y el volumen del módulo es muy alta. Estas membranas se muestran en la **figura 1.2.4.c.**



**Figura 1.2.4:** Distintas estructuras macroscópicas de las membranas:  
a) Membranas planas, b) Membranas tubulares, c) Membranas de fibras huecas.

- **Según su mecanismo de transporte:** El transporte a través de una membrana va estar condicionado tanto por la naturaleza y la estructura de la membrana, como por las propiedades físicas y químicas de las sustancias que la atraviesan. Desde este punto de vista, se puede analizar el transporte a través de tres mecanismos distintos de transporte:
  - **Transporte convectivo:** Este mecanismo se basa en el movimiento de fluidos por el interior de la membrana debido a la presión aplicada entre ambas caras de la misma. Está controlado por las propiedades dinámicas del fluido a través de los poros.
  - **Transporte por difusión:** Este mecanismo se basa en el trasiego de moléculas debido a un gradiente de concentraciones, está controlado por la solubilidad y la difusividad de las moléculas presentes en la disolución a través del material sólido de la membrana y por la difusión del propio fluido (en caso de que se trate de una sustancia

## 1 - INTRODUCCIÓN

pura) o de cada uno de sus componentes (en caso de que se trate de una mezcla de sustancias) en el seno del fluido.

- **Transporte por intercambio iónico:** Dependiendo de cómo está cargada eléctricamente la membrana positiva o negativamente este intercambio puede ser catiónico o aniónico respectivamente.

### 1.3 - PROCESOS DE MEMBRANA.

Como ya se ha comentado anteriormente, las membranas intervienen en procesos que conllevan una separación de sustancias, separación que en la mayoría de las aplicaciones constituye el objetivo del proceso. Dicha separación por parte de la membrana debe ser impulsada o favorecida por la acción de algún fenómeno físico, como por ejemplo por la aplicación de algún gradiente o de algún campo; a este fenómeno impulsor, al que las distintas especies contenidas en la alimentación responderán de forma distinta (ocasionando de este modo la separación de especies), se le denomina fuerza generalizada.

Aquí se van a describir los procesos más importantes [2] atendiendo a su mecanismo impulsor o fuerza generalizada.

#### a) **Procesos de separación por un gradiente de presión.**

Esta sección se centrará en los procesos en los que la fuerza generalizada será un gradiente de presión. Estos procesos son básicamente idénticos, debido a que el proceso de separación es similar, pero con ligeras diferencias en el mecanismo de transporte, en las presiones empleadas y en el tamaño de poro y en el tipo de las membranas que se utilizan.

A continuación se citarán aquellos procesos de separación por gradiente de presión más importantes, que son los siguientes:

- ❖ **Microfiltración:** En este proceso el mecanismo de transporte es el flujo convectivo. Las membranas utilizadas son membranas simétricas con tamaños de poro de 0,1 a 10  $\mu m$ , y las diferencias de presión utilizadas son de 0,1 a 2 bar. Para este proceso el mecanismo de transporte es el flujo convectivo.
- ❖ **Ultrafiltración:** En este proceso se pretende separar moléculas o partículas pequeñas, de un tamaño menor que 0,3  $\mu m$  de diámetro, empleándose para ellos presiones entre 2 y 10 bar. En este proceso los poros de la membrana estarán comprendidos entre 0,1 y 0,01  $\mu m$ . Para este proceso el mecanismo de transporte es el flujo convectivo, al igual que en el proceso anterior, y el tipo de membrana que se usa en este caso son las membranas asimétricas.
- ❖ **Nanofiltración:** En los últimos años se ha generalizado el uso del término nanofiltración para la filtración de sustancias o moléculas a través de poros con tamaños en el entorno del nanómetro (entre 1 y 10 Å), utilizando presiones entre 10 y 60 bar. En estos tres procesos la separación viene dada por un efecto de tamiz, pasando aquellas moléculas inferiores al tamaño de poro y siendo retenidas las de tamaño superior.
- ❖ **Ósmosis inversa:** En este proceso las moléculas a separar son aún más pequeñas y es necesario aplicar presiones que estarán comprendidas entre los 20 y 100 bar. A diferencia de los tres procesos anteriores, en este proceso el mecanismo de transporte es la difusión del soluto en el interior de la matriz de la membrana, por lo que se utilizarán membranas densas para llevar a cabo estos procesos.

## 1 - INTRODUCCIÓN

### b) Procesos de separación por un gradiente de potencial químico o electroquímico.

Estos fenómenos aparecen a través de una membrana que separa dos disoluciones de igual o diferente concentración, de modo que el mecanismo de transporte es la difusión a través de la membrana. Además, las sustancias que se difunden pueden ser electrolíticas, no electrolíticas o mezcla de ambas.

Dependiendo de cómo sean las concentraciones de las disoluciones se pueden distinguir distintos fenómenos:

- ❖ Si las dos disoluciones tienen igual concentración hay dos tipos de procesos que son:
  - **Autodifusión:** Este proceso tiene lugar si en una de las dos disoluciones está presente un isótopo radiactivo.
  - **Interdifusión:** Este proceso tiene lugar cuando las dos disoluciones tienen distinta cantidad de iones de un signo y la misma de iones de signo contrario.
- ❖ Si por el contrario, la concentración de las disoluciones es distinta, la difusión de las especies es en sentido contrario al gradiente de concentración.
  - Un caso de especial interés dentro de este grupo es la **ósmosis**, que tiene lugar entre especies electrolíticas; aquí la transferencia del electrolito va desde la solución más concentrada a la más diluida y la del disolvente en sentido opuesto.

### c) Procesos de separación por un campo eléctrico aplicado.

Cuando se aplica un campo eléctrico a un sistema separado por una membrana puede haber una corriente a través de ésta debido al movimiento de los iones, el cual se verá favorecido si la membrana es conductora. Nunca se va a encontrar una membrana que impida totalmente el paso de corriente, incluso para el caso de membranas no selectivas.

Dentro de este apartado cabe destacar los siguientes procesos:

- ❖ **Electrodialisis:** Recibe este nombre el movimiento de iones a través de una membrana cargada, movimiento que es favorecido para los iones de signo opuesto al de las cargas presentes en la matriz sólida de la membrana (contraiones) y restringido para los que presenten la misma carga (coiones).
- ❖ **Electroósmosis:** Este proceso tiene lugar cuando, además de la transferencia de iones, hay un transporte de disolvente.

### d) Procesos de separación por un gradiente de temperatura.

Hasta ahora todos los fenómenos descritos tienen lugar en sistemas isoterms, pero también existen procesos de separación que se producen cuando las dos especies separadas tienen temperaturas distintas, es decir utilizan como fuerza generalizada un gradiente de temperatura.

El hecho de mantener un gradiente de temperatura a través de la membrana va a dar lugar a dos fenómenos, que son:

- ❖ Un flujo de disolvente, fenómeno conocido como **termoósmosis**.

## 1 - INTRODUCCIÓN

- ❖ Un flujo de electrolito el cual hace que aparezca una fuerza electromotriz denominada **potencial de difusión térmico**.

### 1.4 - MÉTODOS DE FABRICACIÓN.

En la actualidad existen numerosos métodos para fabricar membranas, cada uno de ellos basados en unos principios distintos. Ahora bien estos procedimientos de obtención de membranas se clasifican en cinco grandes grupos [2], atendiendo a la naturaleza del proceso físico-químico principal que interviene en cada caso; a su vez, alguno de estos se lleva a cabo según distintas variantes. En la **tabla 1.4.1** se resumen los procedimientos generales más importantes así como alguna de sus variantes:

Inversión de fases	Precipitación por inmersión Evaporación controlada Precipitación térmica
Deposición y recubrimiento	Recubrimiento por inmersión Polimerización a través de un plasma Polimerización interfacial Deposición dinámica
Revelado de trazas nucleares	
Sinterización	
Deformación mecánica	

**Tabla 1.4.1:** Esquema de los procesos de fabricación de membranas.

A continuación se exponen los principales [3] procedimientos generales de obtención de membranas cuyas características son las siguientes:

- **Inversión de fases:** Este procedimiento es usado para la fabricación de membranas poliméricas. En este proceso entran en juego tres componentes que son: el polímero, el disolvente y un coagulante. El proceso consta generalmente de tres pasos consecutivos:
  - En primer lugar se parte del material polimérico básico, que puede ser natural o sintético. Este polímero, en forma granular o en forma de polvo, se mezcla con un coagulante y con un disolvente apropiado hasta formar una disolución homogénea y viscosa, llamada pasta de moldeo, cuya concentración en peso de polímero varía entre el 10 y el 30 %.
  - Después esta mezcla se somete a un proceso de moldeo en el que, o bien se puede extender formando una película cuyo espesor puede variar entre los 100 y los 500  $\mu\text{m}$ , o bien se puede moldear para darle la forma adecuada ya sea tubular; o a un proceso de extrusión o hilado para darle forma de fibras huecas.
  - Por último se somete la membrana a un proceso de temple y endurecimiento para hacerla manejable y dotarla de muchas de las características finales deseadas. A lo largo de esta etapa se induce una evaporación parcial del disolvente de modo que la pasta de moldeo se va separando en dos fases líquidas entremezcladas; cuando se complete esta evaporación cada una de estas fases dará lugar a dos zonas bien diferenciadas de la futura membrana.

## 1 - INTRODUCCIÓN

Para este procedimiento de inversión de fases se distinguen tres variantes dependiendo del control sobre los procesos de evaporación y coagulación, cada una ellas se describe a continuación:

- Por una parte, la **precipitación por inmersión** consiste en moldear a baja temperatura una disolución polimérica de concentración moderada. A continuación se realiza una evaporación parcial del disolvente seguida de una inmersión en otra disolución (generalmente agua) con el fin de completar la inversión de fase.
- Por otra parte, la **evaporación controlada** o proceso por vía seca, en el que se parte de una disolución diluida de polímero, y se permite la evaporación total del disolvente en atmósfera controlada.
- Por último, en la **precipitación térmica** se extruye a través de un canal, una disolución polimérica más concentrada que en los casos anteriores; a la salida y por efecto de la temperatura, el disolvente experimenta una evaporación súbita.

En cualquiera de los procesos de inversión de fases, las membranas que se obtienen mediante este procedimiento son mayoritaria, aunque no necesariamente, membranas asimétricas.

- **Deposición y recubrimiento:** En estos métodos se recurre a la fijación de una película delgada de material con propiedades selectivas sobre una base porosa que sirve de soporte, dando lugar a una membrana compuesta de tipo asimétrico. El soporte puede ser en unos casos, integrante de la propia membrana (soporte poroso) o un simple molde para su fabricación.

Ahora bien, existen además distintos métodos para obtener las mencionadas películas delgadas, algunos de los cuales se explican a continuación.

- **Recubrimiento por inmersión:** Esta manera de obtener capas delgadas consiste en introducir una placa de vidrio en una disolución diluida de polímero y después extraerla lentamente para eliminar el exceso de disolución. Al evaporarse el disolvente se forma sobre la placa una película polimérica delgada.
- **Polimerización a través de un plasma:** En este método se consigue la deposición de una capa polimérica activa a partir de un gas parcialmente ionizado (plasma), en el que se han inyectado moléculas de un monómero. Estas moléculas son activadas y fragmentadas por la acción de los radicales, iones y electrones del plasma; sucesivas fragmentaciones y recombinaciones van originando moléculas de mayor tamaño, hasta que finalmente se deposita el polímero sobre el sustrato poroso colocado en la cámara de reacción.
- **Polimerización interfacial:** Esta técnica de obtención de películas delgadas se basa en producir una reacción de polimerización por condensación en la interfase existente entre dos disoluciones inmiscibles, cada una de las cuales contiene sólo uno de los monómeros reactivos.
- **Deposición dinámica:** Esta técnica consiste en filtrar bajo presión y flujo tangencial una dispersión coloidal de un óxido o hidróxido, a través de una placa filtrante finamente porosa.
- **Revelado de trazas nucleares:** En este procedimiento se somete a un film polimérico denso a un haz de partículas nucleares ionizantes, cuyas trayectorias a través del polímero son las que se transforman en los poros tras un tratamiento químico posterior, denominado revelado. El resultado son poros casi cilíndricos que atraviesan perpendicularmente el material polimérico. Por su homogeneidad en la distribución de tamaños de poro y su carácter cuasi-cilíndrico, se suelen utilizar como modelo para el estudio de los mecanismos de transporte convectivo.

## 1 - INTRODUCCIÓN

- **Sinterización:** Consiste en aglutinar, por efecto de la temperatura y/o la presión, un material granular o en forma de polvo, con el fin de conseguir una lámina sólida más o menos porosa. La temperatura empleada debe ser inferior a la temperatura de fusión del material. Es éste uno de los métodos más empleados en la fabricación de membranas cerámicas.
- **Deformación mecánica:** Para este procedimiento lo que se hace es provocar una deformación mecánica a la película polimérica; así, si se le aplica una tensión adecuada, se pueden conseguir membranas con estructura de celdillas que son formadas al producirse roturas parciales en el seno del material. El estiramiento puede realizarse en frío o en caliente, según una o más direcciones y generalmente sobre polímeros parcialmente cristalinos.

### 1.5 - MATERIALES UTILIZADOS.

En la actualidad existe una gran variedad de materiales para fabricar membranas, lista que va creciendo con el paso del tiempo y con los avances científicos y tecnológicos; ahora bien, el material o los materiales de los que está fabricada la membrana varían en función de las posibles aplicaciones prácticas que ésta pueda tener.

Otro aspecto a tener en cuenta es que los materiales utilizados para la fabricación de membranas deben cumplir requisitos como:

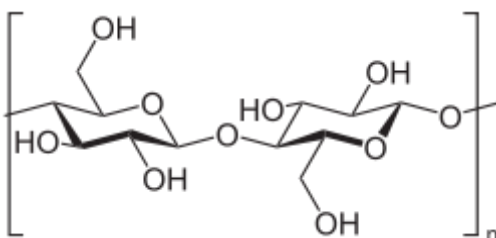
- Resistencia química.
- Estabilidad térmica.
- Estabilidad mecánica.
- Alta permeabilidad.

A continuación se citarán los principales materiales [1] utilizados para fabricar membranas, así como algunos ejemplos y características de los mismos. Normalmente estos materiales se clasifican en tres grandes grupos que son los siguientes:

- **Materiales orgánicos:** Este grupo de materiales comprende una gran variedad de polímeros y de elastómeros además de la celulosa y algunos de sus derivados.

Dentro de este grupo de materiales se pueden encontrar materiales tales como:

- ✚ **Celulosa y derivados:** La celulosa se caracteriza principalmente por ser un polímero natural cuya fórmula molecular es  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , el cual está formado por cadenas lineales de dichas moléculas, cuya estructura viene mostrada en la **figura 1.5.1**.



**Figura 1.5.1:** Estructura de las moléculas que conforman las cadenas de la celulosa.

Este material puede ser utilizado para la fabricación de membranas ya que posee una regularidad estructural muy alta y además los enlaces en puente de hidrógeno hacen que sea muy difícil de disolver, pero su rango de temperaturas de trabajo no es muy alto y tampoco es resistente a ciertos solventes. Dentro de los derivados de la celulosa que se pueden

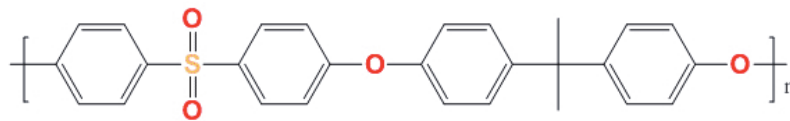


## 1 - INTRODUCCIÓN

encontrar destaca el nitrato de celulosa, el acetato de celulosa o el triacetato de celulosa. Además las membranas fabricadas con todos estos materiales derivados de la celulosa están disponibles en un amplio rango de tamaños de poro, y a su vez también están disponibles en diversos formatos, ya sea en forma de lámina o en forma de fibras huecas.

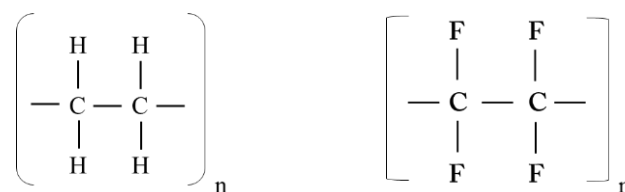
✚ **Poliamidas aromáticas (PA) o aramidas:** Estos materiales se caracterizan por ser polímeros altamente cristalinos que presentan una estabilidad térmica y una resistencia a solventes más altas que las poliamidas alifáticas. De esta manera las membranas de poliamida poseen una resistencia a la hidrólisis más alta que las membranas de celulosa y derivados. Además las membranas de este material pueden encontrarse en forma de película y también pueden encontrarse en forma de fibras huecas.

✚ **Polietersulfona (PES):** Este material posee la estructura que se muestra en la **figura 1.5.2**. Se trata de un polímero amorfo, transparente y de color ámbar que se caracteriza por su resistencia al calor; y cuyas propiedades principales son las siguientes: Se mantiene en buenas condiciones, es decir sin deteriorarse ni deformarse, después de un uso continuo y durante largo tiempo, posee unas propiedades térmicas mejores que las de los polímeros convencionales y una buena resistencia a las sustancias químicas además de tener un alto grado de rigidez y de resistencia a la fluencia. Pero también tiene el problema de que presenta una cierta capacidad de adsorción, lo que deteriora su capacidad de permeación. Debido a sus características y a sus propiedades, este material es de los más utilizados para fabricar membranas. Además las membranas de este material pueden encontrarse en una gran variedad de tamaños de poro que va desde los 10 Å hasta los 0,2 μm.



**Figura 1.5.2:** Estructura de las moléculas que forman la polietersulfona.

✚ **Politetrafluoroetileno (PTFE o Teflón):** Este material es un polímero similar al polietileno (PET) pero en el que todos los átomos de hidrógeno han sido sustituidos por átomos de flúor (Ver **figura 1.5.3**). De entre las ventajas más importantes de este material destacan una alta resistencia a la mayoría de sustancias químicas y un alto rango de temperaturas de trabajo; además otro aspecto que puede ser interesante es su alta hidrofobicidad, por lo que el agua en su forma líquida difícilmente pasará a través de una membrana de este material.



**Figura 1.5.3:** Estructura de las moléculas polietileno (Izquierda), estructura de las moléculas de teflón (Derecha).

✚ **Polycarbonato (PC):** Este material, cuya estructura se muestra en la **figura 1.5.4**, se prepara normalmente en forma de láminas densas de alto peso molecular, siendo usado comúnmente como sustrato para procesos de revelado de trazas nucleares. Mediante este proceso de fabricación se pueden obtener, como ya comentamos, membranas de este material con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y una forma de los poros extremadamente uniforme. Este material se caracteriza por tener un comportamiento hidrófilo (normalmente después de un tratamiento químico), por presentar una buena resistencia química a la mayoría de solventes orgánicos, por una buena resistencia térmica y un carácter no

## 1 - INTRODUCCIÓN

higroscópico. Por último este material se presenta con un rango de tamaños de poro entre 0,01 y 12  $\mu\text{m}$ .

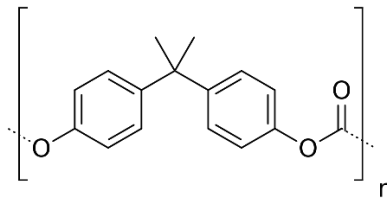


Figura 1.5.4: Estructura de las moléculas de policarbonato.

✚ **Polipropileno (PP):** Este material es un polímero termoplástico parcialmente cristalino cuya fórmula química es  $(C_3H_6)_n$  y cuya estructura molecular se muestra en la **figura 1.5.5**. El polipropileno se presenta habitualmente en forma de fibras huecas, y se caracteriza por ser un material muy flexible, muy duradero y prácticamente indestructible. Sus propiedades más significativas son: hidrófobo, relativamente inerte, compatible con solventes orgánicos y puede resistir temperaturas moderadamente altas. Las membranas de este material normalmente tienen un tamaño de poro entre 0,1 y 20  $\mu\text{m}$ .

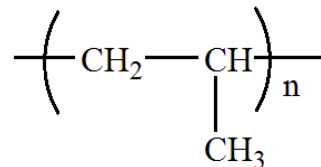


Figura 1.5.5: Estructura de las moléculas de polipropileno.

✚ **Poliacrilonitrilo (PAN):** Este material se trata de un polímero semicristalino, cuya fórmula química es  $(C_3H_3N)_n$ . Se fabrica a partir del monómero acrilonitrilo, cuya estructura molecular se muestra en la **figura 1.5.6**. Dicho material se caracteriza fundamentalmente por su resistencia a la hidrólisis y a la oxidación; y es utilizado fundamentalmente en la fabricación de membranas de ultrafiltración.

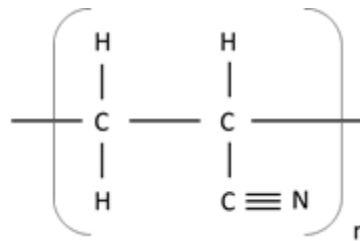


Figura 1.5.6: Estructura del poliacrilonitrilo.

- **Materiales inorgánicos:** Este grupo de materiales comprende tanto a los metales, las cerámicas o el vidrio. Estos materiales presentan algunas ventajas frente a los materiales orgánicos como una mayor resistencia térmica, lo que conlleva un rango mayor de temperaturas de trabajo y, particularmente en el caso de las membranas cerámicas, una mayor selectividad y permeabilidad a altas temperaturas y una mayor resistencia química ante sustancias corrosivas. Por el contrario su fabricación es más costosa y su fragilidad ocasiona reemplazos frecuentes.

### 1.6 - APLICACIONES PRÁCTICAS DE LAS MEMBRANAS.

Como ya se ha mencionado al principio del capítulo, las membranas tienen multitud de aplicaciones prácticas para los distintos sectores industriales, ya que en multitud de procesos de

## 1 - INTRODUCCIÓN

fabricación se requiere de la separación de sustancias; para lo cual el uso de las membranas es prácticamente imprescindible. Además se puede hacer una última clasificación de las membranas atendiendo a la aplicación que tengan, ya que según el proceso en el que intervengan se utilizarán unas u otras membranas.

A continuación se comentan los procesos más habituales en los que intervienen las membranas:

### **Separación de gases y vapores.**

En este proceso las membranas más utilizadas son las densas, en las cuales el transporte está regido por el mecanismo de difusión. La fuerza impulsora suele ser la diferencia de presión entre las dos caras de la membrana.

### **Diálisis.**

Para este proceso se usan membranas hidrofóbicas porosas que permiten el paso de iones y sustancias de bajo peso molecular, (menor que 1000 g/mol). La fuerza impulsora es la diferencia de concentración a ambos lados de la membrana, por lo que el transporte será puramente difusivo.

### **Electrodiálisis**

En este proceso, las membranas que se utilizan también son las de intercambio iónico, siendo ahora la diferencia de potencial eléctrico a ambos lados de la membrana la fuerza impulsora del proceso, por lo que aquí solamente permean solutos no iónicos. La selectividad viene determinada por la permeabilidad a los contraiones y la resistencia al paso de coiones por la membrana.

### **Microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa.**

En todos estos casos, como ya se comentó, la fuerza impulsora es la diferencia de presión, teniendo también en común que el proceso de selección viene determinado sólo por el tamaño de poro de la membrana. Ahora bien, hay que tener en cuenta que tamaños de poro diferentes implican rangos de presiones distintas para trabajar en cada uno de estos casos:

Para la microfiltración (MF): Presiones bajas, inferiores a 2 bar.

Para la ultrafiltración (UF): Presiones más altas, entre 2 y 10 bar.

Para la nanofiltración (NF): Presiones altas, entre 10 y 60 bar.

Para la ósmosis inversa (OI): Presiones altas, entre 20 y 100 bar.

Para los casos de la MF, UF y NF se usan membranas porosas, mientras que en el caso de la OI se utilizan membranas densas.

Por último hay que destacar que cada uno de los procesos bajo gradiente de presión se ha citado en orden creciente de peso molecular de las sustancias a separar y tamaño de poro. Por otro lado y a excepción del primer proceso que se refiere a fases gaseosas, el resto de procesos se refiere a fases líquidas.

A continuación se nombran algunas de las aplicaciones más importantes a nivel industrial dentro de diversos campos de la industria. Enumerar todos los procesos en los que se pueden utilizar membranas en aplicaciones industriales sería demasiado prolijo, ya que cada día se proponen nuevas aplicaciones novedosas de las mismas. Sin embargo podemos citar algunos ejemplos entre las aplicaciones más establecidas, como son:

**Producción de agua potable y agua industrial:** En este campo se pueden encontrar aplicaciones tales como:

- Producción de agua ultrapura.
- Producción de agua estéril y libre de pirógenos.
- Eliminación de partículas o de virus o bacterias presentes en el agua.

## 1 - INTRODUCCIÓN

- Desalinización y desionización de aguas.

**Tratamiento de las aguas residuales de la industria y los municipios:** Dentro de este campo se pueden encontrar aplicaciones tales como:

- Separación de aceite y agua.
- Recuperación de proteínas de los efluentes de la industria alimentaria.
- Recuperación de iones metálicos procedentes del chapado del metal.
- Tratamiento de efluentes procedentes de distintas industrias como la industria papelera, cárnica, láctea o textil entre otras.
- Desalinización de los efluentes industriales.
- Tratamiento de los efluentes municipales.

**Separación de componentes en la industria alimentaria, química y farmacéutica:** Dentro de este campo se pueden encontrar multitud de aplicaciones prácticas tales como:

- Filtración estéril, clarificación y desproteización del vino o el vinagre entre otros.
- Eliminación del agua en productos alimenticios líquidos.
- Producción de café instantáneo, té o sopas.
- Desalinización de dextranos y disoluciones de azúcar.
- Concentración de componentes de bajo peso molecular.
- Desmineralización y filtración de partículas o bacterias de disoluciones farmacéuticas.

## REFERENCIAS

- [1] R. Peinador, Characterization of ultra and nanofiltration commercial filters by liquid-liquid displacement porosimetry, Tesis Doctoral, Univ. de Valladolid, España (2013).
- [2] L. Palacio, Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas, Tesis Doctoral, Univ. de Valladolid, España (1999).
- [3] Hernández, A., Tejerina, F., Arribas, J.I., Martínez, L., Martínez, F., “Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa”, Univ. de Murcia, Murcia, España (1990).
- [4] Loreto León Pérez, “Aplicación de las tecnologías de membrana líquida a procesos de interés industrial y medioambiental”, Univ. Católica de Murcia, Murcia, España (2017).

## 2- CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS.

Este capítulo se dedica a todo lo relacionado con la caracterización de las membranas así como los diversos métodos de caracterización existentes y la descripción de los modelos teóricos utilizados para la realización este trabajo.

### 2.1- INTRODUCCIÓN.

En esta sección, primeramente se introducirá el concepto de caracterización de membranas, después se describirán en detalle todas aquellas características de las membranas que pueden conocerse y analizarse mediante dicha caracterización, y por último se describirán las técnicas más importantes para determinar dichas características.

Se entiende por caracterización de una membrana el conocimiento de la constitución, la estructura y el comportamiento funcional de la misma. Mediante la caracterización se puede relacionar la información estructural y morfológica proveniente de la membrana con las posibles aplicaciones prácticas que ésta pueda tener.

Para ello, una caracterización completa de nuestra membrana [1] deberá incluir tanto aspectos estructurales como aspectos funcionales de la misma.

Comenzado por el primer aspecto, la caracterización estructural de una membrana es, en esencia, la determinación de los siguientes parámetros experimentales:

**Tamaño de poro:** El tamaño de poro de una membrana da información acerca del tamaño promedio de los poros presentes en ella; además está también relacionado con el tamaño de partícula que la membrana es capaz de retener.

El tamaño de poro puede variar desde 1.000  $\mu\text{m}$  hasta 0,0001  $\mu\text{m}$ , rango que abarca los cuatro tipos principales de membrana: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI).

**Distribución de tamaños de poro:** Proporciona información cuantitativa sobre el rango completo de tamaños de poro presentes en la membrana; obviamente esto incluye información sobre el tamaño máximo, el tamaño promedio y el tamaño mínimo de los poros presentes en la membrana.

**Porosidad ( $\theta$ ):** La porosidad mide el porcentaje de membrana ocupada por poros, por lo que se obtendrá como la relación entre el volumen de muestra vacío y el volumen total geométrico.

La porosidad se calculará entonces como:

$$\theta = \frac{V_p}{V_t} \quad (1)$$

Si además el volumen sólido de la muestra es igual al volumen total geométrico menos el volumen de muestra vacío, es decir,  $V_m = V_t - V_p$  entonces la porosidad vendrá dada por:

$$\theta = 1 - \frac{V_m}{V_t} \quad (2)$$

La porosidad de una membrana también puede obtenerse en términos de superficie ocupada por los poros, suponiendo que los poros de la muestra son cilíndricos, ya que  $V = A \Delta x$  donde

## 2 - TEORÍA

$\Delta x$  es el espesor de la membrana o de su capa activa; en este caso dicho espesor habría de conocerse mediante alguna técnica experimental complementaria, como por ejemplo la microscopía electrónica.

En este caso la porosidad puede vendría dada por:

$$\theta = \frac{A_p}{A_t} = 1 - \frac{A_m}{A_t} \quad (3)$$

Siendo  $A_t$  el área total geométrica,  $A_p$  el área de muestra vacía y  $A_m$  el área de material sólido.

**Densidad de poros:** Se puede definir como el número de poros presentes en la membrana por unidad de área de la misma.

**Rugosidad de la superficie:** Se define como la desviación que presenta la topografía de la superficie de la membrana con respecto a una superficie ideal.

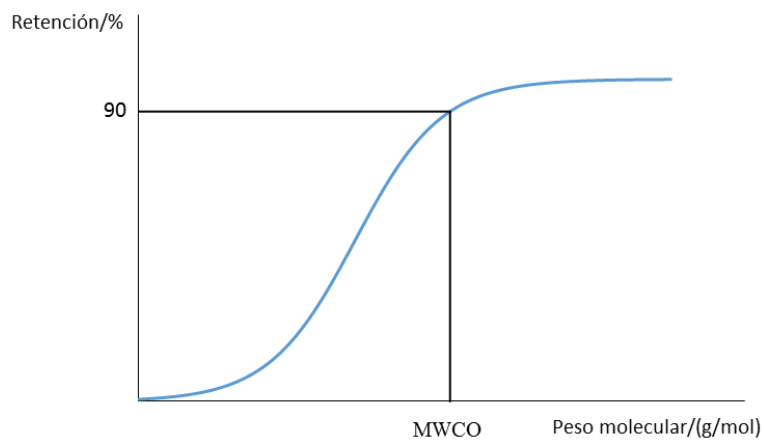
**Tortuosidad ( $\psi$ ):** Representa la longitud promedio de los poros comparada con el espesor de la membrana (Ver **Figura 2.1.1**). Para poros cilíndricos que atraviesan la membrana de manera perpendicular a su superficie, la tortuosidad vale la unidad.



**Figura 2.1.1:** Tortuosidad para distintas configuraciones de poro dentro de una membrana.

Por otra parte, la caracterización funcional de una membrana hace referencia a aquellos parámetros que dan cuenta de la capacidad de permeación de la misma; de los cuales, los más comunes son los que se exponen a continuación:

**Peso molecular cut-off (MWCO):** Este parámetro se define como el peso molecular de aquella sustancia cuya retención por parte de la membrana sea de un 90%, (ver **Figura 2.1.2**). Los métodos de cálculo de este parámetro están basados en analizar la retención de distintos solutos por parte de la membrana.



**Figura 2.1.2:** Retención de soluto en función de su peso molecular.

## 2 - TEORÍA

El MWCO es un indicador de la habilidad que tiene una membrana para retener sustancias, pero depende fuertemente de las características propias de las sustancias de su interacción con la membrana y de las condiciones experimentales utilizadas en su determinación.

Existen varias maneras de correlacionar de forma indirecta el tamaño de los poros de una membrana con el peso molecular de las moléculas que pueden pasar a través de ellos [3]; las cuales pueden encontrarse en la literatura.

Ahora bien, estas correlaciones surgen a partir de relaciones empíricas entre el tamaño de una molécula y su peso molecular; relaciones que tendrán un cierto rango de validez limitado.

Algunas de estas relaciones son las que se citan a continuación:

- Algunos autores propusieron una relación entre el peso molecular de una proteína y su radio de Stokes-Einstein, derivada para una amplia gama de proteínas y dada por una potencia 1/3:

$$r = 0,88 P_M^{1/3} \quad (4)$$

- Otros autores usaron la siguiente ecuación para correlacionar del radio hidrodinámico con el peso molecular de dextranos:

$$r = 0,488 P_M^{0,437} \quad (5)$$

- Mientras que otros autores proponen otra correlación empírica entre el radio promedio de una membrana y su peso molecular de corte, también para dextranos, dada por:

$$r = 0,33 P_M^{0,46} \quad (6)$$

En todas estas relaciones el peso molecular está escrito en Dalton (g/mol) y el radio se escribe en Angstrom (Å).

A lo largo de este trabajo se expondrá otra forma de correlacionar pesos moleculares y tamaños de molécula válida para dextranos y con la cual seremos capaces de estimar el cut-off de nuestras muestras a partir de las distribuciones de tamaños de poros obtenidas por caracterización estructural.

**Permeabilidad hidráulica:** Cuando se hace pasar un cierto fluido (ya sea líquido o gas) a través de una membrana hay un cierto caudal (Que se denota por  $Q$  y que se define como el volumen de fluido que circula por unidad de tiempo) que lleva asociado un flujo (Denotado por  $J$  y definido como el caudal por unidad de superficie perpendicular a la dirección de circulación del fluido) de dicho fluido a través de los poros de la membrana.

Experimentalmente se observa que este flujo  $J$  a través de una membrana de espesor  $\Delta x$  puede relacionarse con la presión aplicada  $P$ , a esta relación se la llama permeabilidad, y se denota por  $L$ , de manera que:

$$L = \frac{J}{P} \quad (7)$$

Si se considera un flujo laminar para el transporte a través de los poros de la membrana, el flujo de líquido seguirá el modelo de Hagen-Poiseuille (del cual se hablará detalladamente en



## 2 - TEORÍA

el apartado siguiente), y la permeabilidad se puede relacionar con el tamaño de los poros de la membrana a través de la siguiente ecuación:

$$L = \frac{\pi \sum_j N_j r_j^4}{8\eta\psi\Delta x} \quad (8)$$

Siendo  $N_j$  la densidad de poros con radio  $r_j$ ,  $\eta$  la viscosidad del líquido que atraviesa los poros de la membrana,  $\psi$  la tortuosidad de los poros y  $\Delta x$  el espesor de la membrana.

Nótese que la permeabilidad depende de los radios de poro elevados a la cuarta potencia, con lo cual un pequeño aumento de los mismos hará que la permeabilidad aumente considerablemente.

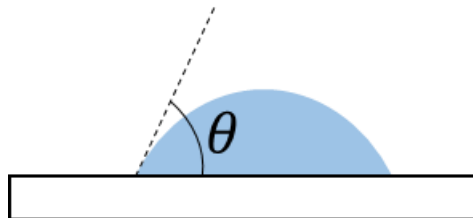
La permeabilidad se puede relacionar con la porosidad de la membrana; si se tiene en cuenta la definición de permeabilidad y el modelo de Hagen-Poiseuille se llega a que:

$$L = \frac{\theta \langle r \rangle^2}{8\eta\psi\Delta x} \quad (9)$$

Donde ahora  $\langle r \rangle$  es el radio promedio de los poros presentes en la membrana.

**Carácter hidrófilo o hidrófobo:** Una membrana se dice que es hidrófila si ésta tiene tendencia a permitir que el agua entre a través de sus poros. Si por el contrario la membrana presenta resistencia al paso del agua a través de sus poros se dice que es hidrófoba.

El carácter hidrófilo o hidrófobo de una membrana se determina a través del ángulo de contacto entre una gota de agua pura y la superficie de ésta, tal como se muestra en la **Figura 2.1.3**:

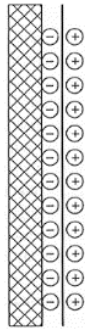


**Figura 2.1.3:** Ángulo de contacto  $\theta$  entre una gota de líquido y una superficie sólida.

Si la superficie es hidrófila, la gota de líquido será fuertemente atraída por dicha superficie y se dispersará fácilmente sobre ella, de manera que el ángulo de contacto estará comprendido entre 0 y 90°. En caso contrario, es decir, si la superficie es hidrófoba la gota de líquido descansará sobre dicha superficie, de manera que el ángulo de contacto será mayor que 90°.

**Potencial zeta:** La capacidad de filtrado de una membrana puede verse afectada por las interacciones entre el material del que ésta se compone y la disolución que se hace pasar a su través. Una de estas interacciones es la electrostática, por tanto se deben conocer las propiedades eléctricas de la membrana ya que éstas pueden afectar al transporte de sustancias a través de ella. En ese sentido, una de las magnitudes que caracterizan el comportamiento eléctrico de una membrana es el potencial zeta; que se origina cuando se hace pasar una disolución de electrolitos a través de la misma y éstos interaccionan con su superficie, provocando que se acumulen cargas eléctricas en las proximidades de la superficie de la membrana. A su vez estas cargas depositadas pueden interaccionar con las cargas libres presentes en la disolución, por lo que se formará una capa de cargas llamada doble capa eléctrica (ver **figura 2.1.4**), formada por cargas positivas y negativas dentro de la cual se

originará una diferencia de potencial. El comportamiento de las cargas presentes en la doble capa hace que exista un plano en el cual la movilidad de las cargas puede considerarse prácticamente nula, ese plano se denomina plano de deslizamiento y el valor que toma el potencial en ese plano se denomina potencial zeta.



**Figura 2.1.4:** Doble capa eléctrica.

Existen diversas técnicas experimentales para determinar tanto los parámetros estructurales como los parámetros funcionales de una membrana. Dependiendo del parámetro o del grupo de parámetros que se desea determinar experimentalmente se utilizarán unos métodos de caracterización u otros.

A continuación se describirán los métodos de caracterización [1] más importantes:

**Métodos microscópicos:** Están basados en la observación y el análisis de una superficie porosa, la observación de dicha superficie puede realizarse mediante las siguientes técnicas:

**Microscopía electrónica:** La muestra que se analiza debe ser conductora, por tanto ésta puede requerir de un tratamiento previo para que lo sea. La técnica consiste en enviar un haz de electrones, debidamente focalizado, sobre la muestra y estudiarla en base a los distintos fenómenos derivados de la interacción entre la radiación y la materia. Existen diversas técnicas de microscopía electrónica las cuales pueden ser, entre otras, microscopía electrónica de transmisión (**TEM**), microscopía electrónica de barrido (**SEM**) o microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (**FESEM**).

**Microscopía de fuerza atómica (AFM):** La muestra que se analiza no tiene por qué ser conductora, por tanto tiene la ventaja de que no se requiere de un tratamiento previo de la muestra. Esta técnica consiste en pasar una punta muy fina llamada *tip*, unida a un brazo (*cantiléver*), sobre una superficie o muy cerca de ella y detectar tanto la flexión del cantiléver como los cambios en ésta al pasar por las distintas zonas de dicha superficie. Dentro de esta técnica existen tres modos de operación dependiendo de si el *tip* entra en contacto o no con la muestra durante el análisis; dichos modos son: modo contacto (El *tip* toca la muestra todo el tiempo), modo no contacto (El *tip* nunca toca la muestra) y modo intermitente (El *tip* toca la muestra cada cierto tiempo).

Una vez obtenidas las imágenes de la superficie porosa, éstas se analizan mediante un software informático para obtener los resultados experimentales.

Con estos métodos experimentales se puede conocer la distribución de tamaños de poro, así como la forma y tortuosidad de los mismos, la porosidad de una membrana y la rugosidad de su superficie.

**Métodos de penetración de fluidos:** Se basan en el método del punto de burbuja que consiste en la medida de la presión necesaria para expulsar el líquido de los poros de una membrana

utilizando para ello otro fluido, ya sea un gas u otro líquido no miscible. Si el fluido que se usa para vaciar los poros es un gas, la primera burbuja de gas aparecerá en el otro lado de la membrana cuando se haya vaciado el poro más grande de la misma. Es lo que se denomina punto de burbuja. Este método puede llevarse a cabo mediante diversas técnicas, las cuales son:

**Porosimetría gas-líquido (GLDP):** Se utiliza un gas (generalmente aire) para expulsar el líquido que impregna los poros de la membrana. El problema de esta técnica es que para analizar poros por debajo de las decenas de nanómetros se deben utilizar presiones muy altas que pueden deformar la membrana.

**Porosimetría líquido-líquido (LLDP):** En lugar de un gas se utiliza un líquido inmisible para expulsar el líquido que impregna los poros de la membrana. La ventaja de esta técnica es que se utilizan presiones menores que para el caso gas-líquido.

Un caso particular de esta técnica es el siguiente:

**Porosimetría de mercurio (HGP):** Similar a las anteriores sólo que el líquido que se utiliza es mercurio. Dado que el mercurio es un líquido no-mojante, que no penetra en la membrana de forma espontánea, lo que se mide es la presión necesaria para hacer entrar el mercurio en poros cada vez más pequeños. El problema de esta técnica es que puede destruir las muestras ya que el mercurio puede quedarse atrapado en los poros.

Mediante estos métodos experimentales se puede conocer la distribución de tamaños de poro y la porosidad de una membrana.

**Métodos de adsorción-desorción de gases:** Estos métodos están basados en el estudio de los fenómenos de adsorción-desorción de gases; los cuales son fenómenos superficiales que tienen lugar en la interfase gas-sólido donde las moléculas del gas o bien se fijan a la superficie del sólido (adsorción) debido a varias fuerzas de atracción que pueden ser de naturaleza física (fuerzas de Van der Waals) o química (fuerzas de enlace) o bien se separan de dicha superficie del sólido (desorción). Estos fenómenos vienen determinados por la ecuación de Kelvin y por el conocimiento de las isothermas de adsorción, que muestran el volumen de gas adsorbido por el sólido en función de la presión de equilibrio a temperatura constante. Según sea la forma de estas isothermas de adsorción, la cual depende de la naturaleza interna del gas que es adsorbido, así será la forma y la distribución de los poros en la membrana.

Una de las técnicas basadas en este principio es la **porometría de adsorción-desorción de gases**, en la cual se determinan las isothermas de adsorción de distintas maneras, las cuales pueden ser:

- Midiendo el volumen y la presión del gas en el equilibrio (Ya sea de forma estática o de forma continua).
- Determinando la variación de la masa de sólido con una microbalanza.
- Midiendo con técnicas basadas en los métodos de cromatografía.

Un fenómeno particular relacionado con los fenómenos de adsorción-desorción es el de condensación capilar, en el cual se basa la técnica que se describe a continuación:

**Permoporometría (PMP):** Esta técnica se basa en los principios de condensación capilar de un vapor dentro de los poros de una membrana y de permeabilidad de otro gas no condensable a través de ellos. Consiste en controlar la presión relativa del gas condensable y medir el flujo del gas no condensable.

## 2 - TEORÍA

A partir de estos métodos se puede determinar la distribución de tamaños de poro y la porosidad de una membrana.

**Métodos de solidificación capilar:** Están basados en el hecho de que cuando se introduce un líquido dentro de un capilar, la curvatura de la interfase del líquido cambia; además en esa interfase sólido-líquido, dicha curvatura está relacionada con la temperatura de cambio de fase.

Una de las técnicas basadas en este principio es la que se expone a continuación:

**Termoporometría (THP):** Esta técnica se basa en el hecho de que el punto de solidificación del vapor condensado depende de la curvatura de la interfase, entonces utilizando técnicas calorimétricas (como el DSC) se puede monitorizar la transición de fase y se puede calcular la distribución de tamaños de poro.

Mediante estos métodos se puede estudiar la forma de los poros y la distribución de tamaños de poro para cualquier membrana.

**Métodos basados en el desarrollo funcional:** Estos métodos están basados en el hecho de que en cualquier proceso de filtración viene acompañado de una retención de sustancias de distinto peso molecular, o sea distintos radio hidrodinámico. Entonces se puede caracterizar el comportamiento una membrana relacionándolo con la retención de sustancias cuyas características sean conocidas.

Por una parte, la ventaja que presentan estos métodos es que se obtiene información a partir de un proceso real de separación; por otra parte estos métodos tienen los inconvenientes de que están muy influenciados por las condiciones experimentales (Tipo de sustancia empleada, interacción de la sustancia con la membrana, etc.)

Una de las técnicas basadas en estos principios es el **test de retención de solutos**, en el cual a partir de un modelo sencillo se estudia la película que se forma en la capa activa de la membrana, debido al fenómeno de retención de solutos que ha tenido lugar en ella.

**Métodos espectroscópicos:** Existen además otras técnicas para caracterizar una membrana, como pueden ser la resonancia magnética nuclear, la resonancia de spin electrónico, la espectroscopía infrarroja y la espectroscopía Raman.

Ahora bien, hay que tener en cuenta que existen otros métodos de caracterización distintos a los mencionados, los cuales pueden proporcionar información importante y contribuyen a completar la caracterización de las membranas.

Algunas de estas técnicas [2] son las siguientes:

**Métodos de caracterización eléctrica:** Estos métodos se basan en el estudio de la interacción electrostática que puede tener lugar entre la membrana y la disolución que pasa a través de ella. El estudio de esta interacción puede llevarse a cabo desde distintos puntos de vista y mediante distintas técnicas, las cuales son:

**Microscopía de fuerza eléctrica (EFM):** Esta técnica permite estudiar la distribución de cargas eléctricas sobre la superficie de la membrana. Con esta técnica se obtienen imágenes de la superficie de la membrana bien mediante detección de amplitudes, o bien mediante detección de fase, o bien mediante modulación de la frecuencia.

**Métodos electrocinéticos:** Se basan en el hecho de que cuando una membrana está inmersa en una disolución con cargas eléctricas, se produce una separación de carga en la que conlleva la aparición de una doble capa eléctrica; así llamada porque una de las fases

adquiere una carga negativa y la otra, positiva. Esta capa se forma debido a que cuando dos fases se ponen en contacto, aparece entre ellas una diferencia de potencial debida a una acumulación de cargas eléctricas en las proximidades de la interfase, lo que originará un potencial de membrana.

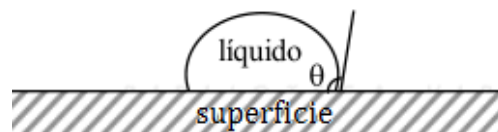
Mediante estos métodos se pueden determinar tanto la carga neta superficial que se origina en la superficie de la membrana así como el potencial zeta, el cual ya se habló anteriormente.

**Métodos de medida de ángulos de contacto:** Estos métodos se basan en el estudio del ángulo de contacto entre una membrana y un líquido, de forma que la interfase sólido-líquido viene caracterizada por dicho ángulo de contacto.

Hay un gran número de técnicas de medida de ángulos de contacto, a continuación se va a hacer un recorrido por los métodos más importantes de medida de ángulos de contacto, y los más utilizados hasta ahora.

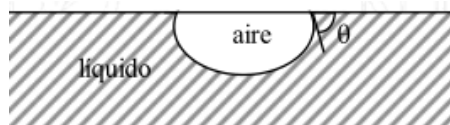
**Métodos directos:** El ángulo de contacto se puede observar con una simple visualización e incluso fotografiar.

**Método de la gota depositada:** Consiste simplemente en la medida directa del ángulo de contacto de una gota de líquido sobre una superficie plana; donde el ángulo se determina a partir de la tangente al perfil de la gota tal como se muestra en la **figura 2.1.4**; este ángulo se puede medir directamente al mismo tiempo que se está visualizando la gota o posteriormente tras fotografiarla.



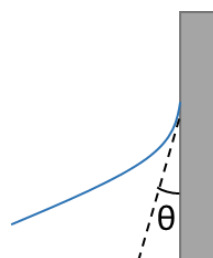
**Figura 2.1.4:** Ángulo de contacto para una gota de líquido sobre una superficie plana.

**Método de la burbuja cautiva:** Consiste en que una pequeña burbuja de aire se coloca en contacto con una superficie (sobre ella o bien por debajo de ella) que está dentro de un recipiente con líquido, e igual que en el método anterior lo que se mide es el perfil de dicha burbuja, como se muestra en la **figura 2.1.5**.



**Figura 2.1.5:** Ángulo de contacto para una burbuja en un líquido.

**Método de la barra vertical:** Consiste en medir el ángulo de contacto directamente sobre el perfil que forma una barra cilíndrica parcialmente inmersa en un líquido, tal como se muestra en la **figura 2.1.6**.



**Figura 2.1.6:** Ángulo de contacto para una barra cilíndrica parcialmente sumergida en un líquido.

**Métodos indirectos:** Aparte de los métodos directos hay también otros indirectos en los que el ángulo de contacto se mide indirectamente a partir de la medida directa de otras magnitudes.

**Métodos tensiométricos:** Para estos métodos el ángulo de contacto se determina a partir de la fuerza ejercida sobre una placa fina y húmeda en contacto con un líquido.

**Métodos de capilaridad:** En estos métodos lo que se mide es la altura, a la que asciende el líquido por el interior de un capilar.

Con estos métodos de medida del ángulo de contacto se puede estudiar la hidrofiliidad y/o la hidrofobicidad de cualquier membrana.

**Métodos de medida de porosidades:** Estos métodos se basan en la determinación de la porosidad de una membrana, magnitud que ya ha sido descrita anteriormente y cuya definición viene dada por las ecuaciones (1), (2) y (3). Ahora bien, aunque este parámetro se puede obtener indirectamente a partir de las medidas hechas con alguno de los métodos ya expuestos, existen técnicas de medida de porosidad de forma más focalizada.

En primer lugar se debe destacar que hay varios métodos independientes para la determinación de la porosidad los cuales se pueden clasificar en métodos directos y métodos indirectos.

Seguidamente se recogen los métodos más importantes, con sus características específicas.

**Métodos directos:** Estos métodos permiten obtener la porosidad directamente sin necesidad de hacer ninguna suposición o hipótesis. Algunos de ellos se expondrán a continuación:

**Método de las densidades aparentes:** Este método no es más que una estimación de la porosidad y en ningún caso se puede considerar como un método de medida exacto. Consiste en determinar tanto la densidad real,  $\rho_{real}$ , de una membrana (que no es más que la densidad total de material del que se compone la misma) a partir de su masa y de su volumen de material, como su densidad aparente,  $\rho_{ap}$ , a partir de su masa y de su volumen total geométrico para que, a partir de las definiciones de estas densidades, se pueda obtener la porosidad de dicha membrana, la cual se calculará de la siguiente manera:

$$\theta = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}} \quad (10)$$

**Método picnométrico:** Este método se basa en el principio de que si se sumerge la membrana en un líquido de densidad  $\rho$ , conocida, éste llenará el espacio vacío de los poros, de tal forma que el volumen ocupado por los poros o lo que es lo mismo el volumen de muestra vacío,  $V_p$ , es igual (en ausencia de deformaciones) al volumen de líquido contenido en el interior de la membrana. Este volumen se puede obtener por sucesivas pesadas de la muestra seca,  $m_1$ , de un picnómetro enrasado con el líquido (que generalmente será agua)  $m_2$  y del mismo picnómetro enrasado con el líquido y con la membrana en su interior,  $m_3$ , de tal forma que el volumen sólido de la membrana o volumen de líquido desalojado será  $V_m = (m_1 + m_2 - m_3)/\rho$  y por tanto la porosidad queda de la siguiente manera:

$$\theta = 1 - \frac{(m_1 + m_2 - m_3)}{\rho V_t} \quad (11)$$

Siendo  $V_t$  el volumen total geométrico de la membrana y la densidad del líquido a la temperatura de trabajo.

**Porosimetría de mercurio:** En este método se introduce un líquido, en este caso mercurio, dentro de los poros de una membrana. El método consiste en introducir la muestra en una célula, llamada penetrómetro, que ha sido calibrada previamente de forma que se conoce su volumen total  $V_c$ ; y en dicho penetrómetro se introduce el mercurio, que después se fuerza a entrar en los poros de la membrana aplicando presiones cada vez más altas. Los datos que se registran son los datos de presión y de volumen intruído,  $V_{int}$ , en la muestra (que en definitiva es el volumen vacío de membrana). El valor del volumen total de muestra se calcula previamente midiendo las dimensiones de ésta o bien por otros métodos, como puede ser si se conoce la densidad del mercurio:

$$V_t = V_c - \rho_{Hg}^{-1}(m_{p+Hg+m} - m_p - m_1) \quad (12)$$

Siendo  $\rho_{Hg}$  la densidad del mercurio a la temperatura de trabajo,  $m_1$  la masa de la muestra seca,  $m_p$  la masa del penetrómetro vacío y  $m_{p+Hg+m}$  la masa del penetrómetro con el mercurio y la membrana en su interior.

De acuerdo con la definición de porosidad (Ecuación (1)) se tendrá pues que:

$$\theta = \frac{V_{int}}{V_c - \rho_{Hg}^{-1}(m_{p+Hg+m} - m_p - m_1)} \quad (13)$$

**Métodos indirectos:** Estos métodos permiten obtener la porosidad a partir de suposiciones hechas sobre la geometría y/o la distribución de tamaño de los poros. Algunos de ellos son los que se exponen a continuación:

**Métodos microscópicos:** Estos métodos, como ya se ha descrito anteriormente, dan imágenes o bien de la superficie de la muestra o bien de cortes transversales de la misma. Estas técnicas, puesto que muestran directamente la verdadera estructura de la membrana permiten, a partir de un cuidadoso análisis computerizado de las imágenes obtenidas, obtener tanto la porosidad volúmica como la porosidad superficial.

**Métodos de desplazamiento de líquidos:** Estos métodos se basan en el hecho de que si la membrana se moja previamente con un líquido y a continuación, aplicando una presión, se le hace pasar un gas (generalmente aire) u otro líquido no inmiscible con el primero a través de los poros, al representar el flujo frente a la presión (o frente al correspondiente diámetro de poro) es posible obtener la distribución de poros. A partir de esta distribución de poros, se puede calcular la porosidad integrando el área de la sección transversal para todos los diámetros de poro.

**Métodos de permeabilidad de líquidos:** En estos métodos, lo que se mide es el flujo a través de una membrana frente a la presión, y cuya pendiente es la permeabilidad la cual está relacionada con la porosidad. Dependiendo de cómo sea el flujo a través de los poros de la membrana dicha relación será distinta y por tanto existirán distintas maneras de calcular la porosidad de la membrana.

## 2 - TEORÍA

Ahora bien, hay que destacar que a la hora de escoger una determinada técnica de caracterización, es interesante conocer cuáles son sus principales características (Un resumen de los parámetros que se pueden determinar con cada técnica se mostrará en la **tabla 2.1.1**) con el fin de elegir aquella que sea más interesante de acuerdo con el fin que se persigue y con la membrana que se esté utilizando. Un primer factor importante a la hora de elegir esta técnica es el rango de tamaño de poros que cada técnica cubre (Ver **figura 2.1.7**). Otro factor importante es la cantidad de muestra que se necesita para realizar la experiencia; así, por ejemplo, mientras que hay métodos en los que se necesita una pequeña cantidad de muestra, existen también técnicas que requieren una cantidad considerable de membrana dependiendo de su porosidad. Por último hay que tener en cuenta también que hay ciertas técnicas que pueden destruir la muestra o como poco dañarla, mientras que hay otras técnicas que dejan la muestra intacta.

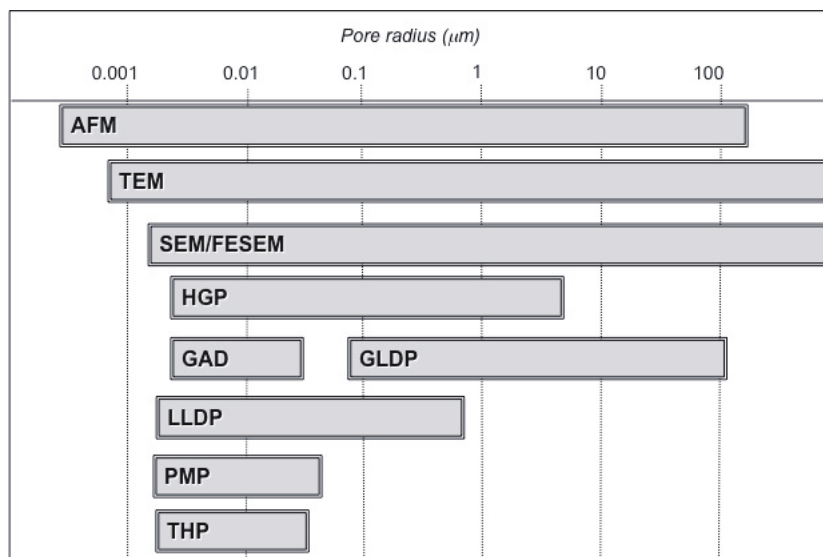
En la siguiente tabla se resumen brevemente las características de una membrana que pueden ser determinadas con cada uno de estos métodos:

<b>Técnica</b>	<b>Parámetros</b>
Punto de burbuja y técnicas asociadas (Porosimetría gas-líquido y porosimetría líquido-líquido)	Tamaños de poro Distribución de tamaños de poro Porosidad
Porosimetría de mercurio	Tamaños de poro Distribución de tamaños de poro Porosidad
Microscopía (Electrónica y de fuerza atómica)	Forma de los poros Distribución de tamaños de poro Rugosidad de la superficie Porosidad Tortuosidad
Adsorción-desorción de gases y solidificación capilar	Distribución de tamaños de poro Porosidad
Termoporometría	Forma de los poros Distribución de tamaños de poro
Permporometría	Distribución de tamaños de poro Porosidad
Métodos espectroscópicos	Forma y estructura de los poros Porosidad
Test de retención de solutos	MWCO
Microscopía de fuerza eléctrica	Potencial de superficie
Métodos electrocinéticos	Potencial zeta Distribución de carga
Métodos de medida de ángulos de contacto	Carácter hidrófilo o hidrófobo
Métodos de medida de porosidades	Porosidad

**Tabla 2.1.1:** Principales métodos de caracterización y parámetros que pueden determinar.

A continuación (Ver **figura 2.1.7**) también se muestran los distintos intervalos de tamaño de poro que puede ser medidos con las distintas técnicas que permitan medirlo.





**Figura 2.1.7:** Rangos de tamaño de poro que pueden ser detectados con las distintas técnicas de caracterización estructural.

Finalmente hay que tener en cuenta que para caracterizar una misma membrana pueden emplearse distintas técnicas de caracterización, bien porque mediante cada una de estas técnicas se pueden determinar distintos parámetros de la membrana (Con lo cual distintas técnicas de caracterización pueden ser complementarias entre sí) o bien porque mediante distintas técnicas se pueden determinar los mismos parámetros de la membrana (Lo cual es bastante útil para poder comparar entre resultados obtenidos por distintas técnicas).

## **2.2- MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADOS.**

A continuación se van a describir detalladamente las técnicas de caracterización de membranas que se han utilizado en este trabajo. Estas técnicas son: por una parte la **porosimetría por desplazamiento líquido-líquido (LLDP)** y por otra parte el **análisis de imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)**. Dichas técnicas son independientes y complementarias entre sí ya que permiten obtener mediante diferentes caminos la misma información acerca de cualquier membrana, en este caso será información sobre la estructura porosa y el poder selectivo de las membranas que se estudien. La diferencia principal entre ambas radica en que las imágenes SEM que trataremos mediante análisis de imagen para medir el tamaño de los poros, sólo nos dan información de la superficie de la membrana (realmente medimos el tamaño de los poros a la entrada) mientras que la técnica LLDP da una información más precisa en cuanto determina el tamaño del poro en su punto más estrecho. Dicho punto es, por otro lado, el que determina las partículas que pasarán o serán retenidas por la membrana.

En primer lugar se comenzará por la **porosimetría por desplazamiento líquido-líquido**.

### **2.2.1- Porosimetría por desplazamiento líquido- líquido.**

Para la mayoría de las membranas, y en particular para aquellas cuyo uso industrial está basada en la aplicación de un gradiente de presión a través de la membrana, el tamizado (junto a la solución-difusión para membranas densas) es el principal mecanismo de separación. Por lo tanto, un conocimiento en profundidad de la estructura de los poros de la membrana es clave para conocer sus capacidades de separación.

## 2 - TEORÍA

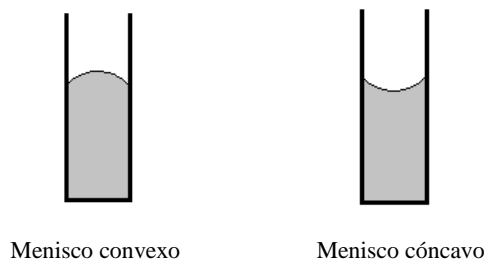
Como se ha comentado en la sección anterior, existen numerosos métodos para caracterizar una membrana, cada uno de ellos basado un principio físico distinto, pero todos ellos intentan extraer información acerca de las características de la membrana. Pues bien, este estudio se centrará principalmente en los métodos de caracterización basados en el punto de burbuja, y en especial en la porosimetría por desplazamiento líquido-líquido (LLDP).

El método de la porosimetría LLDP está basado en las medidas de la presión necesaria para desalojar un líquido que impregna los poros de una membrana por medio de otro líquido inmisible, y la determinación del flujo de este último a través de ella.

En primer lugar se introducirán los conceptos teóricos básicos acerca de este método:

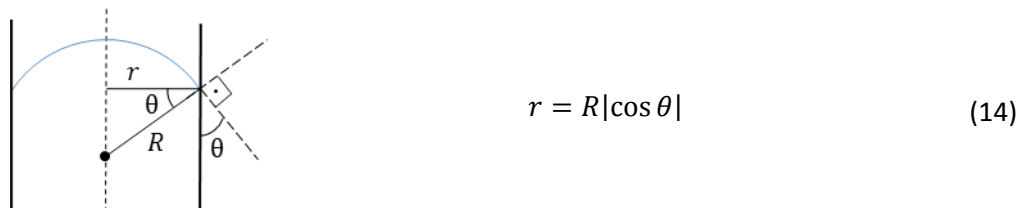
Como bien es sabido, una membrana cualquiera presenta un cierto número de poros, los cuales tendrán un cierto tamaño que determinará las aplicaciones para las que se utilice dicha membrana. Pues bien estos poros pueden ser entendidos como capilares sin pérdida de generalidad.

Cuando un líquido se encuentra en el interior de un capilar, se forma un menisco que será cóncavo o convexo (Ver **Figura 2.2.1.1**) dependiendo de cómo sea la interacción entre el líquido y las paredes del capilar (básicamente dependerá del ángulo de contacto entre el líquido y las paredes).



**Figura 2.2.1.1:** Menisco convexo y menisco cóncavo.

Además si el diámetro del capilar es pequeño, la forma del menisco será un segmento de esfera. En ese caso, el radio del capilar se relaciona con el radio del menisco mediante:



**Figura 2.2.1.2:** Menisco esférico.

Donde  $r$  es el radio del capilar,  $R$  el radio del menisco y  $\theta$  el ángulo de contacto entre el menisco y el capilar, tal como se muestra en la **figura 2.2.1.2**.

La presión necesaria para introducir o expeler un líquido que se encuentra dentro de un capilar, vendrá dada por la ecuación de Young-Laplace, también conocida como ecuación de Washburn cuando se aplica a capilares cilíndricos; la cual relaciona dicha presión con el radio del capilar y con la tensión superficial entre ambos líquidos mediante:

$$P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (15)$$

## 2 - TEORÍA

Donde  $P$  es la presión aplicada,  $\gamma$  es la tensión interfacial entre ambos líquidos,  $r$  es el radio del capilar y  $\theta$  es el ángulo de contacto ente la pared del capilar y el menisco formado por el líquido que se encuentra en el interior del capilar.

Si se considera que el líquido impregna perfectamente los poros de la membrana, entonces se tendrá que  $\theta = 0$ , luego  $\cos \theta = 1$ ; y la presión necesaria para introducir o expeler un líquido que se encuentra dentro de un capilar vendrá dada, en este caso, por la ecuación de Cantor:

$$P = \frac{2\gamma}{r} \quad (16)$$

Se deduce que la presión aplicada es inversamente proporcional al radio del capilar, es decir, cuanto mayor sea la presión se pueden vaciar capilares con radio más pequeño.

Entonces a medida que el líquido de desplazamiento vaya vaciando los poros de la membrana, aumentará el flujo de este líquido a través de la misma. El incremento en la presión aplicada estará relacionado con un incremento en el caudal de líquido a través de la membrana debido a la apertura de nuevos poros cada vez más pequeños. Así pues es necesario un modelo de transporte dentro de los poros para obtener la distribución de tamaños de poro; el modelo más utilizado es el de Hagen-Poiseuille en el cual se considera un flujo laminar de líquido a través de la membrana y también se considera que los poros de la membrana son capilares cilíndricos perpendiculares a la superficie de la misma.

En este modelo, el caudal  $Q_i$ , que se define como el volumen de líquido que circula por unidad de tiempo, a través de un único poro de radio  $r_i$  cuando se aplica una presión  $P_i$  vendrá dado por la siguiente ecuación:

$$Q_i = \frac{\pi P_i r_i^4}{8\eta l} \quad (17)$$

Donde  $r_i$  es radio de poro,  $\eta$  es la viscosidad del líquido de desplazamiento y  $l$  la longitud de los poros, la cual coincide con el espesor de la membrana o de su capa activa dependiendo del tipo de membrana que se utilice para los experimentos.

Un aspecto importante a tener en cuenta en este modelo, es que se considera que la tensión interfacial se ve superada una vez que la interfase es expulsada a través de los poros, en este caso el caudal  $Q_i$  a través de un poro de radio  $r_i$  será:

$$Q_i = \frac{\pi P_i r_i^4}{8\eta l} \quad \text{si} \quad P_i > \frac{2\gamma}{r_i} \quad (18a)$$

$$Q_i = 0 \quad \text{si} \quad P_i < \frac{2\gamma}{r_i} \quad (18b)$$

Se observa pues que el caudal  $Q_i$  de líquido a través de un cierto conjunto de poros iguales de radio  $r_i$  cuando se aplica una presión  $P_i$  será el caudal a través de uno de esos poros multiplicado por el número de ellos  $n_i$ , de forma que:

$$Q_i = n_i \frac{\pi P_i r_i^4}{8\eta l} \quad (19)$$

Por consiguiente, el flujo  $J_i$  a través de un cierto conjunto de poros iguales de radio  $r_i$ , definido como el caudal que atraviesa una unidad de superficie, asociado a los poros de radio  $r_i$ , cuando se aplica una presión transmembrana  $P_i$  está dado por la ecuación de Hagen-Poiseuille:

$$J_i = \frac{N_i \pi P_i r_i^4}{8 \eta l} \quad (20)$$

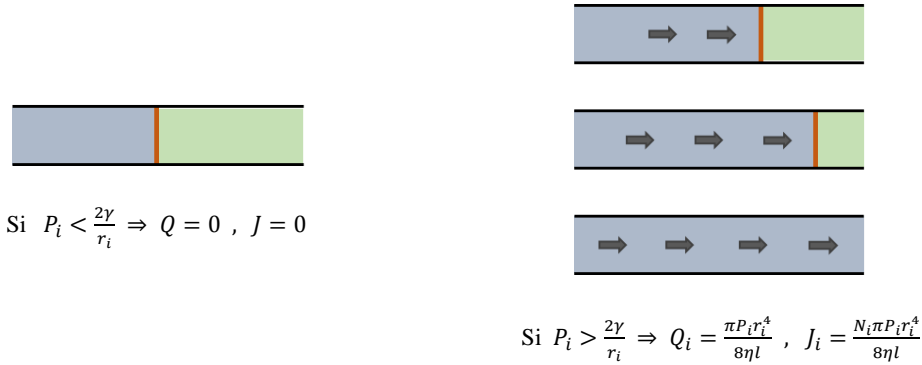
Donde ahora  $N_i$  es la densidad de poros cuyo radio es  $r_i$ , o sea, es el número de poros de radio  $r_i$  por unidad de superficie de la membrana.

Luego, cuando la tensión interfacial se ve superada una vez que la interfase es expulsada a través de los poros, el flujo  $J_i$  a través de un poro de radio  $r_i$  será:

$$J_i = \frac{N_i \pi P_i r_i^4}{8 \eta l} \quad \text{si} \quad P_i > \frac{2\gamma}{r_i} \quad (21a)$$

$$J_i = 0 \quad \text{si} \quad P_i < \frac{2\gamma}{r_i} \quad (21b)$$

Estas situaciones anteriores, acerca del caudal o del flujo a través de un poro y la tensión interfacial se resumen en la **figura 2.2.1.3**.



**Figura 2.2.1.3:** Existencia o no de caudal o de flujo a través de un poro si la presión: No supera la tensión interfacial (**Izquierda**) o si por el contrario supera la tensión interfacial (**Derecha**).

Entonces se tiene que la permeabilidad asociada a dichos poros de radio  $r_i$ , para el modelo de Hagen-Poiseuille, vendrá expresada por:

$$L_i = \frac{J_i}{P_i} = \frac{N_i \pi r_i^4}{8 \eta l} \quad (22)$$

Luego, el caudal total de fluido a través de la membrana; será la suma de los caudales correspondientes a cada tamaño de poro (Ecuación (19)) presente en la membrana. Éste vendrá dado por:

$$Q = \sum_i Q_i = \sum_i n_i \frac{\pi P_i r_i^4}{8 \eta l} \quad (23)$$

Por tanto, el flujo total a través de la membrana; será pues la suma de los flujos correspondientes a cada tamaño de poro (Ecuación (20)) presente en la membrana. Luego vendrá dado por:

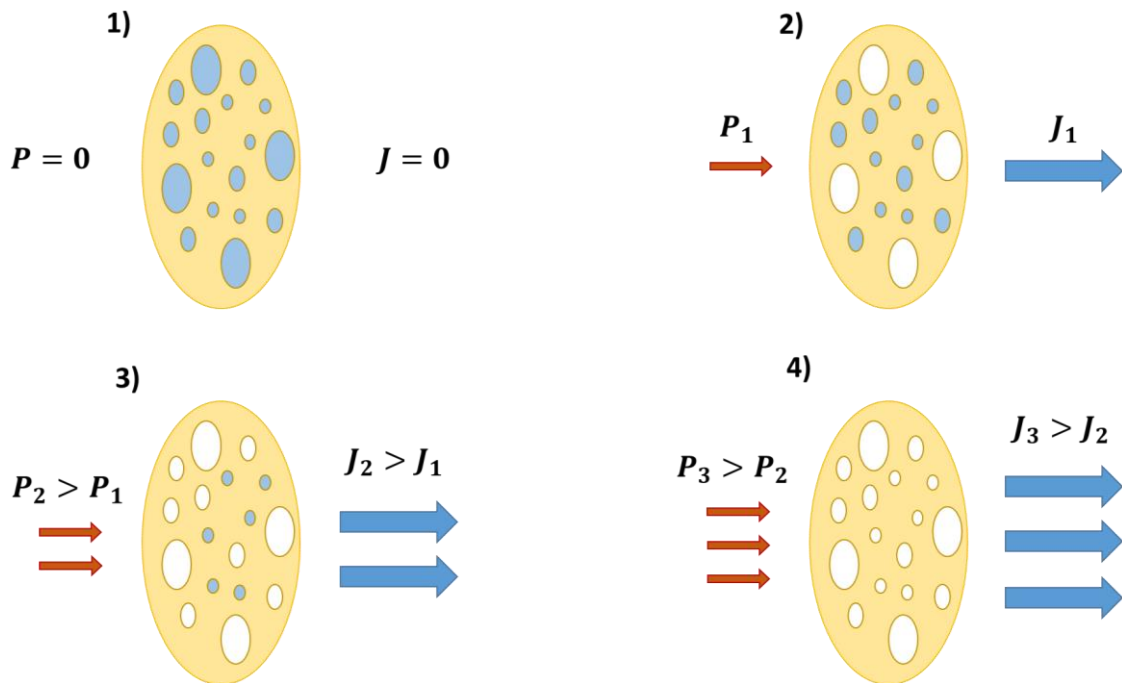
$$J = \sum_i J_i = \sum_i \frac{\pi N_i r_i^4}{8 \eta l} P_i \quad (24)$$

## 2 - TEORÍA

Por consiguiente, la permeabilidad total a través de la membrana estará determinada por la permeabilidad asociada a cada tamaño de poro  $r_i$ ; y será, por tanto, la suma de las permeabilidades debidas a cada uno de esos tamaños de poro, de forma que:

$$L = \sum_i L_i = \sum_i \frac{J_i}{P_i} = \sum_i \frac{\pi N_i r_i^4}{8\eta l} \quad (25)$$

Lo que ocurre de forma experimental es que se aplica una cierta presión por parte del líquido de desplazamiento que hará que poros de hasta un determinado tamaño puedan abrirse, lo que producirá un cierto flujo a través de la membrana; pues bien esta presión ejercida por el líquido de desplazamiento se va incrementando paulatinamente, de forma que se puedan abrir poros cada vez más pequeños y que en consecuencia aumente el flujo a través de la membrana. El flujo resultante será debido a todos los poros abiertos a la presión ejercida por el líquido de desplazamiento, por lo que el flujo será a través de los poros de un tamaño mayor o igual al tamaño de poro más pequeño que pueda abrirse para esa presión del líquido de desplazamiento. Este proceso se muestra esquemáticamente en la **figura 2.2.1.4**.



**Figura 2.2.1.4:** Esquema del proceso de vaciamiento de poros y aparición de un flujo creciente conforme aumenta la presión. En la imagen 1) se muestra la situación en la que no se aplica presión, luego la membrana tiene todos sus poros llenos y no aparece ningún flujo a su través. En las imágenes 2) y 3) se muestran situaciones en las que se va aplicando una presión cada vez mayor y por tanto se van vaciando poros cada vez más pequeños, apareciendo a su vez un flujo creciente a través de la membrana. Finalmente esta situación anterior tiene lugar hasta que se vacían todos los poros de la membrana, esta situación final se muestra en la imagen 4).

Ahora bien, el caudal experimental obtenido no está asociado a un único tamaño de poro, sino que está asociado a aquellos poros cuyo radio sea mayor o igual al radio obtenido para la presión dada a través de la ecuación de Cantor (Ecuación (16)). Entonces es necesario conocer la contribución de todos los poros presentes en la membrana al caudal global a través de la membrana.

Por tanto, el caudal  $Q_v$  que se obtiene para una presión  $P_i$ , estará dado por el flujo total de todos los poros de radio mayor o igual a  $r_i$ ; con lo cual:

$$Q_v = \sum_{k=1}^i Q_k = \sum_{k=1}^i n_k \frac{\pi P_k r_k^4}{8\eta l} \quad (26a)$$

Entonces el flujo experimental obtenido estará también asociado a aquellos poros cuyo radio sea mayor o igual al radio obtenido para la presión dada a través de la ecuación de Cantor. En ese caso, el flujo  $J_v$  que se obtiene para una presión  $P_i$ , estará dado por el flujo total de todos los poros de un radio mayor o igual a  $r_i$ ; con lo cual:

$$J_v = \sum_{k=1}^i J_k = \sum_{k=1}^i \frac{\pi N_k r_k^4}{8\eta l} P_k \quad (26b)$$

Donde, despejando la correspondiente densidad de poros  $N_k$  y utilizando la ecuación de Cantor (Ecuación (16)) se tiene que:

$$N_k = \frac{\eta J_k P_k}{2\pi \gamma^4} \quad (26c)$$

Y la correspondiente permeabilidad  $L_v$  que se obtiene para esa presión  $P_i$  estará determinada por la permeabilidad total debida a todos los poros de tamaño mayor o igual a  $r_i$ ; por lo tanto:

$$L_v = \sum_{k=1}^i L_k = \sum_{k=1}^i \frac{\pi N_k r_k^4}{8\eta l} \quad (27)$$

Por el hecho de que el tamaño de los poros de una membrana es mucho menor que el tamaño de la membrana en sí, dicha membrana presentará un gran número de poros; luego es lógico pensar que los poros estarán distribuidos por toda la membrana según una cierta distribución continua.

Por ello es muy útil definir una función de distribución en el contexto de los tamaños de poro de las membranas. Se define la distribución de tamaños de poro,  $f(r)$  como el número de poros por unidad de radio de poro, es decir, como la fracción de los poros presentes en la membrana cuyo radio se encuentra entre  $r$  y  $r + dr$ .

Esta función tendrá las siguientes propiedades:

- Todos los radios de poro se encuentran en el intervalo  $(0, \infty)$ , por lo que se cumplirá que la fracción de todos los tamaños de poro será la unidad, luego:

$$\int_0^{\infty} f(r) dr = 1 \quad (28)$$

- La fracción de los poros presentes en la membrana cuyo radio está comprendido entre  $r_A$  y  $r_B$  viene dado por:

$$\frac{N_{AB}}{N} = \int_{r_A}^{r_B} f(r) dr \quad (29)$$

Donde  $N$  es la densidad total de poros, número de poros por unidad de superficie, y  $N_{AB}$  es la densidad de poros cuyo radio está comprendido entre  $r_A$  y  $r_B$ .

## 2 - TEORÍA

En relación a la distribución de tamaños de poro, se puede definir también una distribución acumulativa de tamaños de poro,  $f_{cum}(r)$ , que se define como como la fracción de los poros presentes en la membrana con radio menor o igual que  $r$ . Entonces vendrá dada por:

$$f_{cum}(r) = \frac{\int_0^r f(r) dr}{\int_0^\infty f(r) dr} = \int_0^r f(r) dr \quad (30)$$

Esta distribución acumulativa presenta las siguientes propiedades:

- Está comprendida entre 0 y 1.

$$0 \leq f_{cum}(r) \leq 1 \quad (31)$$

- Tiende asintóticamente a 1.

$$f_{cum}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 1 \quad (32)$$

La distribución en el número de poros,  $n(r)$ , se define como el número de poros por unidad de superficie y por unidad de radio de poro, o lo que es lo mismo, la fracción de la densidad total de poros debida a poros de radio entre  $r$  y  $r + dr$ . Se calcula a partir de la función distribución de tamaños de poro  $f(r)$  mediante:

$$n(r) = Nf(r) \quad (33)$$

- De donde, si se combinan las ecuaciones (28) y (33), se tiene que la contribución total a la densidad de poros por parte de todos los poros presentes en la membrana constituye, en efecto, la densidad de poros total:

$$\int_0^\infty n(r) dr = N \quad (34)$$

- Entonces, el número de poros por unidad de área, densidad de poros, con radios comprendidos entre  $r_A$  y  $r_B$  ( $N_{AB}$ ) se calcula integrando la distribución en el número de poros  $n(r)$  entre  $r_A$  y  $r_B$ . Nótese que si los límites de integración fuesen 0 e  $\infty$  el resultado de la integral sería la densidad total de poros.

$$N_{AB} = \int_{r_A}^{r_B} n(r) dr \quad (35)$$

De la misma manera, se puede definir también una distribución acumulativa en el número de poros,  $n_{cum}(r)$ , que se define como como el número de poros por unidad de superficie cuyos radios son menores o iguales que  $r$ . Con lo cual vendrá dada por:

$$n_{cum}(r) = \frac{\int_0^r n(r) dr}{\int_0^\infty n(r) dr} = \frac{\int_0^r n(r) dr}{N} \quad (36)$$

Esta distribución acumulativa presenta las mismas propiedades que la distribución acumulativa de tamaños de poro  $f_{cum}(r)$ .

Usando en cuenta la ecuación (31) se llega al siguiente resultado:

$$(37)$$

$$n_{cum}(r) = \int_0^r f(r) dr$$

- De donde se deduce que la distribución acumulativa de tamaños de poro es igual a la distribución acumulativa en el número de poros, luego:

$$f_{cum}(r) = n_{cum}(r) \quad (38)$$

- Y también se deduce que a partir de un cierto radio de poro  $r_{max}$ , que será el radio del poro más grande presente en la membrana se tendrá que todos los tamaños de poro ya han contribuido a la densidad de poros, luego la distribución acumulativa en el número de poros vale la unidad; luego:

$$\text{Si } r \geq r_{max} \Rightarrow n_{cum}(r) = 1 \quad (39)$$

Por consiguiente, el flujo total  $J$  a través de la membrana para una presión dada  $P$  se define en términos de la distribución en el número de poros a través de la siguiente ecuación:

$$J(r, P) = \int_{r_{min}}^{r_{max}} Q(r, P) n(r) dr \quad (40)$$

Donde los límites de integración  $r_{max}$  y  $r_{min}$  son, respectivamente, los radios máximo y mínimo de los poros presentes en la membrana (Obtenidos a través de la ecuación de Cantor) que se abren cuando se aplican las presiones mínima y máxima respectivamente, es decir:

$$r_{max} = \frac{2\gamma}{P_{min}}, \quad r_{min} = \frac{2\gamma}{P_{max}} \quad (41)$$

Siendo  $P_{min}$  y  $P_{max}$  las presiones mínima y máxima a las cuales la interfase líquido-líquido es expulsada de los poros de la membrana.

- Luego el flujo a través de la membrana correspondiente a poros de radios comprendidos entre  $r_A$  y  $r_B$  se puede obtener cambiando los límites de integración de la ecuación (40) por dichos radios de poro, con lo cual:

$$J_{AB}(r, P) = \int_{r_A}^{r_B} Q(r, P) n(r) dr \quad (42)$$

Teniendo en cuenta el modelo de Hagen-Poiseuille (Ecuación (17)), se puede encontrar una expresión para el flujo total a través de la membrana siempre que se considere que las variables que intervienen son independientes de la presión:

$$J(r, P) = \frac{\pi P}{8\eta l} \int_{r_{min}}^{r_{max}} r^4 n(r) dr \quad (43a)$$

Si se utiliza la ecuación (31) también se tiene que:

$$J(r, P) = \frac{N\pi P}{8\eta l} \int_{r_{min}}^{r_{max}} r^4 f(r) dr \quad (43b)$$

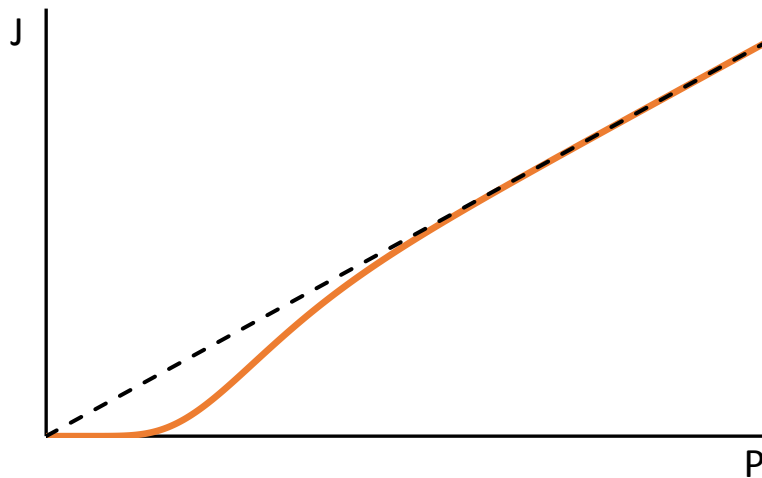


## 2 - TEORÍA

- Observando la forma que tienen estas ecuaciones, puede observarse que para radios de poro mayores que  $r_{max}$  la integral que aparece toma siempre el mismo valor, luego se tendrá que:

$$\text{Si } r > r_{max} \Rightarrow J \propto P \Rightarrow L = \frac{J}{P} = cte \quad (44)$$

La representación gráfica del flujo en función de la presión será una curva de la forma mostrada en la **figura 2.2.1.5**; donde el flujo va creciendo conforme crece la presión debido a que poros de radio cada vez menor van abriéndose, esta gráfica tiene un aspecto parecido a la letra S y acaba en una zona recta de pendiente máxima, a la que llamaremos permeabilidad asintótica, y que corresponde a la situación en la que se han abierto todos los poros y por lo tanto la permeabilidad se mantiene constante.



**Figura 2.2.1.5:** Curva del flujo en función de la presión.

Por otra parte, teniendo en cuenta la definición de permeabilidad (Como la relación entre el flujo y la presión), se puede obtener la permeabilidad total a través de la membrana sin más que aplicar dicha definición y utilizar la ecuación del flujo total, por consiguiente la permeabilidad total será:

$$L(r, P) = \frac{\pi}{8\eta l} \int_{r_{min}}^{r_{max}} r^4 n(r) dr \quad (45a)$$

De donde se tendrá también que:

$$L(r, P) = \frac{N\pi}{8\eta l} \int_{r_{min}}^{r_{max}} r^4 f(r) dr \quad (45b)$$

Sin embargo, como la distribución en el número de poros es 0 para  $r > r_{max}$ , entonces el límite superior de la integral en las ecuaciones (43a) y (43b),  $r_{max}$ , puede tomarse como  $\infty$ . Con lo cual dichas ecuaciones quedan de la siguiente manera:

$$J(r, P) = \frac{\pi P}{8\eta l} \int_{r_{min}}^{\infty} r^4 n(r) dr \quad (46a)$$

## 2 - TEORÍA

O lo que es lo mismo:

$$J(r, P) = \frac{N\pi P}{8\eta l} \int_{r_{min}}^{\infty} r^4 f(r) dr \quad (46b)$$

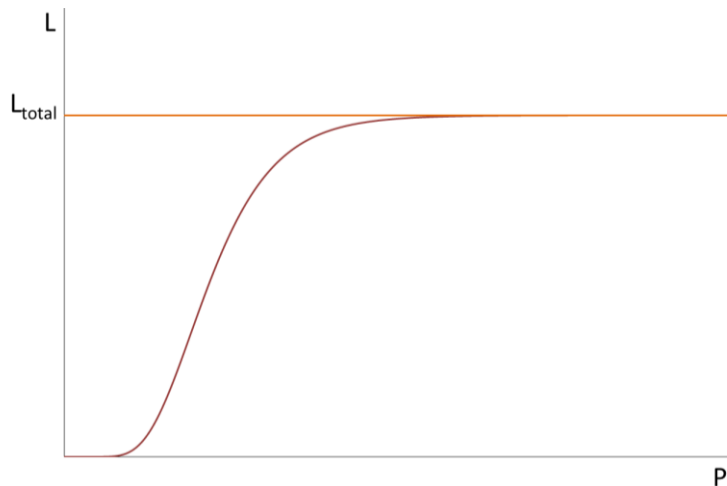
Entonces la permeabilidad quedará también de la siguiente forma:

$$L(r, P) = \frac{\pi}{8\eta l} \int_{r_{min}}^{\infty} r^4 n(r) dr \quad (47a)$$

Dicho de otra manera:

$$L(r, P) = \frac{N\pi}{8\eta l} \int_{r_{min}}^{\infty} r^4 f(r) dr \quad (47b)$$

La representación gráfica de la permeabilidad en función de la presión será una curva de la forma mostrada en la **figura 2.2.1.6**; donde la permeabilidad va creciendo conforme crece la presión debido a que poros de radio cada vez menor van abriéndose, esta gráfica tiene también un aspecto parecido a la letra S y acaba en una zona recta de pendiente nula, cuyo valor es la permeabilidad asintótica  $L_{total}$ , la cual corresponde, como ya comentamos, a la situación en la que se han abierto todos los poros (permeabilidad constante tal y como muestra la ecuación (42)).



**Figura 2.2.1.6:** Curva de la permeabilidad en función de la presión.

Además, en relación a la permeabilidad, se puede definir una función distribución de permeabilidad  $L(r)$  que se define como la fracción de la permeabilidad total asociada a los poros de la membrana cuyos radios se encuentran comprendidos entre  $r$  y  $r + dr$ . De manera que su integral entre dos radios de poro  $r_A$  y  $r_B$  será la fracción de la permeabilidad total asociada a los poros de radio comprendido entre dichos valores  $r_A$  y  $r_B$ , luego:

$$\frac{L_{AB}}{L_{total}} = \int_{r_A}^{r_B} L(r) dr \quad (48)$$

De donde  $L_{total}$  es la permeabilidad total, que será el flujo total  $J$  a través de la membrana, dividido por la presión  $P$  correspondiente a dicho flujo, por tanto se tiene que:

$$L_{total} = \frac{J}{P} \quad (49)$$

Si se tienen en cuenta las ecuaciones (47a) y (47b) se tendrá pues que:

$$L_{total} = \frac{\pi}{8\eta l} \int_{r_{min}}^{\infty} r^4 n(r) dr = \frac{N\pi}{8\eta l} \int_{r_{min}}^{\infty} r^4 f(r) dr \quad (50)$$

Y donde  $L_{AB}$  es la permeabilidad correspondiente a los poros de radio comprendido entre  $r_A$  y  $r_B$  para la presión  $\Delta P$ , de donde se tiene que:

$$L_{AB} = \frac{J_{AB}}{P} \quad (51)$$

Si se tiene en cuenta la ecuación (40) se tiene también que:

$$L_{AB} = \frac{\pi}{8\eta l} \int_{r_A}^{r_B} r^4 n(r) dr = \frac{N\pi}{8\eta l} \int_{r_A}^{r_B} r^4 f(r) dr \quad (52)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (48), y combinando las ecuaciones (50) y (52), se llega a una expresión analítica para la función distribución de permeabilidad  $L(r)$  que se define como la fracción de la permeabilidad total debida a poros de radio comprendido entre  $r$  y  $r + dr$ ; su expresión será pues:

$$L(r) = \frac{r^4 n(r)}{\int_0^{\infty} r^4 n(r) dr} = \frac{r^4 f(r)}{\int_0^{\infty} r^4 f(r) dr} \quad (53)$$

- A partir de esta ecuación se deduce la siguiente propiedad de la función distribución de permeabilidad, que viene a decir que todos los tamaños de poro presentes en la membrana, que se encuentran dentro del intervalo  $(0, \infty)$ , contribuyen a la permeabilidad:

$$\int_0^{\infty} L(r) dr = 1 \quad (54)$$

Del mismo modo que para la distribución de tamaños de poro y la distribución en el número de poros, también se puede definir una distribución acumulativa de permeabilidades; ésta vendrá dada por:

$$L_{cum}(r) = \frac{\int_0^r L(r) dr}{\int_0^{\infty} L(r) dr} = \int_0^r L(r) dr \quad (55)$$

Al igual que para las distribuciones acumulativas anteriores,  $f_{cum}(r)$  y  $n_{cum}(r)$ , esta distribución acumulativa,  $L_{cum}(r)$ , también presenta las mismas propiedades.

Finalmente, se puede definir también una distribución de áreas de poro, la cual puede ser también útil a la hora de caracterizar una membrana. Esta distribución se define como la fracción del área total ocupada por los poros, que ocupan los poros cuyo radio está comprendido entre  $r$  y  $r + dr$ .

$$A(r) = n(r)\pi r^2 \quad (56)$$

Si se tiene en cuenta la ecuación (31) se tiene también que:

$$A(r) = Nf(r)\pi r^2 \quad (57)$$

- A partir de esta última ecuación se deduce la siguiente propiedad de la función distribución de áreas de poro, que viene a decir que la contribución total de los poros al área total de la membrana corresponde, en efecto, a la porosidad de la misma:

$$\theta = \int_0^{\infty} A(r) dr \quad (58)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (56) y (57) se llega a la siguiente expresión para la porosidad de la membrana:

$$\theta = \pi \int_0^{\infty} r^2 n(r) dr = \pi N \int_0^{\infty} r^2 f(r) dr \quad (59)$$

Y su correspondiente distribución acumulativa se definirá como la fracción del área total ocupada por los poros, que ocupan los poros de radio menor o igual a  $r$ ; por consiguiente vendrá dada por:

$$A_{cum}(r) = \frac{\int_0^r A(r) dr}{\int_0^{\infty} A(r) dr} \quad (60)$$

Por supuesto, esta distribución acumulativa,  $A_{cum}(r)$ , tendrá las mismas propiedades que todas las demás distribuciones acumulativas ya mencionadas:

Se concluye a partir de las expresiones de las distribuciones acumulativas, ecuaciones (30), (36), (55) y (60), que dichas distribuciones presentan las siguientes propiedades:

- Están comprendidas entre 0 y 1 ya que representan la fracción de una magnitud (Tamaño de poro, densidad de poros, permeabilidad o área ocupada por los poros) respecto del valor total de dicha magnitud.
- Tienden asintóticamente a 1, lo que quiere decir que la contribución de los poros a la magnitud en cuestión será máxima cuando se hayan abierto los poros de todos los tamaños posibles, que comprenden el intervalo  $(0, \infty)$ .

Aquí finaliza la descripción y el análisis detallados de la teoría en la cual se apoya técnica de la porosimetría por desplazamiento líquido-líquido.

Hasta aquí se ha comentado detalladamente el modelo teórico en el que se va a basar la interpretación de los experimentos que se realizarán para este trabajo. Posteriormente (capítulo 4) adaptaremos dichos modelos al tratamiento de los datos experimentales obtenidos.

Finalmente se proseguirá por el **análisis de imagen SEM**.

### **2.2.2- Análisis de imagen SEM.**

Además del método LLDP para caracterizar membranas, en este trabajo también se utiliza otro método de caracterización cuyos resultados se compararán con el primero. Se trata del denominado método de análisis de imagen el cual se aplicará a imágenes de la superficie de la muestra obtenidas, en nuestro caso, por microscopía electrónica (SEM) y cuyas características se exponen a continuación.

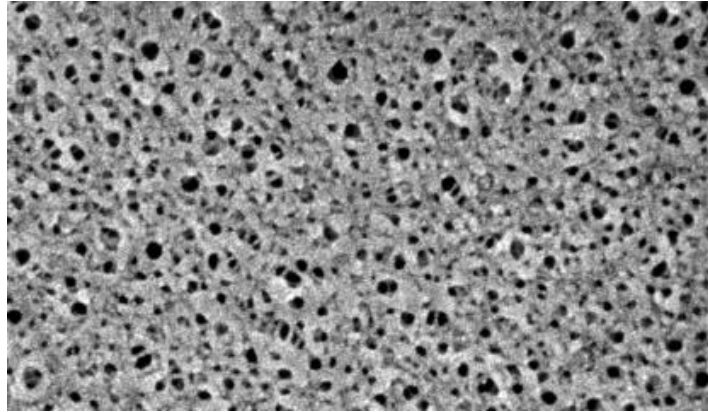
El método del análisis de imagen está basado en el análisis mediante un software adecuado de cualquier tipo de imagen obtenida de la superficie de una membrana. Generalmente y dado el tamaño de los poros que queremos visualizar, las imágenes que se tratarán se han obtenido

## 2 - TEORÍA

mediante microscopía de alta definición, ya sea microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica.

Mediante este análisis se pueden conocer la distribución de tamaños de poro y de área ocupada por los poros así como la porosidad. De manera que los resultados obtenidos por este método se utilizará además para validar los análisis del método LLDP.

Para ello el software puede convertir una imagen, como por ejemplo la imagen que se muestra en la **figura 2.2.2.1**, en una nueva imagen digitalizada formada por regiones blancas y negras en la cual los poros son marcados en color negro y el resto de la membrana en color blanco.



**Figura 2.2.2.1:** Imagen de la superficie de una membrana obtenida mediante microscopía electrónica.

Tras esto, el software automáticamente puede calcular tanto el área total de la imagen como las áreas de cada uno de los poros como si se tratasen de círculos. A partir de la distribución de áreas un sencillo cálculo geométrico nos permite obtener la correspondiente distribución de radios de poro. Con estos resultados se pueden obtener tanto la porosidad como las distribuciones de tamaño de poro y de área ocupada por los poros.

El problema que presenta este procedimiento es que hay ocasiones en que en las imágenes obtenidas por microscopía no se aprecian los bordes de los poros de manera suficientemente nítida, eso unido a que la conversión de la imagen depende del experimentador hacen que este método sea muy subjetivo; por lo que, de no hacerse con especial cuidado, se puede llegar a conclusiones que se alejen de las obtenidas mediante otros métodos.

Entonces aquí concluye pues la descripción y el análisis detallado de la técnica del análisis de imagen SEM.

Una vez obtenidos los resultados experimentales procedentes de ambas técnicas, éstos habrán de analizarse para cada una de las técnicas individualmente y compararse entre sí para todas las técnicas utilizadas; de manera que se puedan extraer conclusiones sobre cada técnica en particular y sobre la comparativa entre todas las técnicas. De todo esto se hablará en el último capítulo de este trabajo.

## REFERENCIAS

- [1] R. Peinador, Characterization of ultra and nanofiltration commercial filters by liquid-liquid displacement porosimetry, Tesis Doctoral, Univ. de Valladolid, España (2013).
- [2] L. Palacio, Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas, Tesis Doctoral, Univ. de Valladolid, España (1999).
- [3] J. I. Calvo, R. Peinador, P. Prádanos, L. Palacio, A. Bottino, G. Capannelli, A. Hernández, Liquid-liquid displacement porometry to estimate the molecular weight cut-off of ultrafiltration membranes, *Desalination* 268 (2011) 174–181
- [4] Ken R. Morison, A comparison of liquid-liquid porosimetry equations for evaluation of pore size distribution, *Journal of Membrane Science*, 325 (2008) 301-310.
- [5] E. Antón, J. I. Calvo, J. R. Álvarez, A. Hernández, Fitting approach to liquid-liquid displacement porosimetry based on the log-normal pore size distribution, *Journal of Membrane Science*, 470 (2014) 219-228.

## 3- EQUIPO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirá todo lo referente a la instrumentación utilizada en este trabajo tanto para la adquisición de datos LLDP, como el software necesario para el tratamiento y la posterior extracción de conclusiones acerca de los mismos. Asimismo se describirá el software utilizado para la caracterización por análisis de imagen.

### 3.1- EQUIPO DE DESPLAZAMIENTO LÍQUIDO-LÍQUIDO (LLDP).

En primer lugar, para la realización de este trabajo se utilizó un porosímetro automático desarrollado y puesto a punto en el Grupo de Superficies y Materiales Porosos de la Uva (SMAP), el cual consta principalmente de dos partes, el equipo experimental encargado de la adquisición automatizada de datos y el software que permite convertir estos datos en información relevante sobre la membrana estudiada. Comentaremos ambos aspectos del equipo:

**Dispositivo experimental:** Como ya se ha mencionado, el dispositivo en cuestión es el porosímetro automático cuya configuración, así como los distintos elementos de los que consta se muestran en la **figura 3.1.1**.

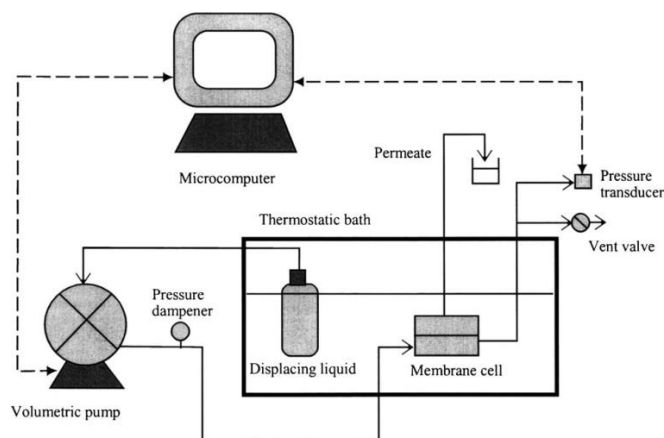


**Figura 3.1.1:** Porosímetro automatizado utilizado en este trabajo

El mecanismo fundamental de este dispositivo consiste en una bomba de jeringa, que se llena con el líquido de desplazamiento y que bombea éste hasta la celda de medida, en la que se encuentra la membrana mojada con otro líquido, denominado mojante, para desplazar a éste último de los poros de la membrana. Posteriormente tanto el líquido de mojado como el líquido empujante son recogidos para usarse en próximos experimentos. Monitorizando el flujo a través de la membrana y la presión, suministrada por la bomba al líquido de desplazamiento, se obtienen unos datos que pueden ser utilizados para caracterizar cualquier membrana. Por otro lado el equipo dispone de varios diseños de celdas de medida, adaptadas a los distintos tipos de muestras analizadas.

### 3 - INSTRUMENTACIÓN

Un esquema del dispositivo experimental [1,2] se muestra en la **figura 3.1.2**.



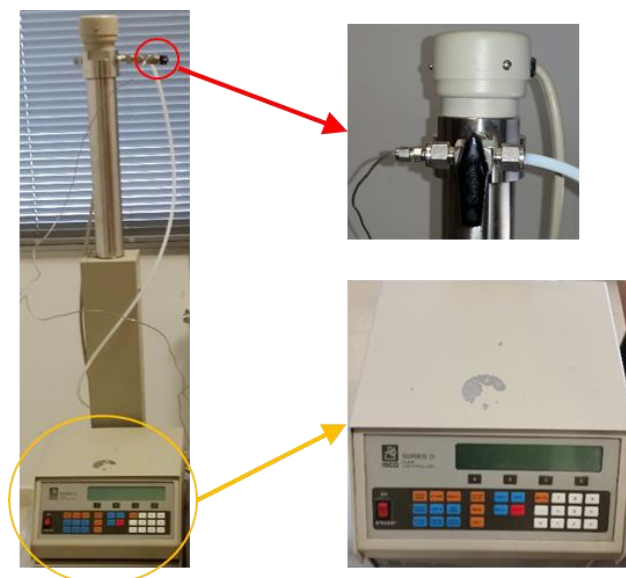
**Figura 3.1.2:** Esquema del dispositivo experimental.

El porosímetro está compuesto por los elementos [3] que se citan a continuación:

- **Bomba de jeringa:** Este elemento es el más importante del porosímetro (y también el más caro) ya que proporciona de forma estable y precisa el caudal de líquido para poder llevar a cabo los experimentos además de permitir un control absoluto sobre el mismo. Su manejo se lleva a cabo mediante el panel de control situado en su parte inferior, el cual permite controlar el flujo de líquido que se introduce en la celda. Mientras que para poder enviar flujo de líquido a la celda o bien para que pueda rellenarse la bomba se utiliza la llave situada en la parte superior de la misma.

En el caso de este trabajo la bomba es de la marca ISCO®, modelo 500D, incluyendo además un controlador para bombeo. Esta bomba tiene una capacidad de 500 mL, lo cual es más que suficiente para la mayoría de experimentos, y permite un caudal de líquido entre 0,001 y 150 mL/min con una precisión del 0,5%.

En la **figura 3.1.3** se muestra la bomba instalada en el equipo y sus distintas partes.



**Figura 3.1.3:** Bomba de jeringa instalada en el equipo.



### 3 - INSTRUMENTACIÓN

- **Transductor de presión:** Este elemento se encuentra conectado a la salida de la celda y se encarga, durante todo el experimento, de medir la presión que el líquido está ejerciendo sobre la membrana.



**Figura 3.1.4:** Transductor de presión instalado en el equipo.

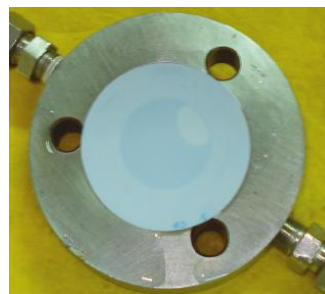
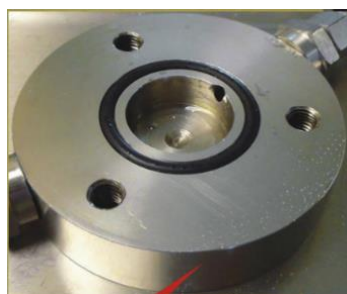
Para este trabajo se utiliza un transductor de presión modelo DFP®, con display digital, de la empresa AEP (Ver **figura 3.1.4**) el cual es capaz de medir presiones desde 0,1 bar hasta 50 bar con una precisión de 0,001 bar.

- **Celda de membrana:** En este elemento se sitúa la membrana para la realización de las medidas; este elemento tiene distinto diseño dependiendo del tipo de membrana que se va a utilizar (Plana, tubular o de fibra hueca).

Para el caso de este trabajo se utilizó una celda para membranas planas (La cual se muestra en la **figura 3.1.5**) que consta de dos piezas (Ver **figura 3.1.6**) que se atornillan entre sí; una de ellas tiene una junta tórica de Viton con un diámetro de 36 mm sobre la que se sitúa la membrana.



**Figura 3.1.5:** Celda de membrana utilizada en este trabajo.

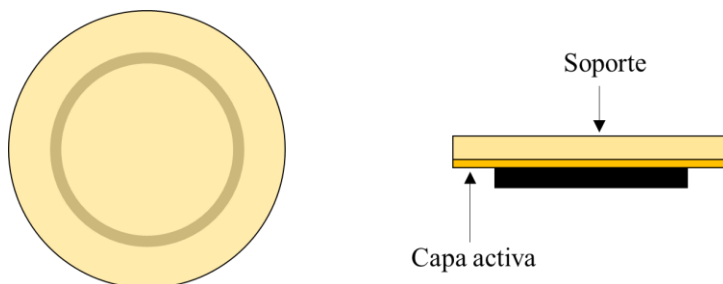


**Figura 3.1.6:** Piezas de la celda de membrana. Pieza inferior (Izquierda) y pieza superior (Derecha).

### 3 - INSTRUMENTACIÓN

La membrana se coloca en la celda de tal manera que su capa activa descansa sobre el mencionado anillo circular. La membrana deberá cortarse de tal forma que sobresalga por el anillo; de esta manera, si durante la colocación de las dos piezas de la celda la membrana se moviese, seguiría manteniéndose la estanqueidad en la muestra no perdiéndose flujo por los lados de la misma.

La manera correcta de colocar las membranas en la celda se resume en el esquema de la **figura 3.1.7**:



**Figura 3.1.7:** Esquema de colocación de las membranas en la celda.

- **Ordenador personal:** La bomba y el transductor de presión están a su vez conectados mediante puertos RS-232 a un ordenador, el cual lleva instalado un software que se encarga de la adquisición y el análisis de los datos experimentales obtenidos.

En este trabajo el software utilizado está programado en LabVIEW® y de él se hablará detalladamente en la siguiente sección.

**Software de análisis de datos:** Este software [3] funciona bajo LabVIEW 8.5® y se encargará de la adquisición y del tratamiento de datos bajo la supervisión del experimentador a través de cuadros de diálogo y de interfaces gráficas.

#### ❖ Adquisición de datos experimentales.

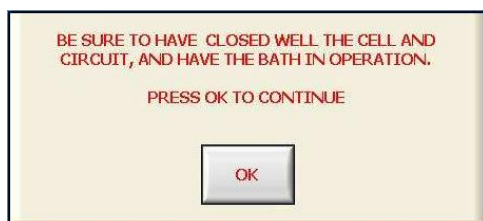
De esta parte se encarga el programa LLDP.exe (Programa ejecutable). Una vez éste se ejecute aparecerá la pantalla de bienvenida que se muestra en la **figura 3.1.8**, en la que se elegirá el método de análisis, y el programa tomará de inmediato el control de la bomba y del transductor de presión.



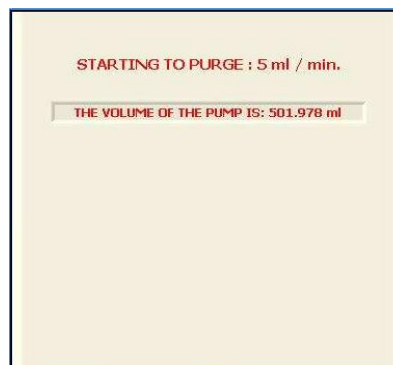
**Figura 3.1.8:** Pantalla de bienvenida.

### 3 - INSTRUMENTACIÓN

Después de elegir el método de análisis, el programa mostrará cuadros de aviso (Los cuales se muestran en las **figuras 3.1.9** y **3.1.10**) para que el experimentador compruebe que la membrana está colocada, que la celda está cerrada y que el volumen de líquido almacenado en la bomba es suficiente para la realización de los experimentos, si el volumen es inferior a una cierta cantidad el programa lo avisará. Tras hacerse estas comprobaciones se iniciará un proceso de purga (Ver **figura 3.1.10**) mediante el cual la bomba suministra un determinado flujo para llenar el sistema de líquido y evitar que se formen burbujas de aire en los tubos que forman el equipo.

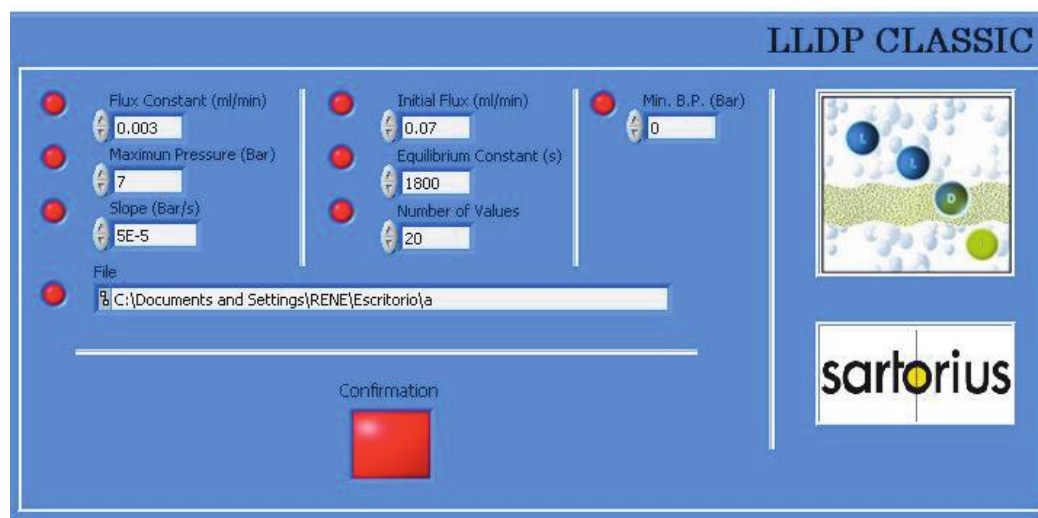


**Figura 3.1.9:** Cuadro de aviso.



**Figura 3.1.10:** Aviso de purga.

Cuando finaliza la purga, el programa irá a la pantalla de parámetros de entrada, mostrada en la **figura 3.1.11**, en la cual se introducirán los parámetros que dan cuenta de las condiciones bajo las que se realizarán los experimentos; ha de tenerse en cuenta que una buena elección de los mismos es crucial para asegurar un buen análisis.



**Figura 3.1.11:** Pantalla de parámetros de entrada.

Téngase en cuenta también que no existe una regla general sobre qué valores de los parámetros son los mejores para cada membrana, sino que sólo la experiencia y un conocimiento previo de la muestra a medir será lo que ayude a tomar las decisiones correctas.

A continuación se describirán todos estos parámetros de entrada, que dan cuenta de las condiciones bajo las que se realizarán los experimentos, junto con su influencia en el proceso de adquisición de datos. Estos parámetros son los siguientes:

### 3 - INSTRUMENTACIÓN

- **Constante de flujo:  $\alpha$  (mL/min):** Esta constante controla los intervalos de incremento de flujo y está comprendida entre 0,001 mL/min y 0,1 mL/min. Una vez conocido el flujo inicial, que también es un parámetro de entrada, los siguientes valores del flujo vendrán determinados a partir de la siguiente ecuación:

$$J = J_0 + \alpha i^2 \quad (1)$$

Siendo  $J_0$  el flujo inicial,  $\alpha$  la constante de flujo e  $i$  la medida  $i$ -ésima correspondiente.

- **Presión máxima (bar):** Como su nombre indica, es el valor máximo de la presión que puede medir el transductor de presión del equipo. Además este parámetro se encarga de detener la experiencia si la presión sobrepasa este valor máximo, lo cual sirve para evitar llegar a presiones que sean peligrosas para el equipo, y también se encarga de detener la experiencia una vez se hayan abierto todos los poros de la membrana.
- **Flujo inicial:  $J_0$  (mL/min):** Valor inicial del flujo que se impone al sistema para comenzar el análisis, o sea, flujo de líquido suministrado por la bomba cuando comienza el experimento. Este valor se encuentra en el intervalo: 0,001 hasta 10 mL/min.
- **Pendiente:  $m$  (bar/s):** Es necesario asegurarse de que el sistema se encuentra lo suficientemente cerca del equilibrio, lo que implica discriminar si el sistema está todavía evolucionando o si por el contrario la presión ha alcanzado un valor de equilibrio para el valor del flujo suministrado por la bomba. La manera de comprobar esto es observar la evolución de la presión con el tiempo, que en cada intervalo temporal viene dada por la expresión:

$$P = P_0 + mt \quad (2)$$

Cuando valores sucesivos de la presión adquiridos por el equipo son suficientemente estables, dentro de un margen que podemos controlar, se obtiene un valor representativo de la presión a partir del promedio de varias lecturas del transductor de presión. Entonces la evolución del sistema ha concluido (O el sistema ha alcanzado el equilibrio) cuando la pendiente es nula, es decir cuando  $m = 0$ . Obviamente este requerimiento no se cumplirá en ningún momento, por lo que se debe decidir cómo de pequeña debe ser la pendiente como para concluir que se está en un estado de equilibrio. El valor de esta pendiente debe estar en el intervalo comprendido entre 0,00001 y 0,01 bar/s.

- **Constante de equilibrio:  $\tau$ (s):** Este parámetro se colocará para la medida  $i$ -ésima de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$t = \frac{i}{\tau^2} \quad (3)$$

que da el mínimo tiempo que transcurre entre la medida  $i$  y el comienzo de la adquisición de datos para la medida  $i + 1$ . Obsérvese que ese tiempo decae considerablemente después de la primera medida.

Este parámetro tiene como intención asegurar que el sistema formado por el líquido de mojado, la membrana y el líquido de desplazamiento haya alcanzado efectivamente el correspondiente equilibrio para las condiciones de flujo y presión dadas. En este sentido es especialmente importante para el primer punto experimental ya que una vez se garantice que la primera medida se obtiene correctamente, el resto de puntos

### 3 - INSTRUMENTACIÓN

experimentales no necesitan tiempos de equilibrio demasiado grandes. El valor de se encuentra comprendido entre 20 s y 5000 s.

- **Número de valores:** Este parámetro corresponde al número mínimo de pares de datos por debajo del cual la experiencia no puede finalizarse automáticamente. Su valor debe estar entre 10 y 1000.
- **Mínimo punto de burbuja (bar):** Con este parámetro se evita que se tomen pares de datos cuando el equilibrio real del sistema no se ha alcanzado aún. Este hecho resulta ser muy importante en el comienzo de la experiencia, ya que la presión crece lentamente y la correspondiente pendiente de la evolución de la presión con del tiempo es muy pequeña incluso sin que corresponda al equilibrio real. Para evitar este error es necesario un conocimiento previo para decidir qué presiones pueden ser consideradas como punto de burbuja real. El valor por defecto de este parámetro es cero, en ese caso todos los pares de datos se adquieren una vez las condiciones para la pendiente se cumplen.

Por último hay que destacar que si se introduce algún valor erróneo de estos parámetros, el sistema automáticamente colocará los valores aceptables más cercanos para dichos parámetros.

Cuando todos los valores de estos parámetros han sido introducidos puede dar comienzo el análisis, para ello primero habrá que decirle al programa cuáles son los valores definitivos de los parámetros pulsando el botón de confirmación que se encuentra situado en la parte inferior de la **figura 3.1.11**.

Hay que prestar especial atención a la correcta introducción de los parámetros de medida ya que una vez se dé comienzo al análisis los valores de dichos parámetros **no podrán modificarse**.

En cuanto se pulse el botón START para dar comienzo al análisis, el programa procederá al proceso de adquisición de datos y pasará a la pantalla de datos de salida que se muestra en la **figura 3.1.12**, en la que se muestran los datos que se van obteniendo durante el experimento.

En esta pantalla se muestra lo siguiente:

En gráfica izquierda se grafica la evolución en tiempo real de la presión con el tiempo, la cual se va graficando con el promedio de las últimas diez lecturas de la presión y sus correspondientes instantes de tiempo. Cuando se haya alcanzado el equilibrio los correspondientes valores de flujo y presión son adquiridos como un par de datos correcto y se muestran en la tabla inferior derecha, mientras que los valores de la permeabilidad se muestran en la tabla superior derecha; y además los puntos experimentales se dibujan en la gráfica de la derecha para conformar la gráfica del flujo en función de la presión.

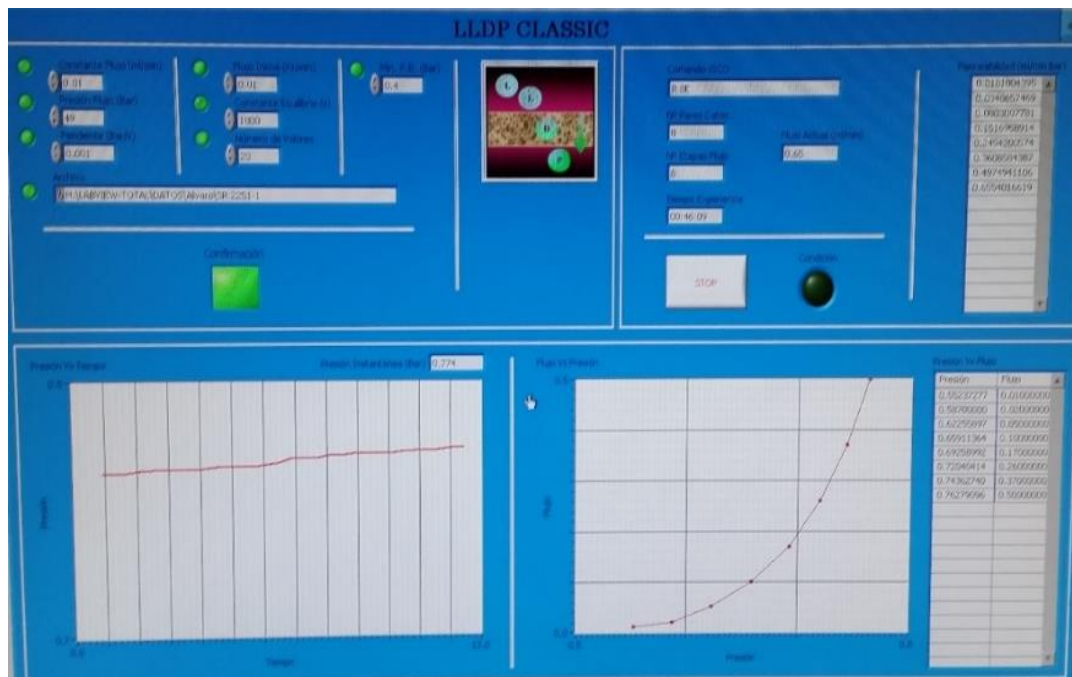


Figura 3.1.12: Pantalla de datos de salida.

Además la tabla de permeabilidades tiene gran importancia porque da una idea de que la experiencia va por buen camino siempre que la permeabilidad vaya aumentando. Mientras que cuando el valor de la permeabilidad tiende a hacerse constante nos indica que la experiencia está próxima a finalizar.

Cabe destacar que durante el experimento, cada vez que se tome un punto experimental el programa emitirá una señal acústica para avisar al experimentador.

Ahora bien, llegará un momento en el que el experimento llegue a su fin, en la práctica esto ocurrirá cuando la permeabilidad alcance un valor prácticamente constante. De todas formas el programa puede poner fin a la experiencia de manera automática:

- Una regla implementada en el programa es que la experiencia se finalizará automáticamente cuando cinco pares de datos consecutivos lleven a que la permeabilidad sea decreciente, es decir,  $L_{i+1} < L_i$ , con  $i = 1, 2, \dots, 5$ .

Ésta es la manera normal de que se detenga el análisis, aunque por razones de seguridad otras causas pueden poner fin al análisis de forma automática:

- La presión aplicada es mayor que la presión máxima que puede medir el transductor.
- Siete valores consecutivos de la presión de equilibrio son decrecientes, lo cual puede ser ocasionado por diferentes motivos como ruptura de la muestra, mojado inadecuado o cierre incorrecto de la celda, entre otros.

Además también se puede detener el análisis manualmente, para ello hay un botón STOP (Ver figura 3.1.13) para detener el análisis, que puede ser pulsado por el operador para detener el análisis cuando él decida.

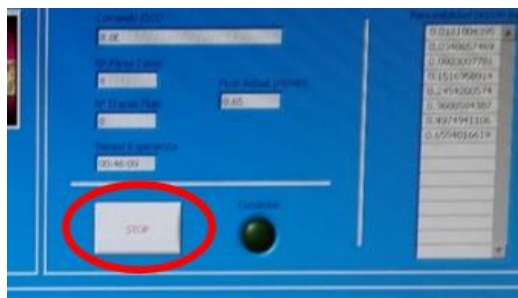


Figura 3.1.13: Botón STOP.

### ❖ Tratamiento de datos.

En cuanto el análisis finalice el programa habrá generado una serie de datos experimentales; si dicho análisis finaliza de manera satisfactoria se procederá seguidamente al análisis de los mismos, para ello se ejecuta el programa ejecutable GRABAR.exe. Una vez se ejecute dicho programa habrá que introducir unos parámetros de entrada, que serán los datos necesarios para convertir los datos porosimétricos en las distintas distribuciones referentes a los poros (De las cuales ya se habló en el la sección anterior) y en otras informaciones relevantes.

Estos parámetros hacen referencia a los elementos utilizados en la realización de los experimentos y serán los siguientes:

- **Tensión interfacial (dina/cm):** Este parámetro relaciona la presión aplicada para abrir los poros con el radio de los mismos, su valor dependerá de los dos líquidos que se utilicen en los experimentos.
- **Radio de la celda (cm):** Lo que se necesita conocer para poder convertir los datos de presión y de flujo en valores de permeabilidad es el área de la membrana, para este caso de membranas planas y para la celda que se utiliza en los experimentos (De la que ya se ha hablado más arriba) el valor de esta área vendrá determinado por el radio del anillo de la celda.
- **Espesor de la membrana (µm):** Este parámetro está relacionado con la longitud de los poros y es necesario para convertir los datos de permeabilidad en el correspondiente número de poros. El valor de este parámetro depende del tipo de membrana que se utilice; ya que para membranas simétricas este valor coincide con el espesor de la membrana, mientras que para membranas asimétricas este valor coincide con el espesor de la capa activa. En la mayoría de los casos este parámetro es difícil de estimar aun utilizando análisis de imágenes de cortes transversales de la membrana y además debe ser corregido, mediante un factor adecuado, dependiendo de la tortuosidad de los poros.
- **Viscosidad (cP):** El valor de la permeabilidad será el del líquido de desplazamiento. Hay que tener en cuenta, dentro del par de líquidos que se utiliza, cuál se utiliza como líquido de mojado y cuál se utiliza como líquido de desplazamiento porque la viscosidad de uno y de otro es diferente.

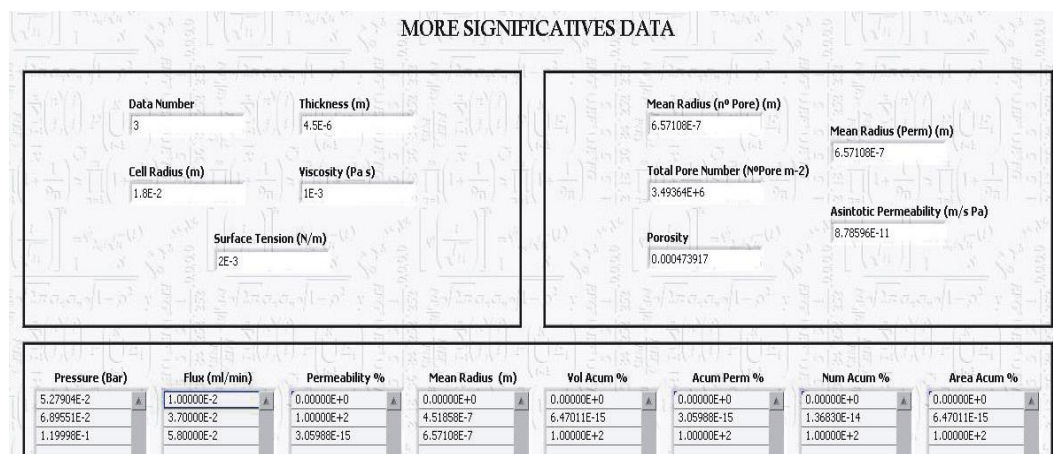
Los dos primeros parámetros son necesarios para convertir presiones aplicadas en tamaños de poro, por tanto usando sólo esos parámetros se puede conseguir una

### 3 - INSTRUMENTACIÓN

distribución de permeabilidad como la contribución a la permeabilidad total de los distintos tamaños de poro presentes en la membrana. Los otros dos parámetros están relacionados con el flujo de líquido a través de la membrana, a partir del cual se puede conocer cuántos poros de un cierto tamaño son necesarios para producir tal permeabilidad.

A partir de todos estos parámetros se pueden obtener distribuciones de poros, de áreas de poros e incluso de volumen de poros.

Después de introducir todos estos parámetros, el programa procederá al tratamiento de los datos obtenidos, para ello realizará los correspondientes cálculos a través del modelo de Grabar-Nikitine, que ya se explicó en el capítulo anterior, mostrando en pantalla (Mostrada en la **figura 3.1.14**) y proporcionando como resultado unos ficheros en los cuales se muestran tanto los parámetros de entrada para realizar los experimentos y los datos experimentales obtenidos, como los resultados experimentales procedentes del tratamiento de datos realizado.



**Figura 3.1.14:** Captura de pantalla del modelo de Grabar-Nikitine en la que se muestra toda la información acerca del análisis de una membrana.

En esta pantalla de resultados experimentales se muestran varias secciones, cada una haciendo referencia a una parte distinta de los experimentos, en las cuales se muestra lo siguiente:

- En la sección superior izquierda se muestran los valores de los parámetros de entrada referentes a los elementos utilizados durante los experimentos, los cuales ya se han descrito anteriormente.
- En la sección superior derecha se muestran los resultados obtenidos a partir de los datos experimentales para el modelo de Grabar-Nikitine, utilizado para este propósito. Estos resultados serán: Los radios promedio de poro, para la distribución de poros y la distribución de permeabilidad, la permeabilidad asintótica, la densidad total de poros y la porosidad.
- En la sección inferior se varias columnas que hacen referencia a los datos experimentales obtenidos y a los resultados para cada par de datos obtenido; cada una de estas columnas se refiere a:



### 3 - INSTRUMENTACIÓN

- En la primera columna se indican los datos de **presión** para cada estado de equilibrio correspondientes al flujo suministrado.
- En la segunda columna se indican los datos del **flujo** que lleva a cada estado de equilibrio, correspondientes a la presión suministrada por la bomba.
- En la tercera columna se indican los datos **permeabilidad** como la contribución porcentual de un intervalo dado de tamaños de poro a la permeabilidad total.
- En la cuarta columna se indica el **radio medio** de cada intervalo de acuerdo con la ecuación de Cantor.
- En las cuatro siguientes columnas se muestran los resultados de las distribuciones acumulativas en **volumen**, en **permeabilidad**, en **número de poros** y en **área**. Las cuales están comprendidas entre el 0%, correspondiente al tamaño mínimo de poro, y el 100% que corresponde al tamaño más grande presente en la distribución (Radio máximo de poro).

Finalmente toda esta información que se muestra en pantalla también se recopila en ficheros que recogen esta misma información. Éstos son útiles a la hora de realizar otros tratamientos de datos como pueden ser representaciones gráficas, histogramas, obtención de otros resultados distintos a los que el algoritmo puede calcular y otras muchas aplicaciones que dependen del estudio que se quiera realizar y del modelo teórico que se utilice para los experimentos.

#### **3.2- INSTRUMENTACIÓN UTILIZADA PARA EL ANÁLISIS DE IMÁGENES SEM.**

En cuanto al análisis de las imágenes SEM de la superficie porosa de las membranas, estas imágenes fueron realizadas en el centro de investigación alemán Helmholtz-Zentrum Geesthacht. Las imágenes SEM fueron tomadas sobre sendas membranas experimentales (parte de una tesis doctoral en curso) que se pretendían utilizar como soporte de membranas asimétricas de Nanofiltración.

Ahora bien, para el análisis de las mismas se utilizó el software libre **ImageJ**, el cual es un programa utilizado para el procesamiento de imagen digital de dominio público programado en Java y desarrollado en el National Institutes of Health.

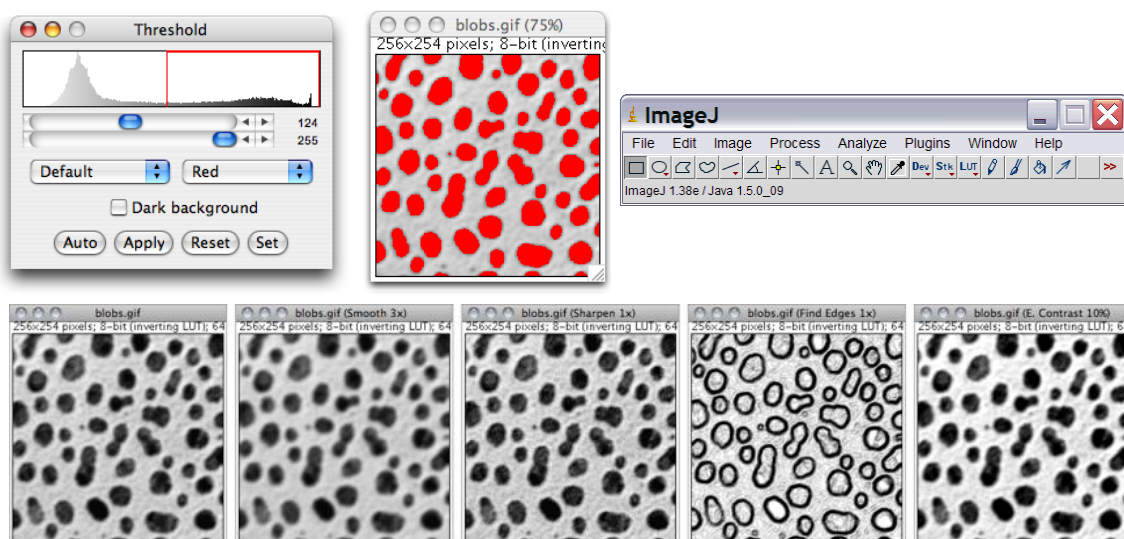
Algunas de las prestaciones más importantes de este software son las siguientes:

- Puede mostrar, editar, analizar, procesar, guardar, e imprimir imágenes de distintas resoluciones como pueden ser: 8 bits (con 256 colores), 16 bits (con 65.536 colores) o 32 bits (con 4.294.967.296 de colores)
- Puede leer varios formatos de imagen incluyendo los siguientes formatos: .tiff, .png, .gif, .jpeg, .bmp, .dicom, .fits, así como formatos .raw.
- Puede realizar distintos cálculos referentes a la imagen que se esté procesando, como:
  - Calcular el área y las estadísticas de valor de píxel de selecciones definidas por el usuario.
  - Medir distancias y ángulos.
  - Hacer histogramas de densidad y gráficos de línea de perfil.

### 3 - INSTRUMENTACIÓN

- Es compatible con las funciones estándar de procesamiento de imágenes tales como:
  - Operaciones lógicas y aritméticas entre imágenes.
  - Manipulación del contraste de la imagen.
  - Suavizado de la imagen.
  - Análisis de Fourier de la imagen.
  - Detección de bordes.
  - Aplicación de distintos filtros.
  - Transformaciones geométricas: Ampliar, rotación, etc.

Algunas de las posibilidades que puede ofrecer este software se muestran a continuación en la **figura 3.2.1**:



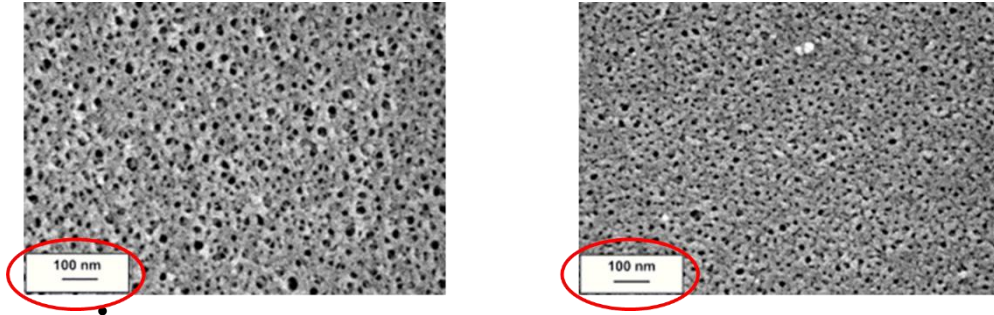
**Figura 3.2.1:** Algunas posibilidades de procesamiento de imagen que puede ofrecer ImageJ.

En nuestro caso, las funciones de este software que se utilizaron para realizar el análisis de imagen de las superficies de las membranas fueron las siguientes:

- En primer lugar la imagen en blanco y negro ha de convertirse en una imagen de 8 bits en la cual se establecerán 256 niveles distintos de grises para poder determinar hasta qué nivel se considera poro y hasta cuál de ellos se considera superficie de membrana. Esto es algo bastante subjetivo que dependerá en gran medida del experimentador.
- Después se establecerá la escala en la cual se deberán medir las longitudes en la imagen. Esta escala viene definida en cada imagen, lo cual puede observarse en la **figura 3.2.2**, y se determina para que cada píxel mida una determinada longitud que nosotros estableceremos.
- Una vez establecidos los niveles de gris y la escala en la que se medirá la imagen, han de determinarse las dimensiones de la superficie de la membrana representada en la imagen que se analiza y cuáles serán los poros presentes en la superficie de la membrana representada en dicha imagen.

### 3 - INSTRUMENTACIÓN

- Por último se dará la orden al programa para que calcule las áreas de los poros presentes en la superficie de la membrana representada en la imagen que analizamos y se obtendrá un archivo con todos estos datos para luego ser tratados.



**Figura 3.2.2:** Escala que sirve para cada imagen para determinar el tamaño del píxel.

**REFERENCIAS**

[1] J. I. Calvo, A. Bottino, G. Capannelli, A. Hernández, Pore size distribution of ceramic UF membranes by liquid–Liquid displacement porosimetry, *Journal of Membrane Science* 310 (2008) 531–538.

[2] J. I. Calvo, A. Bottino, G. Capannelli, A. Hernández, Comparison of liquid–liquid displacement porosimetry and scanning electron microscopy image analysis to characterize ultrafiltration track-etched membranes, *Journal of Membrane Science* 239 (2004) 189–197.

[3] R. Peinador, Characterization of ultra and nanofiltration commercial filters by liquid-liquid displacement porosimetry.

## 4- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe detalladamente todo el procedimiento necesario para realizar los análisis de las membranas mediante LLDP. El procedimiento comprende tres etapas previas fundamentales las cuales son: preparación de los líquidos porosimétricos, adecuado mojado de las muestras a analizar y finalmente preparación del sistema para la realización del análisis. A continuación comentamos cada una de estas etapas.

### 4.1- PREPARACIÓN DEL PAR DE LÍQUIDOS USADO PARA LOS EXPERIMENTOS.

Existen distintos pares de líquidos inmiscibles que son utilizados para el análisis por porosimetría por desplazamiento líquido-líquido, los cuales deben elegirse de acuerdo con la porosidad y el tamaño de poro esperados para la membrana que se vaya a analizar.

Estos pares de líquidos se obtienen mediante separación de una mezcla que contenga dichos líquidos. Se hace así para evitar que durante los experimentos tengan lugar procesos de difusión entre los líquidos y éstos sean realmente inmiscibles; de esta manera, tras el proceso de mezcla y posterior separación de ambas fases, cada uno de los líquidos resultantes de la separación estarán ya saturados del otro o de los otros líquidos.

Las mezclas que normalmente se utilizarán serán de agua destilada y uno o varios alcoholes.

En este trabajo se utilizó una mezcla binaria de agua e isobutanol en una proporción 1/1 en volumen; la cual se prepara siguiendo el siguiente proceso:

- En primer lugar se parte de un embudo de decantación, como el que se muestra en la imagen adjunta (**figura 4.1.1**), adecuadamente limpio (para ello se utilizó agua y jabón) y seco. Después se vierte en el embudo el agua y el isobutanol en la proporción antes mencionada.



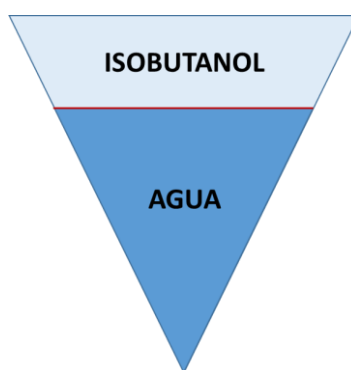
**Figura 4.1.1:** Embudo de decantación.

El agua será destilada mientras que el isobutanol procede de Scharlab (calidad reactivo) y se usa tal cual se recibe del fabricante.

#### 4 - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La mezcla debe agitarse al menos durante cinco minutos abriendo, cada treinta segundos aproximadamente, el tapón del embudo para que se eliminen los vapores generados al agitar.

- Después se deja reposar la mezcla durante varias horas para permitir la completa separación de fases; de forma que la fase alcohólica quedará en la parte de arriba del embudo y la fase acuosa quedará en la parte de abajo, tal como se indica en la **figura 4.1.2**. Esta separación de fases se habrá completado cuando aparezca una interfase perfectamente definida, de manera que:



**Figura 4.1.2:** Esquema de la separación de líquidos en el embudo de decantación.

- Por último se recogerá cada uno de los líquidos por separado ya que uno será utilizado para mojar la membrana y el otro para llenar la bomba del porosímetro.

Entonces ya estarán los líquidos listos para utilizarse. Debido a que los experimentos se realizan a temperatura ambiente, es conveniente que se prepare la mezcla de los líquidos también a temperatura ambiente.

A la hora de preparar la mezcla de líquidos se deben considerar algunos aspectos:

- Hay que tener en cuenta que dependiendo de la compatibilidad con los líquidos utilizados de los materiales de los que se compone la membrana, se puede utilizar la fase acuosa como líquido de desplazamiento y la fase alcohólica como líquido de mojado o al revés.
- Por otro lado, dependiendo del par de líquidos utilizado y de cuál de ellos se utilice como líquido de desplazamiento, habrá que tener en cuenta que la viscosidad será distinta y además dependerá de la temperatura de trabajo. Mientras que, la tensión superficial entre las dos fases líquidas dependerá sólo de la composición de las mismas y no de cuál de ellas sea desplazante, aunque también dependerá de la temperatura de trabajo.

A lo largo de las experiencias recogidas en este trabajo se utilizó la fase acuosa (Agua destilada) como líquido de desplazamiento y la fase alcohólica (Isobutanol) como líquido de mojado para las membranas.

Sabemos que para una temperatura ambiente de 20°C se tiene que la tensión superficial entre el agua y el isobutanol es de 1,9 mN/m y la viscosidad del agua desplazante será de 0,9 mPa·s.

Si bien en nuestros experimentos no se controló la temperatura de la habitación, los valores de estos parámetros cambian muy poco dentro del intervalo habitual de trabajo (Entre 20-25 °C).

### **4.2- MOJADO DE LAS MEMBRANAS.**

En este proceso se usará una de las fases líquidas (en nuestro caso ya comentamos que se usó la fase alcohólica que se mantiene en la parte alta del embudo de decantación). En un recipiente limpio se coloca la membrana en contacto con dicho líquido para que éste vaya penetrando en todos sus poros. El tiempo de mojado puede variar mucho, desde minutos hasta varias horas, dependiendo del tipo de membrana y de los materiales de los que esté fabricada, aunque el tiempo de mojado puede reducirse notablemente si éste se lleva a cabo en condiciones de vacío.

Para este trabajo se aceleró el proceso de mojado de la membrana mediante una trompa de vacío conectada a un grifo del laboratorio cuya capacidad de producir vacío se basa en el bien conocido efecto Venturi, tal como se muestra en la **figura 4.2.1**. Para asegurar un buen mojado de las membranas éstas permanecieron mojando en vacío durante un tiempo entre 40 minutos y 1 hora, antes de utilizarse en los experimentos.



**Figura 4.2.1:** Bomba de vacío utilizada para el mojado de las membranas.

### **4.3- LLENADO DE LA BOMBA Y PURGA DE LA BOMBA Y DEL MANÓMETRO.**

En esta parte del proceso se utilizará únicamente la otra fase líquida (en este caso la fase acuosa), con la cual se rellenará la bomba para posteriormente llevar a cabo los experimentos. Para ello se coloca la bomba en posición de llenado y se programa para que se rellene. Cuando la bomba se está llenando puede ocurrir que se formen burbujas de aire durante el proceso, las cuales pueden conducir a errores en los experimentos, para evitar esto se deben eliminar estas burbujas de aire (lo que se conoce como purgado de la bomba). Para ello se abrirá la celda de membrana y se suministrará con la bomba un pequeño flujo de líquido, conforme empieza a salir el líquido por la celda también saldrán las burbujas de aire y cuando éstas dejen de aparecer se apaga la bomba y ésta ya estará lista para su uso.

Otro aspecto a tener en cuenta es que también puede ocurrir que se formen burbujas de aire en el manómetro, éstas pueden falsear la lectura del manómetro y proporcionar valores erróneos de la presión. Para eliminarlas (así pues para purgar el manómetro) se suministrará con la bomba un pequeño flujo de líquido, para que salgan las burbujas se golpean con cuidado las tuberías que conectan la bomba y la celda con el manómetro y se comprueba que las burbujas de aire vayan

#### 4 - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

por el tubo conectado al manómetro. Cuando por este último tubo no aparezcan burbujas se apaga la bomba, y el manómetro ya está listo para su uso en los experimentos.

Una vez se hayan realizado los procesos anteriores ya se está en condiciones de realizar los experimentos con las membranas.

#### **4.4- PUESTA EN MARCHA DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.**

Por último, antes de realizar un experimento de caracterización de las membranas mediante LLDP, se deberán poner a punto previamente todos los elementos que forman el dispositivo experimental (Bomba, transductor de presión y software de adquisición de datos), de los cuales ya se habló detalladamente en el capítulo anterior. Para ello se procederá de la siguiente manera:

- En primer lugar se coloca la membrana previamente mojada en la celda, teniendo especial cuidado de que su capa activa se encuentre sobre el anillo de teflón de la celda (y en contacto con el líquido mojante) y de que la membrana sobresalga por ese anillo. A continuación se aprietan las piezas de la celda, hay que asegurarse de que las piezas de dicha celda se encuentran bien apretadas para evitar fugas del líquido durante el experimento.
- Después se debe poner en marcha el software de adquisición de datos, el cual se encarga, entre otras cosas, de poner en marcha todo el dispositivo experimental para dar comienzo a los experimentos.
  - Para ello, antes de decirle al software que dé comienzo a los experimentos se deben introducir los valores de los parámetros que determinan bajo qué condiciones se realizarán los experimentos. Estos parámetros son los siguientes:
    - Flujo inicial: Parámetro que informa sobre el flujo de líquido suministrado por la bomba cuando da comienzo el experimento.
    - Constante de flujo: Parámetro que controla los intervalos de incremento de flujo a partir del flujo inicial y de la correspondiente medida.
    - Presión máxima: Parámetro que da cuenta del valor máximo de la presión que puede medir el transductor de presión del equipo.
    - Pendiente: Parámetro que controla si durante el experimento se ha llegado o no al equilibrio, por tanto controla si la experiencia puede ya finalizarse o no.
    - Constante de equilibrio: Parámetro que da cuenta del mínimo tiempo que transcurre entre una medida y el comienzo de la adquisición de datos para la siguiente medida.
    - Número de valores: Parámetro que informa sobre el mínimo número de pares de datos para que la experiencia pueda finalizar de manera automática.
    - Mínimo punto de burbuja: Parámetro que controla el hecho de que los pares de valores adquiridos en cada medida corresponden realmente a estados de equilibrio.

Una vez introducidos todos estos parámetros, ya se le puede decir al software que inicie el experimento y la correspondiente adquisición de datos experimentales, para después poder analizarlos y tratarlos con el fin de obtener conclusiones de los mismos.



Como último comentario ha de tenerse muy en cuenta que, a la hora de realizar todos y cada uno de los experimentos, se deberá seguir todo este procedimiento descrito detalladamente en los apartados previos.

### **4.5- TRATAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS.**

En esta sección se describirán los modelos utilizados para el tratamiento y ajuste de los datos experimentales obtenidos en las técnicas de porosimetría por desplazamiento líquido-líquido y de análisis de imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido.

#### **4.5.1- TRATAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES PARA LA POROSIMETRÍA POR DESPLAZAMIENTO LÍQUIDO-LÍQUIDO.**

Experimentalmente se obtienen los datos del flujo  $J_i$  a través de todos los poros desde un cierto tamaño  $r_i$  en adelante, para la presión  $P_i$  correspondiente, luego se tiene que:

$$J(r_i, P_i) = \frac{\pi P_i}{8\eta l} \int_{r_i}^{\infty} r^4 n(r) dr \quad (1)$$

Con lo que la permeabilidad experimental que se obtiene será debida a todos los poros desde un cierto tamaño  $r_i$  en adelante, para la presión  $P_i$  correspondiente, lo que lleva a que:

$$L(r_i, P_i) = \frac{J(r_i, P_i)}{P_i} = \frac{\pi}{8\eta l} \int_{r_i}^{\infty} r^4 n(r) dr \quad (2)$$

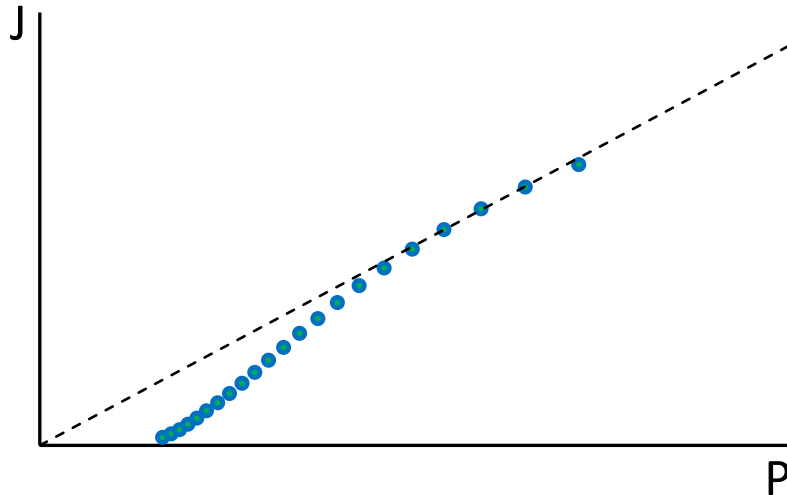
Siendo  $r_i$  el radio de poro más pequeño que se puede abrir para la presión  $P_i$ , el cual estará relacionado con esta última a través de la ecuación de Cantor.

A partir los datos de flujo y presión, y a través del modelo expuesto más arriba se pueden relacionar dichos datos con las distribuciones de poros, de tamaños de poro, de permeabilidades, de áreas de poro, etc. Mediante dichas distribuciones se puede caracterizar cualquier membrana y se puede obtener toda la información acerca de ella.

En la literatura existen varios modelos teóricos para poder calcular todos los parámetros necesarios para caracterizar cualquier membrana [4]. Cada uno de estos modelos de datos obtenidos a través el experimento; ambos algoritmos necesitan los datos del flujo de líquido a través de la membrana y de la correspondiente presión aplicada por el líquido para poder llevarse a cabo. A continuación se expondrán los dos modelos utilizados para este trabajo.

Grabar y Nikitine [4] desarrollaron un algoritmo basado en los pares de datos de flujo y presión para obtener información de las distribuciones continuas de poros y de permeabilidad, así como otras magnitudes relevantes, a partir de un conjunto discreto de datos.

Si se ha obtenido un conjunto de  $k$  parejas de datos flujo-presión estos datos de flujo y presión corresponden a puntos de la gráfica del flujo en función de la presión, estos puntos se obtienen cuando poros de distinto tamaño van abriéndose debido a la presión ejercida por el líquido y como consecuencia aumenta el flujo a través de la membrana. Dichos puntos conforman la gráfica experimental que se muestra en la **figura 4.5.1**.



**Figura 4.5.1:** Gráfica experimental obtenida para el flujo en función de la presión.

A partir de la gráfica del flujo en función de la presión (Ver **figura 4.5.1**) y utilizando únicamente la ecuación de Cantor se puede obtener la distribución de permeabilidad como contribución a la permeabilidad total de los poros de tamaño  $k$ -ésimo presentes en la membrana.

Mientras que para obtener la distribución del número de poros abiertos, por unidad de superficie, partiendo de los datos cada incremento en el flujo correspondiente a cada incremento en la presión, debemos considerar un modelo de transporte como en este caso es el modelo de Hagen-Poiseuille.

Empezando a partir del modelo de Hagen-Poiseuille (Ecuación (20)) que relaciona el flujo, la presión, el número de poros por unidad de superficie y el radio de los mismos. Entonces el flujo de líquido a la presión  $P$ , que pasa a través de los poros cuyo radio está entre  $r$  y  $r + dr$  será:

$$J dr = \frac{\pi P r^4}{8\eta l} n(r) dr \quad (3)$$

El flujo total a través de la membrana a esa presión, se debe a poros de radio entre  $r$  y  $r_{max}$ . Por integración de la ecuación anterior entre  $r$  y  $r_{max}$  se obtiene:

$$J = \frac{\pi P}{8\eta l} \int_r^{r_{max}} r^4 n(r) dr \quad (4)$$

Diferenciando la ecuación anterior y utilizando la ecuación de Cantor para substituir  $r$  por  $P$  se obtiene la distribución en el número de poros abiertos para cada incremento en la presión,  $n(r)$ , mediante la siguiente expresión:

$$n(r) = \frac{8\eta l P^5}{\pi(2\gamma)^5} \left[ \frac{dJ}{dP} - \frac{J_{av}}{P_{av}} \right] \quad (5)$$

Aplicando la definición de permeabilidad, y a través de la expresión anterior, se obtiene la distribución de permeabilidad,  $L(r)$ , para cada valor de la presión o del radio de poro, la cual viene dada por:

$$L(r) = \frac{\eta P}{\eta' 2\gamma} \left[ \frac{dJ}{dP} - \frac{J_{av}}{P_{av}} \right] \quad (6)$$

#### 4 - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Donde  $\eta'$  es la viscosidad del líquido de mojado, con lo que la permeabilidad dependerá de la viscosidad relativa del par de líquidos utilizado.

Tanto la presión como el flujo son variables continuas, tal como se observa en las ecuaciones (5) y (6), pero el equipo (Del que se hablará en detalle en el capítulo siguiente) proporciona datos discretos de flujo y presión. Por tanto las distribuciones continuas se pueden transformar en distribuciones discretas tomando las derivadas como el cociente de los correspondientes incrementos finitos en cada etapa del análisis, mientras que los valores  $J_{av}$  y  $P_{av}$  corresponden a los valores promedio de ambas variables en la correspondiente etapa de paso de un dato a otro.

En el siguiente esquema se resume el proceso de discretización de las variables obtenidas de la curva experimental en el paso de la medida  $i$  a la medida  $i + 1 = j$ .

$$dJ \rightarrow \Delta J = J_{i+1} - J_i \quad y \quad J_{av} = J_{ij} = \frac{J_i + J_{i+1}}{2} \quad (7a)$$

$$dP \rightarrow \Delta P = P_{i+1} - P_i \quad y \quad P_{av} = P_{ij} = \frac{P_i + P_{i+1}}{2} \quad (7b)$$

$$dr \rightarrow \Delta r = r_i - r_{i+1} \quad (7c)$$

En términos de las cuales las ecuaciones (1) y (2) y por ende las distribuciones continuas  $n(r)$  y  $L(r)$  se transforman en distribuciones discretas y quedan de la siguiente manera:

- Número de poros abiertos, por unidad de superficie de la membrana, para cada incremento en la presión (o en el radio de poro):

$$n(r) \rightarrow n_{ij} = n(r_{ij}) = \frac{8\eta l (P_{ij})^5}{\pi (2\gamma)^5} \left[ \frac{\Delta J}{\Delta P} - \frac{J_{ij}}{P_{ij}} \right] \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (8)$$

- Incremento en la permeabilidad para cada incremento en la presión (o en el radio de poro):

$$L(r) \rightarrow \Delta L_{ij} = L_{i+1} - L_i = \frac{\eta P_{ij}}{\eta' 2\gamma} \left[ \frac{\Delta J}{\Delta P} - \frac{J_{ij}}{P_{ij}} \right] \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (9)$$

También se puede definir el área que ocupan poros de radio  $r_{ij}$  dado, la cual de la siguiente forma:

$$A_{ij} = n_{ij} \pi r_{ij}^2 \quad (10)$$

Será pues el número de poros con un cierto radio multiplicado por el área ocupada por un poro de ese radio.

Entonces, el número total de poros por unidad de superficie presentes en la membrana,  $n_T$ , y el área total ocupada por todos ellos,  $A_T$ , se pueden calcular de la manera siguiente:

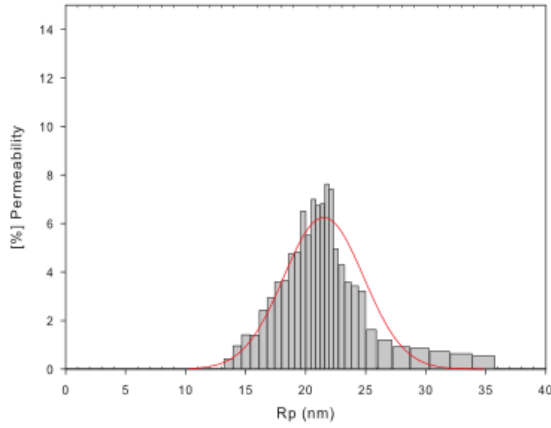
$$n_T = \sum_i n_{i,i+1} \quad (11a)$$

#### 4 - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

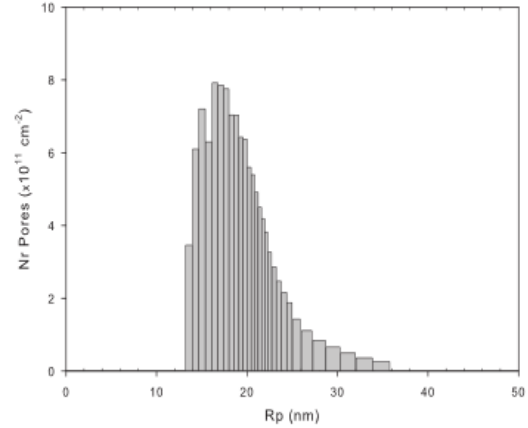
$$A_T = \sum_i A_{i,i+1} \quad (11b)$$

Se observa que tanto  $n_T$  como  $A_T$  son, respectivamente, la suma de todos los poros por unidad de superficie y de todas las áreas de poro correspondientes a todos los radios de poro presentes en la membrana.

Con estas distribuciones discretas se pueden elaborar en función del radio de poro histogramas del número de poros, de la permeabilidad o del área ocupada por los poros, según se muestra en las **figuras** adjuntas **2.2.1.7** y **2.2.1.8**.



**Figura 2.2.1.7:** Histograma de la distribución de permeabilidades en función del radio de poro.



**Figura 2.2.1.8:** Histograma de la distribución del número de poros en función del radio de poro.

Posteriormente estos histogramas se pueden ajustar a una distribución continua mediante algún software de cálculo para así obtener las correspondientes distribuciones continuas en el número de poros, en permeabilidades y en área ocupada por los poros.

➤ Número de poros abiertos para cada incremento en la presión (o en el radio de poro):

$$f(r) \rightarrow f_{ij} = f(r_{ij}) = \frac{n_{i,i+1}}{n_T} \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (12)$$

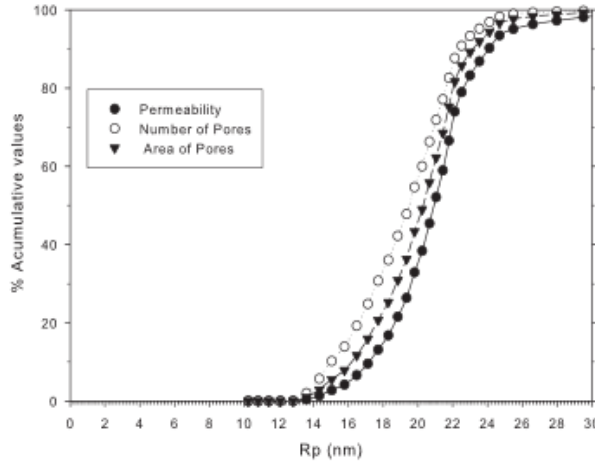
Además todas estas distribuciones se pueden convertir en distribuciones acumulativas usando el siguiente cálculo:

$$\zeta_{ij}(\%) = 100 \sum_{r=0}^i \frac{z_{r,r+1}}{z_{total}} \quad (13)$$

Siendo  $\zeta_{ij}$  el valor acumulativo correspondiente al valor de la distribución  $z_{ij}$ .

Las correspondientes distribuciones acumulativas discretas se representan en función del radio de poro como una serie de puntos los cuales pertenecen a sus respectivas distribuciones acumulativas continuas, también en función del radio de poro, tal como se muestra en la **figura 2.2.1.9**:

#### 4 - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



**Figura 2.2.1.9:** Valores acumulativos correspondientes a las distribuciones en función del radio de poro.

A partir de este modelo es posible hallar las siguientes magnitudes que caracterizan a una membrana:

- **Densidad total de poros:** Este valor se calcula como la suma de la totalidad de los valores de la distribución en el tamaño de poros dividida por el área total de la membrana.

$$N = \sum_{k=i}^n \Delta r_k \frac{8\eta l (P_k)^5}{\pi (2\gamma)^5} \left[ \frac{\Delta J_k}{\Delta P_k} - \frac{J_{av,k}}{P_{av,k}} \right] \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, k \quad (14)$$

- **Radio promedio de poro basado en el número de poros:** Este valor da una idea del tamaño o radio promedio de los poros presentes en la membrana, para calcularlo se pesa cada radio de poro por el número de ellos con ese radio.

$$\langle r \rangle_{number} = \frac{\sum_i n_{i,i+1} r_{i,i+1}}{\sum_i n_{i,i+1}} \quad (15)$$

- **Radio promedio de poro basado en la permeabilidad:** Similar al anterior, pero para calcularlo se pesa cada radio de poro por su contribución a la permeabilidad.

$$\langle r \rangle_{perm} = \frac{\sum_i L_{i,i+1} r_{i,i+1}}{\sum_i L_{i,i+1}} \quad (16)$$

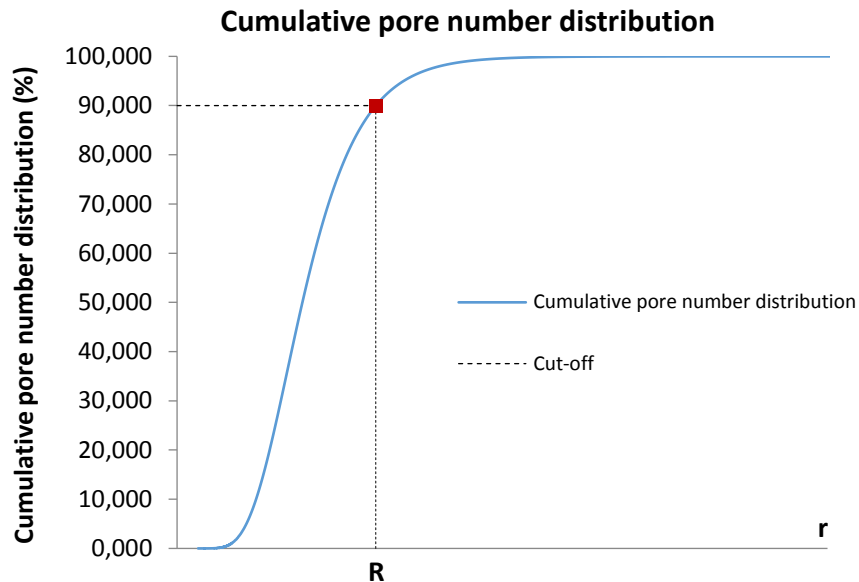
- **Radio promedio de poro basado en el área ocupada por los poros:** Similar a los dos anteriores, pero ahora se pesa cada radio de poro presente en la membrana por el área que ocupan todos los poros de ese tamaño.

$$\langle r \rangle_{area} = \frac{\sum_i A_{i,i+1} r_{i,i+1}}{\sum_i A_{i,i+1}} \quad (17)$$

- **Permeabilidad asintótica:** Este valor da una idea de la permeabilidad total de la membrana para el líquido de desplazamiento utilizado, corresponde a la pendiente de la curva del flujo en función de la presión cuando se han vaciado todos los poros de la membrana.
- **Porosidad:** Expresa la porosidad total de la membrana y se calcula como la suma de todos los valores de la distribución acumulativa de áreas de poro.

$$\theta = \sum_{i=0}^k \zeta_{i,i+1}^{area} \quad (18)$$

- **Peso molecular de cut-off:** Este parámetro da una idea acerca del tamaño de molécula que la membrana va a ser capaz de retener. Su valor se puede estimar encontrando el radio de poro para el cual están abiertos el 90% de los poros de la membrana.



Entonces se debe cumplir que la distribución acumulativa en el número de poros sea del 90% y después relacionar el radio de poro resultante con el tamaño de la molécula que corresponda a dicho radio. Para ello tenemos distintas ecuaciones que funcionan con mayor o menor exactitud según el tipo de soluto del que se trate. Por ejemplo la siguiente ecuación [3] relaciona el peso molecular (Expresado en Dalton) con el radio de Stokes-Einstein, para obtener dicho peso molecular de corte.

$$R = 0,88P_M^{1/3} \quad (19)$$

Por último hay que comentar que este modelo permite realizar un tratamiento razonable basado en datos experimentales, pero este modelo está muy simplificado y no representa las condiciones reales de la membrana. Por ejemplo no se tienen en cuenta ni el ángulo de contacto ni la tortuosidad de los poros.

En conclusión, mediante el modelo de Grabar-Nikitine se obtiene de una manera sencilla y rápida información estructural y funcional acerca de la membrana que se analice.

Otros autores [5] propusieron un método basado en crear una membrana modelo que reproduzca el comportamiento de la membrana real utilizada para el experimento, haciendo que esta membrana modelo tenga el mismo flujo como función de la presión durante el análisis LLDP que la membrana real.

En otras palabras, lo que se desea es ajustar los datos de flujo y presión a una distribución de poros teórica, de manera que la gráfica formada por puntos experimentales se ajuste a una curva teórica continua, tal y como se muestra en la **figura 2.2.1.10**:

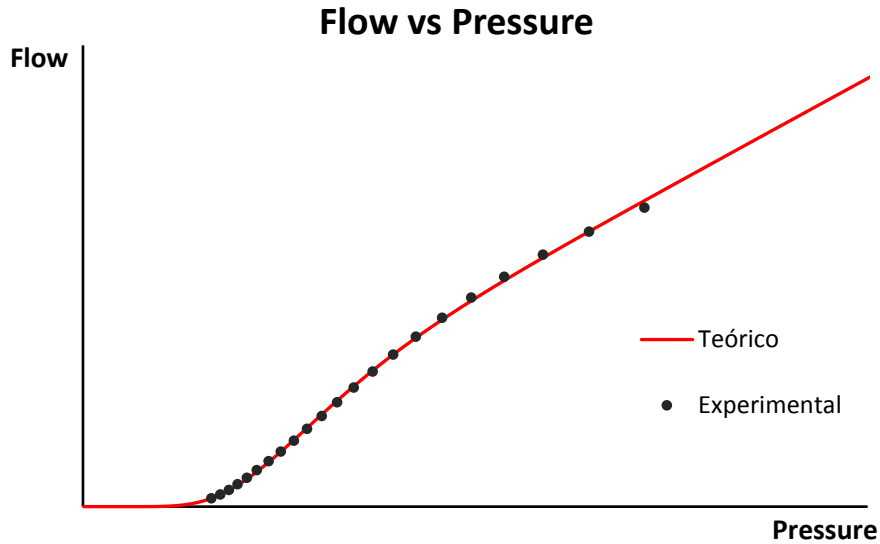


Figura 2.2.1.10: Ajuste de la gráfica flujo-presión.

Para ello el primer paso consiste en definir una distribución de tamaños de poro apropiada para la membrana modelo. De entre todas las funciones de distribución, la distribución log-normal es la más apropiada ya que se adapta muy bien para muchas membranas.

La distribución de tamaños de poro de acuerdo a la distribución log-normal viene dada por la siguiente ecuación:

$$f(r) = \frac{1}{r \ln(S) \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\ln(r/R)}{\ln(S)} \right)^2 \right] \quad (20)$$

Donde el parámetro  $R$  es el radio medio o parámetro de localización y el parámetro  $S$  es la desviación estándar o parámetro de escala.

Por lo tanto la función distribución de poro de la membrana puede obtenerse a partir de la ecuación anterior mediante:

$$n(r) = \frac{N}{r \ln(S) \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\ln(r/R)}{\ln(S)} \right)^2 \right] \quad (21)$$

Donde  $N$  es la densidad total de poros, que es el tercer parámetro de este modelo.

En este modelo el flujo total  $J$  de líquido a través de la membrana para la presión  $P$  se obtendrá combinando las ecuaciones (1) y (20); entonces vendrá determinado por:

$$J(r, P) = \frac{N\pi P}{8\sqrt{2\pi} \ln(S) \eta l} \int_r^\infty (r')^3 \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\ln(r'/R)}{\ln(S)} \right)^2 \right] dr' \quad (22)$$

Por consiguiente, en este modelo, la permeabilidad total  $L$  para la presión  $P$  se obtendrá combinando las ecuaciones (2) y (20); entonces vendrá dada por:

$$L(r, P) = \frac{N\pi}{8\sqrt{2\pi} \ln(S) \eta l} \int_r^\infty (r')^3 \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\ln(r'/R)}{\ln(S)} \right)^2 \right] dr' \quad (23)$$

Donde el radio de poro  $r$  y la presión  $P$  se relacionan a través de la ecuación de Cantor.

#### 4 - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El siguiente paso es obtener los valores de los parámetros  $N$ ,  $S$  y  $R$ ; por ello se deberá realizar un ajuste de los datos experimentales de flujo y de presión obtenidos, de manera que el comportamiento de la membrana modelo se ajuste lo mejor posible al comportamiento de la membrana real.

Para ello se deben dar unos valores iniciales apropiados para los parámetros, este paso cobra gran importancia en aplicaciones prácticas ya que el tiempo requerido para el ajuste depende de lo cerca que dichos valores de los estén.

Una vez dados los valores iniciales de los parámetros, el ajuste de los datos proporcionará unos nuevos valores de dichos parámetros; que serán los que mejor se adaptan a los datos experimentales obtenidos. Para obtener dichos valores de los parámetros se debe cumplir la siguiente condición: La suma de los cuadrados de las diferencias entre el valor experimental del flujo  $J_{k,exp}$  y su correspondiente valor teórico  $J_{k,mod}$  debe ser mínima. Por lo tanto se debe minimizar la suma de los cuadrados de los residuos, la cual viene dada por:

$$\sum_k e_k^2 = \sum_k (J_{k,exp} - J_{k,mod})^2 \quad (24)$$

La bondad del ajuste puede evaluarse mediante un coeficiente de determinación  $R^2$ , el cual se calcula a partir de la varianza residual del flujo y la varianza del flujo (Suma de los cuadrados de las diferencias entre el valor experimental del flujo  $J_{k,exp}$  y su valor medio  $\langle J \rangle$ )

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_k (J_{k,exp} - J_{k,mod})^2}{\sum_k (J_{k,exp} - \langle J \rangle)^2} \quad (25)$$

Finalmente, una de las ventajas de este modelo es que no es necesaria una diferenciación de la ecuación (55) y por tanto, los errores en la aproximación se minimizan.

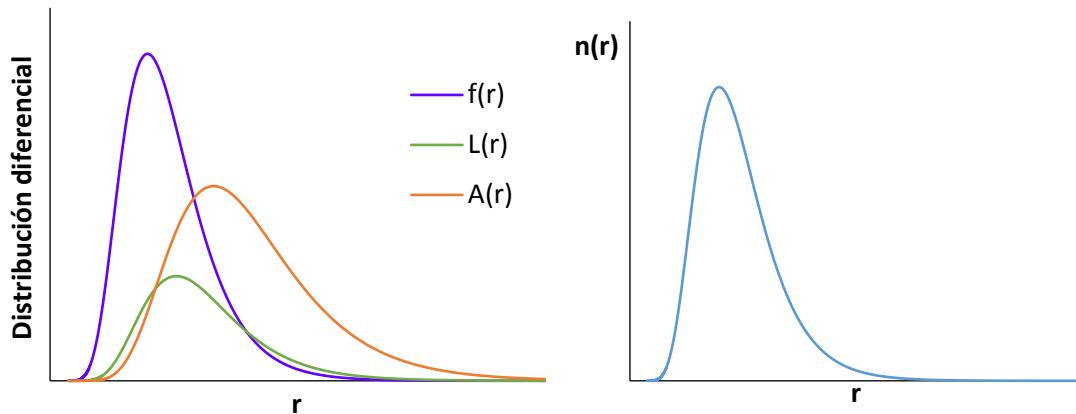
En resumen, a través del método LLDP, se pueden obtener los siguientes resultados experimentales que caracterizan a una membrana:

- Las funciones de distribución diferencial asociadas a cada uno de los siguientes aspectos referentes a la caracterización de membranas:
  - La función distribución de **tamaños de poro**  $f(r)$ .
  - La función distribución en el **número de poros**  $n(r)$ .
  - La función distribución de **permeabilidad**  $L(r)$ .
  - La función distribución de **áreas de poro**  $A(r)$ .

La representación gráfica de cada una de estas funciones es la siguiente:

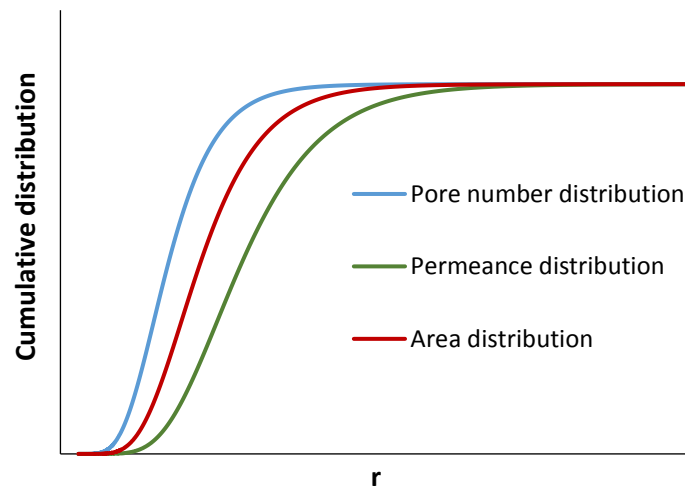


#### 4 - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



- Las **funciones de distribución acumulativa** correspondientes a las distribuciones diferenciales anteriores:
  - La función distribución acumulativa de **tamaños de poro**  $f_{cum}(r)$ .
  - La función distribución acumulativa en el **número de poros**  $n_{cum}(r)$ .
  - La función distribución acumulativa de **permeabilidad**  $L_{cum}(r)$ .
  - La función distribución acumulativa de **áreas de poro**  $A_{cum}(r)$ .

La representación gráfica de cada una de estas funciones es la siguiente:



- La **permeabilidad asintótica**; que es la permeabilidad una vez estén abiertos todos los poros de la membrana, es decir la permeabilidad total,  $L_{total}$ , la cual se calcula mediante la ecuación (50).
- El **radio medio de poro basado en la distribución de poro**, que no es más que el radio de cada poro pesado por la densidad de poros para ese radio, es decir:

$$\langle r \rangle_{number} = \frac{\int_0^{\infty} n(r) r dr}{\int_0^{\infty} n(r) dr} = \frac{\int_0^{\infty} n(r) r dr}{N} = \int_0^{\infty} f(r) r dr \quad (26)$$

#### 4 - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- El **radio medio de poro basado en la permeabilidad**, que no es más que el radio de cada poro pesado por la permeabilidad para ese radio de poro, es decir:

$$\langle r \rangle_{perm} = \frac{\int_0^{\infty} L(r) r dr}{\int_0^{\infty} L(r) dr} = \int_0^{\infty} L(r) r dr \quad (27)$$

- El **radio medio de poro basado en el área**, que no es más que el radio de cada poro pesado por el área que ocupan los poros con ese radio, es decir:

$$\langle r \rangle_{area} = \frac{\int_0^{\infty} A(r) r dr}{\int_0^{\infty} A(r) dr} \quad (28)$$

- El **peso molecular cut-off** para la membrana, el cual se puede estimar encontrando el radio de poro para el cual están abiertos el 90% de los poros de la membrana.

Con lo cual habrá de cumplirse que la distribución acumulativa en el número de poros es del 90% y relacionar el radio de poro resultante con la ecuación (19) para poder obtener dicho peso molecular.

Luego el proceso es el siguiente:

$$n_{cum}(r) = 90 \rightarrow R = 0,88P_M^{1/3} \rightarrow P_M = \left(\frac{R}{0,88}\right)^3$$

- La **porosidad** de la membrana, si se conoce la superficie de la membrana total, como la superficie de la membrana dividida entre la superficie ocupada por los poros, o sea:

Si la porosidad se definió anteriormente según la ecuación (3) como:

$$\theta = \frac{A_p}{A_t} = 1 - \frac{A_m}{A_t} \quad (29)$$

Pero la porosidad también se define como la fracción del área total de la membrana que ocupan los poros presentes en ella, por lo que si se tiene en cuenta la definición de distribución de área ocupada por los poros, la porosidad se calculará así:

$$\theta = \int_0^{\infty} A(r) dr = \pi N \int_0^{\infty} r^2 f(r) dr \quad (30)$$

Aquí finaliza la descripción y el análisis detallados del tratamiento de los datos para la técnica de la porosimetría por desplazamiento líquido-líquido.

#### **4.5.2- TRATAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES PARA EL ANÁLISIS DE IMÁGENES SEM.**

Cuando se ha analizado la imagen de la superficie de las membranas con el software ImageJ, lo que se obtiene son datos acerca de:

- El área de cada poro de la membrana que viene representado en la imagen que se proporciona.

#### 4 - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- El radio equivalente o radio Feret que corresponde a un poro circular de dicho área.
- Dimensiones de la superficie de la membrana que viene representada en la imagen proporcionada.

Una vez obtenidos estos datos, mediante cualquier software de tratamiento de datos se pueden tratar esos datos para:

- Poder realizar un histograma de los radios de poro obtenidos para posteriormente ajustarlo a una cierta distribución y poder hallar el radio promedio de los poros de la membrana.
- Calcular el área total de los poros presentes en la imagen que se analizamos.
- Hallar el área total de la superficie de la membrana que viene representada en la imagen analizada.
- Mediante los dos resultados anteriores se podrá determinar la porosidad de la superficie de la membrana que viene representada en la imagen que analizamos, calculando el porcentaje del área total que está ocupada por los poros presentes.

## REFERENCIAS

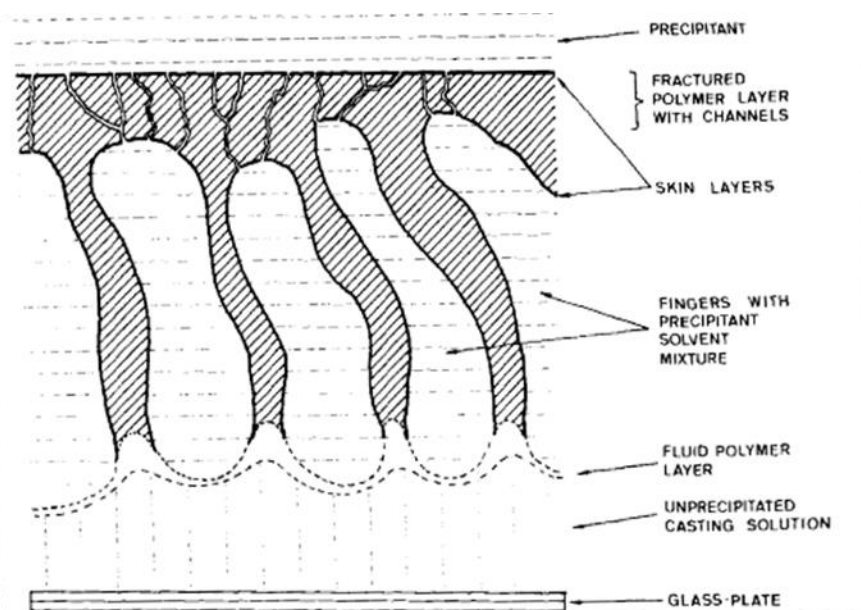
- [1] R. Peinador, Characterization of ultra and nanofiltration commercial filters by liquid-liquid displacement porosimetry, Tesis Doctoral, Univ. de Valladolid, España (2013).
- [2] L. Palacio, Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas, Tesis Doctoral, Univ. de Valladolid, España (1999).
- [3] J. I. Calvo, R. Peinador, P. Prádanos, L. Palacio, A. Bottino, G. Capannelli, A. Hernández, Liquid-liquid displacement porometry to estimate the molecular weight cut-off of ultrafiltration membranes, *Desalination* 268 (2011) 174–181
- [4] Ken R. Morison, A comparison of liquid-liquid porosimetry equations for evaluation of pore size distribution, *Journal of Membrane Science*, 325 (2008) 301-310.
- [5] E. Antón, J. I. Calvo, J. R. Álvarez, A. Hernández, Fitting approach to liquid-liquid displacement porosimetry based on the log-normal pore size distribution, *Journal of Membrane Science*, 470 (2014) 219-228.

## 5- RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En este capítulo se van a exponer, en primer lugar, todos los resultados experimentales obtenidos a través de los análisis realizados mediante los métodos de porosimetría por desplazamiento líquido-líquido (LLDP) y de análisis de las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), cuyos mecanismos se han expuesto detalladamente en el capítulo 2. Después se analizarán estos resultados y se compararán los resultados obtenidos por cada uno de los mencionados métodos para obtener conclusiones no sólo acerca de las membranas, sino también acerca de las ventajas y desventajas de cada uno de dichos métodos.

### 5.1- CARÁCTERÍSTICAS DE LAS MEMBRANAS ESTUDIADAS.

En este trabajo se han caracterizado dos tipos de membrana asimétrica experimental proporcionados por el centro de investigación alemán Helmholtz-Zentrum Geesthacht, las cuales se identifican por los números de serie 12/004 y 15/014. Dichas muestras forman parte del trabajo de una de sus estudiantes de doctorado (Judith Bruanuer) a la cual agradecemos haya cedido las muestras necesarias para nuestro estudio. Estas membranas han sido obtenidas a partir del polímero Poliacrilonitrilo (PAN) por el método habitual de inversión de fases (del cual ya se habló en el primer capítulo) y la estructura general de sus cortes transversales coincide con la estructura característica de este tipo de membranas [1] tal como se indica en la **figura 5.1.1**.



**Figura 5.1.1:** Obtención de las membranas a partir de PAN.

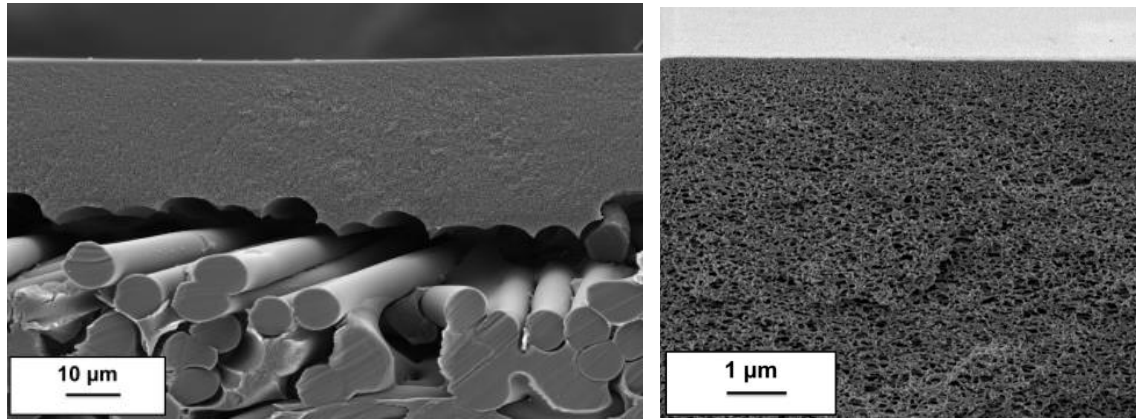
Como se puede observar en esta imagen se aprecia en la parte más superficial de la membrana la llamada “piel” que está formada por el polímero que emigra hacia la superficie disolución-aire durante el proceso de evaporación del disolvente. Dicha capa superficial presenta pequeñas fracturas o huecos que constituyen los poros de la capa activa; debajo de esta piel polimérica se encuentran las celdas formadas por el precipitante disperso en la disolución polímero-disolvente cuando éste último se evapora. Esta capa interna denominada “substrato” está constituida asimismo de huecos o poros de mayor tamaño cuya función es dar estabilidad mecánica a la membrana resultante.

De cada una de estas membranas se han obtenido imágenes tanto de cortes transversales como de su superficie mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Como ejemplo, en las **figuras 5.1.2 y 5.1.3** se muestran dos imágenes SEM de

## 5 - RESULTADOS Y CONCLUSIONES

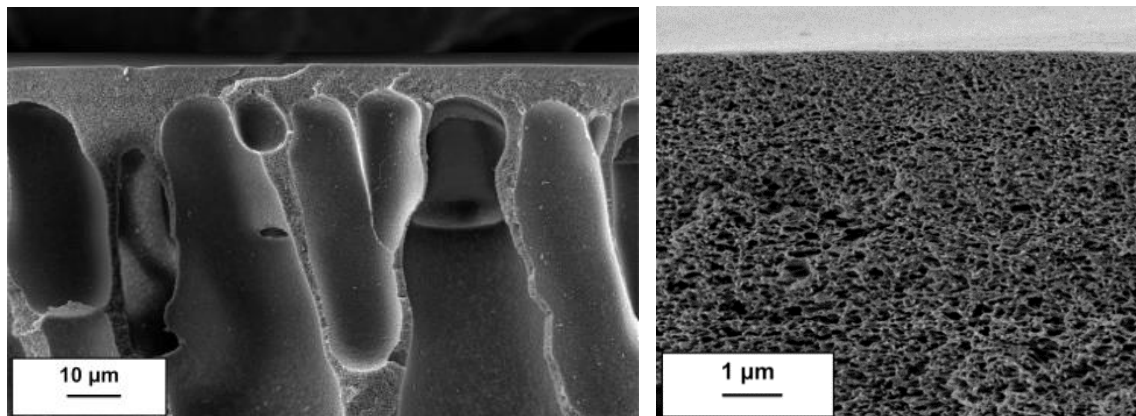
cortes transversales de las membranas 12/004 y 15/014 respectivamente; mientras que en las **figuras 5.1.4 y 5.1.5** se muestran dos imágenes AFM, una imagen topográfica y una imagen de superficie, de las membranas 12/004 y 15/014 respectivamente.

A continuación se muestran las imágenes SEM de los cortes transversales para cada una de las membranas utilizadas en los experimentos:



**Figura 5.1.2:** Imágenes SEM de cortes transversales de la membrana 12/004.

Para las imágenes SEM de la membrana 12/004, en la imagen de la izquierda se puede apreciar la diferencia entre la capa activa o, lo que es lo mismo, la estructura porosa llamada “piel” en la que están las propiedades selectivas de la membrana, y la configuración de celdas constituida por los huecos que forman el polímero y el precipitante, las cuales conforman la estructura característica de las membranas asimétricas obtenidas por inversión de fases. Por otro lado, en la imagen de la derecha se puede observar mejor la estructura porosa de la membrana formada por las pequeñas roturas que sufre el polímero provocadas por el crecimiento de las celdas.



**Figura 5.1.3:** Imágenes SEM de cortes transversales de la membrana 15/014.

Similarmente para la membrana 15/014, en la izquierda se puede apreciar la diferencia entre la “piel” y la configuración de celdas formada por el polímero y el precipitante. Ahora bien, la estructura de las celdas difiere de una membrana a otra, lo que puede ser debido a que el proceso de temple y endurecimiento sea distinto para cada membrana o también porque se hayan utilizado un disolvente y/o un precipitante distintos. Por su parte, en la derecha se presenta la estructura porosa de las membranas, en la cual se puede observar que las roturas del polímero son de un tamaño mayor que en el caso anterior, lo que puede ser debido también a un proceso de temple y endurecimiento distinto, o debido a la utilización de disolvente y/o un precipitante distintos, lo que provoque que estas roturas sean más grandes.

## 5 - RESULTADOS Y CONCLUSIONES

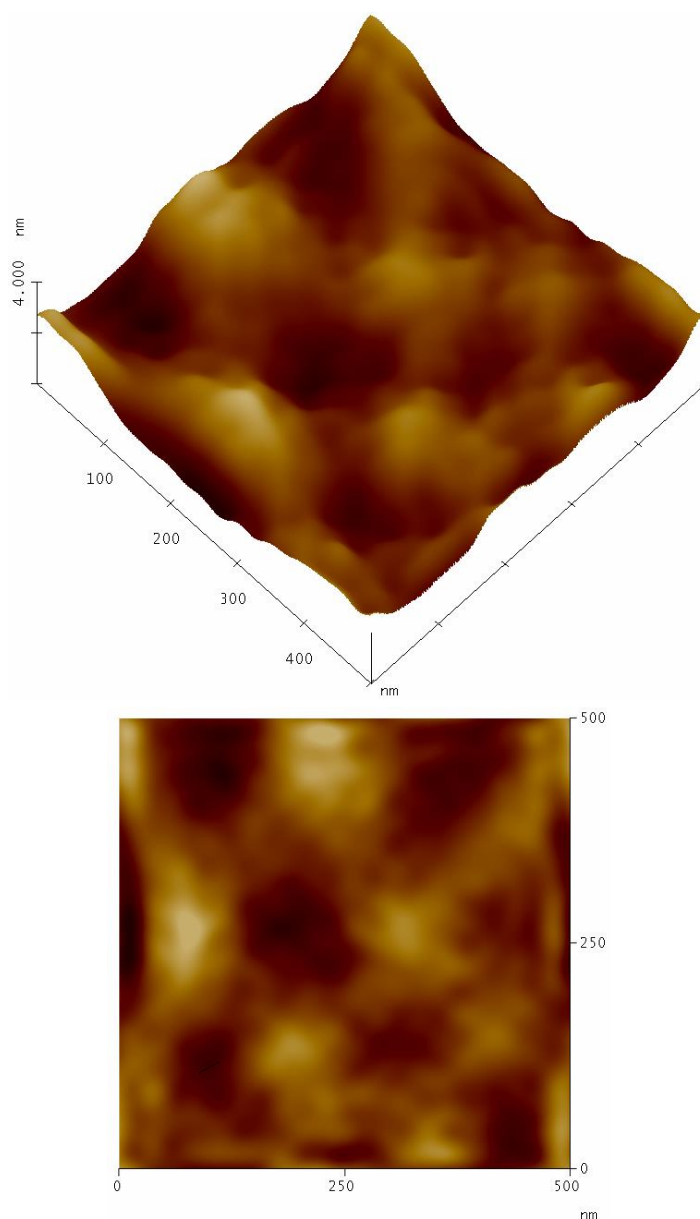
Analizando las imágenes de los cortes transversales de las membranas, se obtuvo el espesor de su capa activa, que para cada membrana vendrá resumido en la **tabla 5.1.1**:

Membrana	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
12/004	24
15/014	53

**Tabla 5.1.1:** Espesor de las membranas obtenido por análisis de las imágenes de los cortes transversales.

Seguidamente se muestran las imágenes obtenidas por microscopía AFM, de la superficie de las membranas.

Por un lado, la **figura 5.1.4** muestra las imágenes tanto topográfica (imagen inferior) como la reconstrucción tridimensional de dicha imagen topográfica (figura superior, donde el eje vertical viene dada por la profundidad que el tip penetra respecto al nivel máximo) de la superficie de la membrana 12/004.

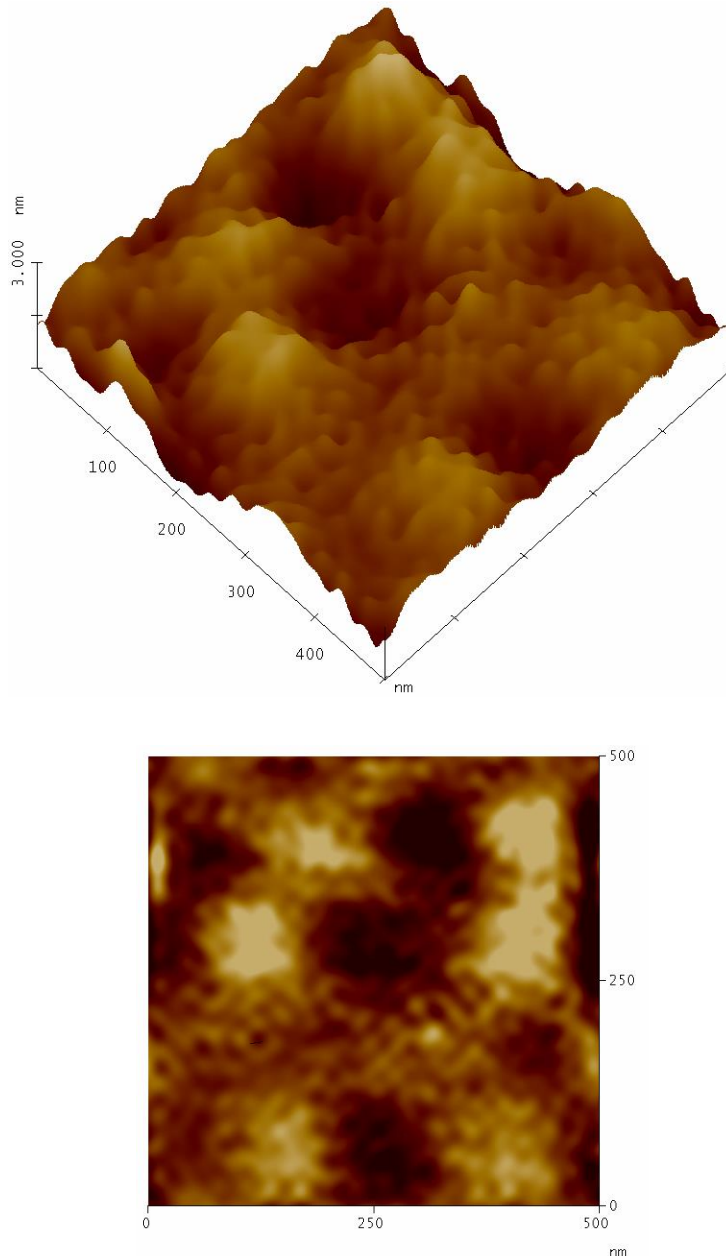


**Figura 5.1.4:** Imágenes AFM de la superficie de la membrana 12/004, en presentación 3D (Superior) e imagen plana topográfica (Inferior).

## 5 - RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En la imagen de la parte inferior se muestra una vista topográfica plana de la superficie de la membrana, en la cual el software del microscopio asigna colores más oscuros a las zonas más profundas (aquellas en las que el tip penetra más) y más claras a las zonas de mayor altura (menor penetración). Evidentemente las zonas más oscuras deberían de corresponder a los posibles poros de la membrana. Esto mismo lo podemos observar de forma más visual con la imagen tridimensional de la parte superior, donde la tercera dimensión viene dada por la profundidad del tip. Igualmente las zonas más oscuras corresponderían a los poros de la muestra analizada.

De modo similar en la **figura 5.1.5** se muestran las imágenes plana y tridimensional de la superficie de la membrana 15/014.



**Figura 5.1.5:** Imágenes AFM de la superficie de la membrana 15/014, en presentación 3D (Superior) e imagen plana topográfica (Inferior).

Tanto en la imagen topográfica de la superficie de la membrana, como en la vista 3D se podría intentar medir los diámetros de los varios poros (3 o 4 en cada una de las membranas) que parecen adivinarse en cada muestra. No obstante una determinación del tamaño de poro realizada a partir



de este tipo de imágenes tiene un gran margen de error, debido a la escasa definición del borde de los poros. Únicamente podemos afirmar que los poros de estas membranas parecen tener tamaños inferiores al centenar de nanómetros, aunque sin mayor precisión. Asimismo el escaso número de poros que muestra la imagen hace que cualquier estimación del tamaño de poro medio tuviese poco valor estadístico y consecuentemente escasa fiabilidad. Aun así se presentan los resultados obtenidos en la **tabla 5.1.2**, valores que nos servirán únicamente como indicador para el resto de resultados obtenidos.

Membrana	Radio promedio de poro (nm)
12/004	40,44
15/014	38,60

**Tabla 5.1.2:** Tamaños de poro obtenido por el análisis de imagen AFM de cada una de las membranas.

Tampoco en el caso de las imágenes SEM de los cortes transversales podemos utilizar un software de análisis de imagen para estimar o medir el tamaño de los poros de ambas membranas. En este caso la razón es que se trata de imágenes de cortes transversales que consecuentemente no nos dicen nada sobre el tamaño de los poros en la superficie. Recordemos que este tamaño es el que controla el tipo de moléculas que serán retenidas en nuestra membrana. Ahora bien, en el caso de imágenes SEM de la superficie de la membrana sí que se puede utilizar tal software de análisis de imagen ya que lo que se muestra es precisamente la superficie porosa de la membrana; el análisis de estas imágenes y los resultados obtenidos del mismo se muestran al final de este capítulo.

## **5.2- RESULTADOS DE LA POROSIMETRÍA LLDP.**

Con esta técnica lo que se pretende es conocer y caracterizar el comportamiento de las membranas desde los puntos de vista estructural y funcional. En particular, mediante esta técnica porosimétrica es posible conocer el tamaño promedio de poro así como las distribuciones en tamaños de poro, en número de poros, en permeabilidades y en superficie ocupada por los poros; además de la porosidad y, a partir de esta información, estimar el peso molecular de cut-off, siendo este un parámetro muy importante para predecir el comportamiento funcional de la membrana.

Como ya se explicó en el capítulo 2 durante la realización de los experimentos con esta técnica se obtienen como datos experimentales pares de valores flujo-presión, los cuales constituyen distintos puntos de la gráfica que muestra cómo varía el flujo a través de la membrana en función de la presión. Posteriormente estos datos se pueden tratar utilizando dos modelos distintos (Modelo de Grabar-Nikitine y ajuste por mínimos cuadrados), que también han sido explicados en el mencionado capítulo, a partir de los cuales se pueden conocer todos los parámetros citados al final del párrafo anterior.

Con estos resultados también se pretende comparar los resultados experimentales de ambos modelos, ya que uno de los objetivos de este trabajo era poder adaptar los resultados obtenidos mediante un modelo discreto como es el modelo de Grabar-Nikitine a un modelo continuo como la distribución log-normal de poros obtenida mediante el ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales.

Pues bien, para cada una de las membranas estudiadas se hicieron cinco experimentos con esta técnica, sobre cinco piezas circulares cortadas de distintas zonas del pliego de membrana plana recibido. Los discos analizados se cortaron a un diámetro de 47 mm aunque debido a la junta tórica que da estanqueidad a la celda de medida, solo se analiza el flujo a través de un disco efectivo de 38 mm de diámetro. Finalmente los datos y resultados obtenidos se muestran a continuación:

### 5.2.1- Porosimetría LLDP de la membrana 12/004.

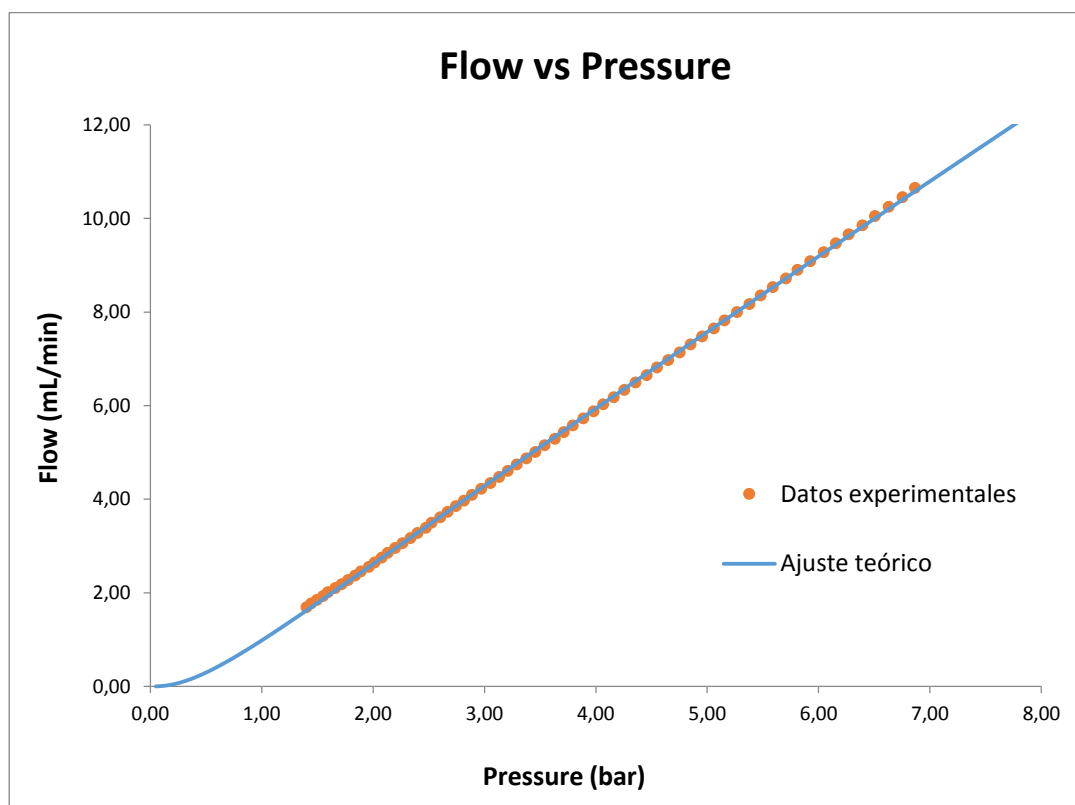
Los experimentos realizados con las membranas 12/004 arrojaron los resultados experimentales, que se van a exponer a continuación:

- En primer lugar, en la **tabla 5.2.1.1**, se mostrarán las condiciones experimentales bajo las cuales se realizaron las experiencias con estas membranas.

Condiciones de las medidas para las membranas 12/004					
Medida	Incremento de flujo (mL/min)	Flujo inicial (mL/min)	B.P. (bar)	Constante de equilibrio (s)	Pendiente ( $10^{-5}$ min)
(a)	0,001	0,25	0	3.000	$1 \cdot 10^{-4}$
(b)	0,002	0,20	0	3.000	$1 \cdot 10^{-4}$
(c)	0,002	0,01	0	2.500	$2 \cdot 10^{-4}$
(d)	0,002	0,07	0	3.000	$2 \cdot 10^{-4}$
(e)	0,002	0,50	0	3.000	$1 \cdot 10^{-4}$

**Tabla 5.2.1.1:** Condiciones bajo las que se realizaron los experimentos para las membranas 12/004.

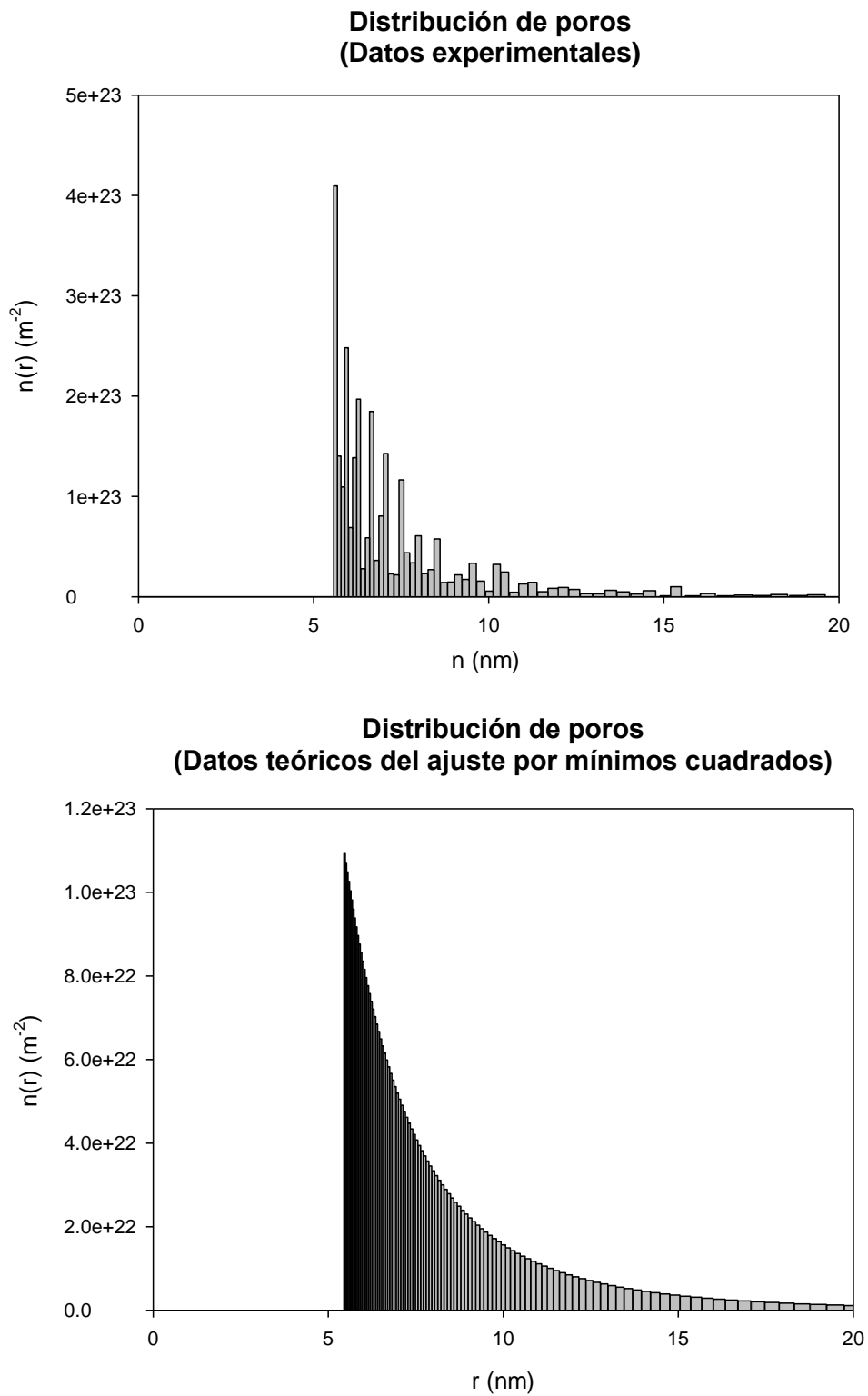
- A continuación se muestran las distribuciones obtenidas para esta membrana:
  - La gráfica del caudal en función de la presión para los datos experimentales obtenidos en la experiencia (puntos) y la distribución continua obtenida por el ajuste mediante mínimos cuadrados de dichos datos (línea continua) se muestra a continuación en la **figura 5.2.1.1:**



**Figura 5.2.1.1:** Representación gráfica, para las membranas 12/004, del caudal en función de la presión de los datos experimentales (puntos) y del ajuste por mínimos cuadrados (línea continua).

## 5 - RESULTADOS Y CONCLUSIONES

- Los histogramas de la distribución de poros en función del radio de poro para los puntos experimentales obtenidos y para los puntos obtenidos teóricamente por mínimos cuadrados se muestran a continuación en la **figura 5.2.1.2**:



**Figura 5.2.1.2:** Histogramas de la distribución del número de poros en función del radio de poro para las membranas 12/004, para los datos experimentales (Superior) y para los datos teóricos ajustados (Inferior).

## 5 - RESULTADOS Y CONCLUSIONES

- Después se mostrarán los resultados obtenidos, a través de cada uno de los modelos, para estas membranas. Estos resultados se resumen en las **tablas 5.2.1.2 y 5.2.1.3.**

<b>Modelo de Grabar-Nikitine para las membranas 12/004 (Datos experimentales)</b>					
<b>Medida</b>	$L_p / 10^{-10} \text{ m} \cdot (\text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$	$N / 10^{16} \text{ m}^{-2}$	$\theta / \%$	$\langle r \rangle$ (number) / nm	$\langle r \rangle$ (perm) / nm
(a)	0,56	0,03	7,33	7,73	15,48
(b)	1,01	0,16	18,79	5,58	13,92
(c)	0,48	0,06	10,44	7,22	10,17
(d)	0,61	0,07	12,28	7,24	10,62
(e)	0,81	0,25	20,53	4,76	12,89
<b>Media</b>	0,69	0,11	13,87	6,51	12,62
<b>Desviación estándar</b>	0,21	0,09	5,60	1,27	2,24

**Tabla 5.2.1.2:** Resultados obtenidos mediante el algoritmo de Grabar-Nikitine para las membranas 12/004.

<b>Método de ajuste por mínimos cuadrados para las membranas 12/004</b>					
<b>Medida</b>	$L_p / 10^{-10} \text{ m} \cdot (\text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$	$N / 10^{16} \text{ m}^{-2}$	$\theta / \%$	$\langle r \rangle$ (number) / nm	$\langle r \rangle$ (perm) / nm
(a)	2,56	1,30	14,64	1,09	103,34
(b)	2,94	1,13	25,52	1,78	50,76
(c)	2,89	0,95	23,71	1,88	51,28
(d)	3,06	1,64	30,00	1,58	49,52
(e)	2,62	2,06	26,48	1,27	55,85
<b>Media</b>	2,82	1,42	24,07	1,52	62,15
<b>Desviación estándar</b>	0,22	0,44	5,75	0,33	23,15

**Tabla 5.2.1.3:** Resultados obtenidos mediante el ajuste por mínimos cuadrados para las membranas 12/004.

Ahora bien, si se comparan los resultados obtenidos mediante el modelo de Grabar-Nikitine para los datos experimentales y mediante el ajuste teórico por mínimos cuadrados:

	$L_p / 10^{-10} \text{ m} \cdot (\text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$	$N / 10^{16} \text{ m}^{-2}$	$\theta / \%$	$\langle r \rangle$ (number) / nm	$\langle r \rangle$ (perm) / nm
Grabar-Nikitine	0,69	0,11	13,87	6,51	12,62
Mínimos cuadrados	2,82	1,42	24,07	1,52	62,15
<b>Error absoluto</b>	2,12	1,30	10,20	4,99	49,53
<b>Error relativo</b>	75,33	91,99	42,36	328,80	79,70

**Tabla 5.2.1.4:** Comparación de los resultados obtenidos mediante el modelo de Grabar-Nikitine y mediante el ajuste teórico por mínimos cuadrados para las membranas 12/004.

Se puede observar que los resultados obtenidos por el modelo de Grabar-Nikitine aplicado a los datos experimentales son algo inferiores a los resultados obtenidos mediante el ajuste por mínimos cuadrados de esos datos.

Esto puede deberse a que en el modelo de Grabar-Nikitine los puntos experimentales no dan cuenta de toda la distribución de poro de la membrana, ya que estos puntos no abarcan toda la parte curva de la distribución de poros, en la cual se encuentra toda la información de la misma,

## 5 - RESULTADOS Y CONCLUSIONES

esto ha ocurrido en todas las experiencias; por lo tanto con el modelo de Grabar-Nikitine se están obviando parte de las contribuciones a la distribución total de poros.

- Ahora se mostrarán los resultados obtenidos a través del modelo discreto de Grabar-Nikitine, aplicado a los datos teóricos obtenidos por el ajuste por mínimos cuadrados para estas membranas. Estos resultados se resumen en la **tabla 5.2.1.5**.

<b>Modelo de Grabar-Nikitine para las membranas 12/004 (Datos teóricos)</b>					
<b>Medida</b>	$L_p / 10^{-10} \text{ m} \cdot (\text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$	$N / 10^{16} \text{ m}^{-2}$	$\theta / \%$	$\langle r \rangle$ (number) / nm	$\langle r \rangle$ (perm) / nm
(a)	0,63	0,03	6,57	8,36	16,74
(b)	1,23	0,20	19,50	4,88	15,69
(c)	0,52	0,05	9,75	7,78	10,84
(d)	0,64	0,10	14,81	6,34	10,35
(e)	1,07	0,18	17,87	4,99	15,41
<b>Media</b>	0,82	0,11	13,70	6,47	13,81
<b>Desviación estándar</b>	0,31	0,08	5,45	1,58	2,98

**Tabla 5.2.1.5:** Resultados obtenidos mediante el modelo de Grabar-Nikitine de los datos ajustados por mínimos cuadrados para las membranas 12/004.

- Por último se van a comparar los resultados obtenidos por cada uno de los modelos que se han utilizado durante cada una de las experiencias:
  - Por un lado se comparan los resultados del modelo de Grabar-Nikitine para los datos experimentales obtenidos y para los resultados teóricos que están en el mismo rango que los mencionados experimentales, se obtiene la siguiente comparativa mostrada en la **tabla 5.2.1.6**.

	$L_p / 10^{-10} \text{ m} \cdot (\text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$	$N / 10^{16} \text{ m}^{-2}$	$\theta / \%$	$\langle r \rangle$ (number) / nm	$\langle r \rangle$ (perm) / nm
Grabar-Nikitine experimental	0,69	0,113	13,87	6,51	12,62
Grabar-Nikitine teórico	0,82	0,111	13,70	6,47	13,81
<b>Error absoluto</b>	0,13	0,02	0,17	0,04	1,19
<b>Error relativo</b>	18,07	1,47	1,25	0,57	9,42

**Tabla 5.2.1.6:** Comparativa del modelo de Grabar-Nikitine para los datos experimentales y para los resultados teóricos obtenidos mediante el ajuste por mínimos cuadrados.

- Por otro lado se comparan los resultados del modelo de Grabar-Nikitine para los datos experimentales obtenidos con los resultados teóricos obtenidos mediante la teoría referente a la distribución continua de poros, para el rango que abarcan los datos experimentales, todo ello se resume a continuación en la **tabla 5.2.1.7**.

	$L_p / 10^{-10} \text{ m} \cdot (\text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$	$N / 10^{16} \text{ m}^{-2}$	$\theta / \%$	$\langle r \rangle$ (number) / nm	$\langle r \rangle$ (perm) / nm
Grabar-Nikitine experimental	0,69	0,113	13,87	6,51	12,62
Modelo teórico	0,82	0,112	13,70	6,47	13,80
<b>Error absoluto</b>	0,13	0,001	0,17	0,04	1,18
<b>Error relativo</b>	18,84	0,88	1,23	0,61	9,35

**Tabla 5.2.1.7:** Comparativa del modelo de Grabar-Nikitine para los datos experimentales y para los resultados teóricos obtenidos mediante el ajuste por mínimos cuadrados en el rango de los datos experimentales.

### 5.2.2- Porosimetría LLDP de la membrana 15/014.

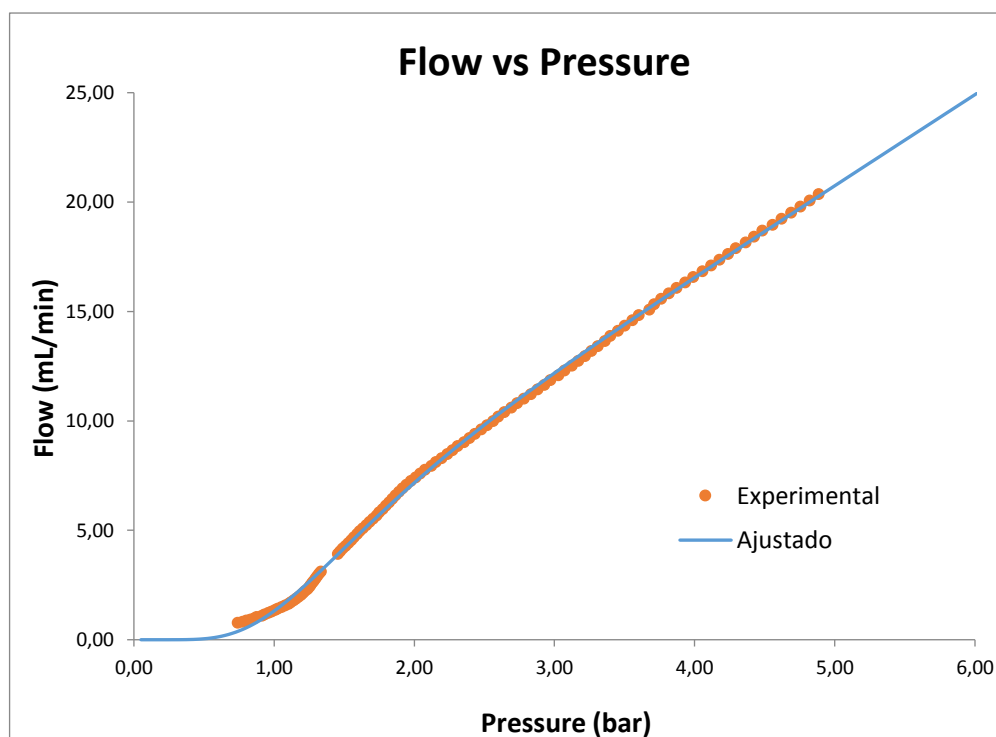
Los experimentos realizados con las membranas 15/014 arrojaron los resultados experimentales, que se van a exponer a continuación:

- En primer lugar, en la **tabla 5.2.2.1**, se mostrarán las condiciones experimentales bajo las cuales se realizaron los experimentos con estas membranas.

Condiciones de las medidas para las membranas 15/014					
Medida	Incremento de flujo (mL/min)	Flujo inicial (mL/min)	B.P (bar)	Constante de equilibrio (s)	Pendiente ( $10^{-5}$ min)
(a)	0,001	0,20	0	3.000	$1 \cdot 10^{-4}$
(b)	0,001	0,20	0	3.000	$1 \cdot 10^{-4}$
(c)	0,001	0,01	0	2.500	$1 \cdot 10^{-4}$
(d)	0,002	0,01	0	2.500	$2 \cdot 10^{-4}$
(e)	0,001	0,20	0	2.000	$2 \cdot 10^{-4}$

**Tabla 5.2.2.1:** Condiciones bajo las que se realizaron los experimentos para las membranas 15/014.

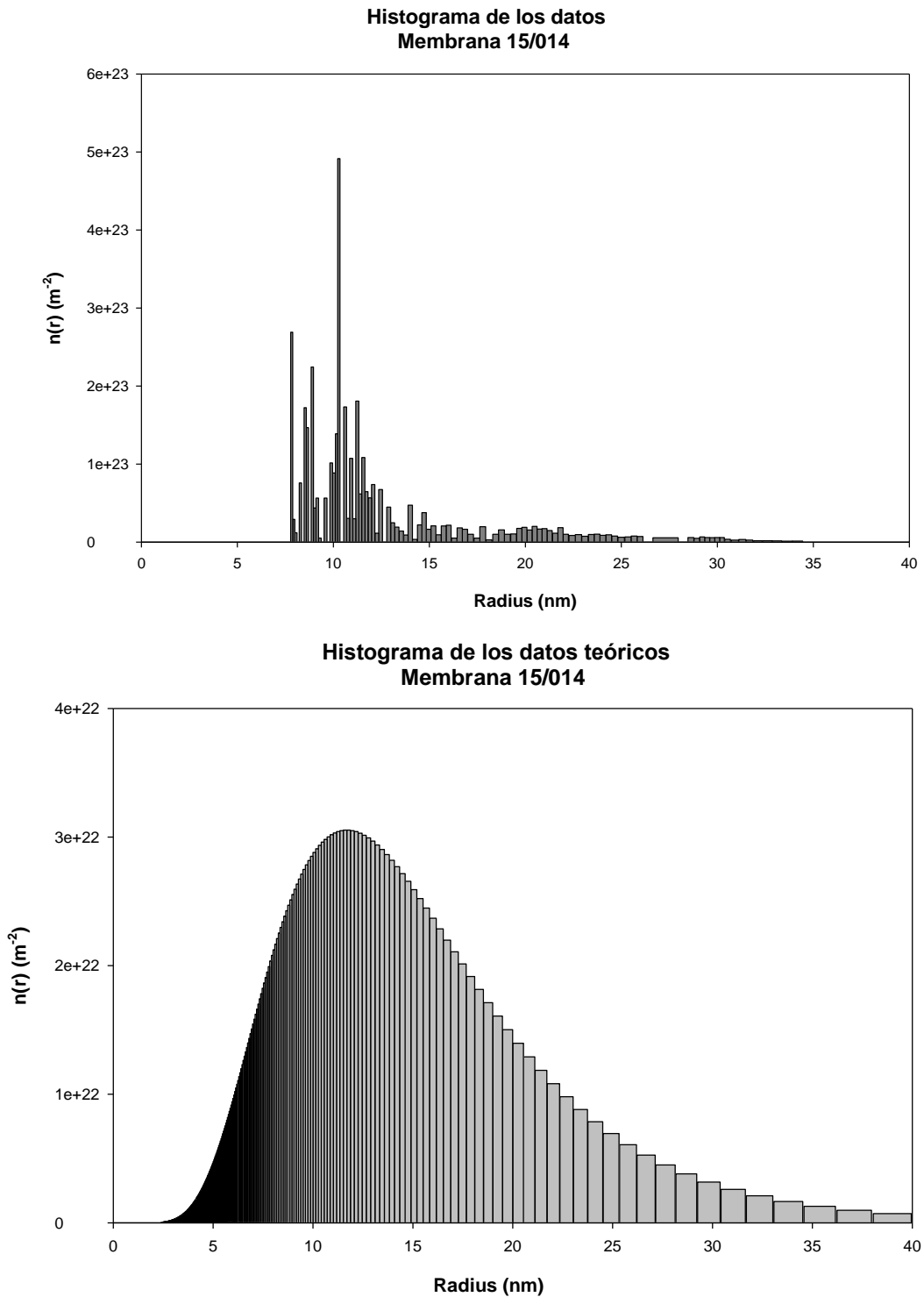
- A continuación se muestran las distribuciones obtenidas para esta membrana:
  - La gráfica del caudal en función de la presión para los datos experimentales obtenidos en la experiencia (puntos) y la distribución continua obtenida por el ajuste mediante mínimos cuadrados de dichos datos (línea continua) se muestra a continuación en la **figura 5.2.2.1**:



**Figura 5.2.2.1:** Representación gráfica, para las membranas 15/014, del caudal en función de la presión de los datos experimentales (puntos) y del ajuste por mínimos cuadrados (línea continua).

## 5 - RESULTADOS Y CONCLUSIONES

- Los histogramas de la distribución de poros en función del radio de poro para los puntos experimentales obtenidos y para los puntos obtenidos teóricamente por mínimos cuadrados se muestran a continuación en la **figura 5.2.2.2**:



**Figura 5.2.2.2:** Histogramas de la distribución del número de poros en función del radio de poro para las membranas 15/014, para los datos experimentales (Superior) y para los datos teóricos ajustados (Inferior).

## 5 - RESULTADOS Y CONCLUSIONES

- Después se mostrarán los resultados obtenidos, a través de cada uno de los modelos, para estas membranas. Estos resultados se resumen en las **tablas 5.2.2.2 y 5.2.2.3.**

<b>Modelo de Grabar-Nikitine para las membranas 15/014 (Datos experimentales)</b>					
<b>Medida</b>	$L_p / 10^{-10} \text{ m} \cdot (\text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$	$N / 10^{15} \text{ m}^{-2}$	$\theta / \%$	$\langle r \rangle (\text{number}) / \text{nm}$	$\langle r \rangle (\text{perm}) / \text{nm}$
(a)	4,92	0,59	41,89	13,83	25,48
(b)	1,27	0,40	21,63	12,69	16,27
(c)	5,18	0,68	47,43	14,04	26,76
(d)	2,37	0,27	25,76	16,86	19,48
(e)	4,70	0,26	33,23	19,47	24,95
<b>Media</b>	3,69	0,44	33,99	15,38	22,59
<b>Desviación estándar</b>	1,76	0,19	10,77	2,76	4,50

**Tabla 5.2.2.2:** Resultados obtenidos mediante el algoritmo de Grabar-Nikitine para las membranas 15/014.

<b>Ajuste por mínimos cuadrados para las membranas 15/014</b>					
<b>Medida</b>	$L_p / 10^{-10} \text{ m} \cdot (\text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$	$N / 10^{15} \text{ m}^{-2}$	$\theta / \%$	$\langle r \rangle (\text{number}) / \text{nm}$	$\langle r \rangle (\text{perm}) / \text{nm}$
(a)	6,80	0,43	40,38	15,63	33,88
(b)	6,70	1,26	42,58	8,35	46,99
(c)	8,07	7,49	87,47	4,61	43,96
(d)	5,99	0,30	44,34	21,32	23,57
(e)	6,57	0,26	38,32	20,67	29,08
<b>Media</b>	6,83	1,95	50,62	14,12	35,50
<b>Desviación estándar</b>	0,76	3,12	20,73	7,43	9,87

**Tabla 5.2.2.3:** Resultados obtenidos mediante el ajuste por mínimos cuadrados para las membranas 15/014.

Ahora bien, si se comparan los resultados obtenidos mediante el modelo de Grabar-Nikitine para los datos experimentales y mediante el ajuste teórico por mínimos cuadrados:

	$L_p / 10^{-10} \text{ m} \cdot (\text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$	$N / 10^{15} \text{ m}^{-2}$	$\theta / \%$	$\langle r \rangle (\text{number}) / \text{nm}$	$\langle r \rangle (\text{perm}) / \text{nm}$
Grabar-Nikitine	3,69	0,44	33,99	15,38	22,59
Mínimos cuadrados	6,83	1,95	50,62	14,12	35,50
<b>Error absoluto</b>	3,14	1,51	16,63	1,26	12,91
<b>Error relativo</b>	85,09	343,18	48,93	8,19	57,15

**Tabla 5.2.2.4:** Comparación de los resultados obtenidos mediante el modelo de Grabar-Nikitine y mediante el ajuste teórico por mínimos cuadrados para las membranas 15/004.

Se puede observar que los resultados obtenidos por el modelo de Grabar-Nikitine aplicado a los datos experimentales son algo inferiores a los resultados obtenidos mediante el ajuste por mínimos cuadrados de esos datos.

Esto puede deberse a que en el modelo de Grabar-Nikitine los puntos experimentales no dan cuenta de toda la distribución de poro de la membrana, ya que estos puntos no abarcan toda la parte curva de la distribución de poros, en la cual se encuentra toda la información de la misma,



## 5 - RESULTADOS Y CONCLUSIONES

esto ha ocurrido en todas las experiencias; por lo tanto con el modelo de Grabar-Nikitine se están obviando parte de las contribuciones a la distribución total de poros.

- Ahora se mostrarán los resultados obtenidos a través del modelo discreto de Grabar-Nikitine, aplicado a los datos teóricos obtenidos por el ajuste por mínimos cuadrados para estas membranas. Estos resultados se resumen en la **tabla 5.2.2.5**.

<b>Algoritmo de Grabar-Nikitine para las membranas 15/004 (Datos teóricos)</b>					
<b>Medida</b>	$L_p / 10^{-10} \text{ m} \cdot (\text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$	$N / 10^{14} \text{ m}^{-2}$	$\theta / \%$	$\langle r \rangle (\text{number}) / \text{nm}$	$\langle r \rangle (\text{perm}) / \text{nm}$
<b>(a)</b>	5,92	0,40	38,99	16,40	29,44
<b>(b)</b>	1,18	0,40	21,09	12,53	15,89
<b>(c)</b>	5,87	0,67	48,15	14,13	29,79
<b>(d)</b>	2,39	0,20	23,24	19,33	20,04
<b>(e)</b>	6,06	0,26	37,43	20,57	27,46
<b>Media</b>	4,29	0,39	33,78	16,59	24,52
<b>Desviación estándar</b>	2,32	0,18	11,39	3,39	6,23

**Tabla 5.2.2.5:** Resultados obtenidos mediante el modelo de Grabar-Nikitine de los datos ajustados por mínimos cuadrados para las membranas 15/014.

- Por último se van a comparar los resultados obtenidos por cada uno de los modelos que se han utilizado durante cada una de las experiencias:
  - Por un lado se comparan los resultados del modelo de Grabar-Nikitine para los datos experimentales obtenidos y para los resultados teóricos que están en el mismo rango que los mencionados experimentales, se obtiene la siguiente comparativa mostrada en la **tabla 5.2.2.6**.

	$L_p / 10^{-10} \text{ m} \cdot (\text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$	$N / 10^{16} \text{ m}^{-2}$	$\theta / \%$	$\langle r \rangle (\text{number}) / \text{nm}$	$\langle r \rangle (\text{perm}) / \text{nm}$
Grabar-Nikitine experimental	3,69	0,44	33,99	15,38	22,59
Grabar-Nikitine teórico	4,29	0,39	33,78	16,59	24,52
<b>Error absoluto</b>	0,60	0,05	0,21	1,21	1,93
<b>Error relativo</b>	16,26	11,36	0,62	7,87	8,54

**Tabla 5.2.2.6:** Comparativa del modelo de Grabar-Nikitine para los datos experimentales y para los resultados teóricos obtenidos mediante el ajuste por mínimos cuadrados.

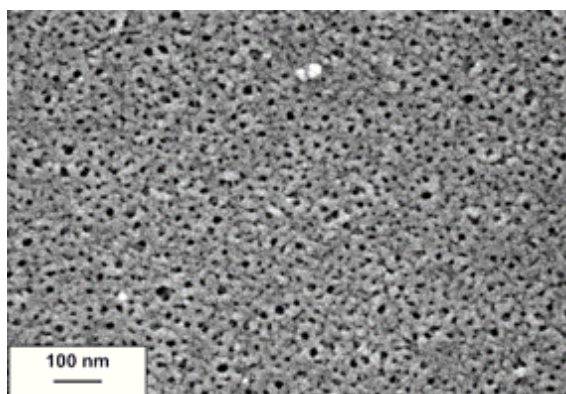
- Por otro lado se comparan los resultados del modelo de Grabar-Nikitine para los datos experimentales obtenidos con los resultados teóricos obtenidos mediante la teoría referente a la distribución continua de poros, para el rango que abarcan los datos experimentales, todo ello se resume a continuación en la **tabla 5.2.2.7**.

	$L_p / 10^{-10} \text{ m} \cdot (\text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$	$N / 10^{16} \text{ m}^{-2}$	$\theta / \%$	$\langle r \rangle$ (number) / nm	$\langle r \rangle$ (perm) / nm
Grabar-Nikitine experimental	3,69	0,44	33,99	15,38	22,59
Modelo teórico	4,28	0,39	33,77	12,72	24,50
<b>Error absoluto</b>	0,59	0,05	0,22	2,66	1,91
<b>Error relativo</b>	15,99	11,36	0,65	17,30	8,46

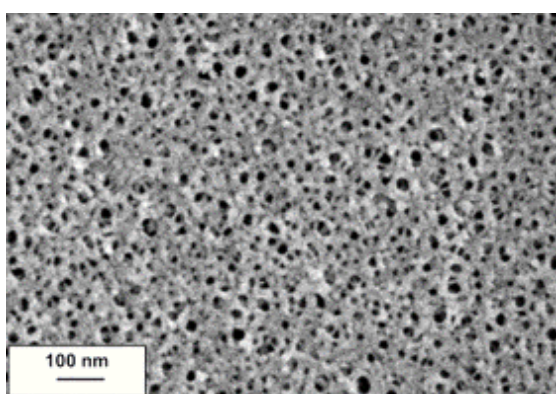
**Tabla 5.2.2.7:** Comparativa del modelo de Grabar-Nikitine para los datos experimentales y para los resultados teóricos obtenidos mediante el ajuste por mínimos cuadrados en el rango de los datos experimentales.

### 5.3- Resultados del análisis de imágenes SEM.

Por otro lado, otra de las técnicas que se utilizó para caracterizar las membranas fue el análisis de las imágenes de la superficie de las membranas obtenidas por SEM. Mediante esta técnica se puede conocer, tal como se expuso en la tabla del capítulo 2, la distribución de poros, el tamaño promedio de los poros y la porosidad de las membranas. En las **figuras 5.3.1 y 5.3.2** se muestran las imágenes SEM de dichas superficies para las membranas 12/004 y 15/014 respectivamente.



**Figura 5.3.1:** Imagen SEM de la superficie de la membrana 12/004.



**Figura 5.3.2:** Imagen SEM de la superficie de la membrana 15/014.

A la vista de las imágenes, se puede observar lo siguiente: Los poros de la membrana 12/004 son de menor tamaño que los de la membrana 15/014, por lo que la porosidad de la membrana 12/004 será menor que la de la membrana 15/014.

Los análisis de las imágenes SEM de las superficies de las membranas se realizaron con el software ImageJ, del cual ya se habló en el capítulo 3 dedicado a la instrumentación y al software utilizado en los experimentos.

#### 5.3.1- Análisis de imagen SEM de la superficie de la membrana 12/004.

El análisis de la imagen SEM de la superficie de la membrana 12/004 (mostrada en la **figura 5.3.1**) arrojó los siguientes resultados:

##### a) Porosidad

Según la **ecuación (3)** de capítulo 2, para calcular la porosidad se debe conocer el área total geométrica y el área de muestra vacía. A este respecto, el software de análisis de imagen ImageJ

## 5 - RESULTADOS Y CONCLUSIONES

utilizado para este fin, permite calcular el área de cada uno de los poros así como el área total de la imagen, relacionando éstas se puede calcular la porosidad de la membrana.

Los resultados del análisis de imagen se resumen a continuación en la **tabla 5.3.1.1**:

Radio promedio de poros (nm)	Área total de los poros ( $nm^2$ )	Área total de la membrana ( $nm^2$ )	Porosidad (%)
5,06	898.742,98	101.417,84	11,28

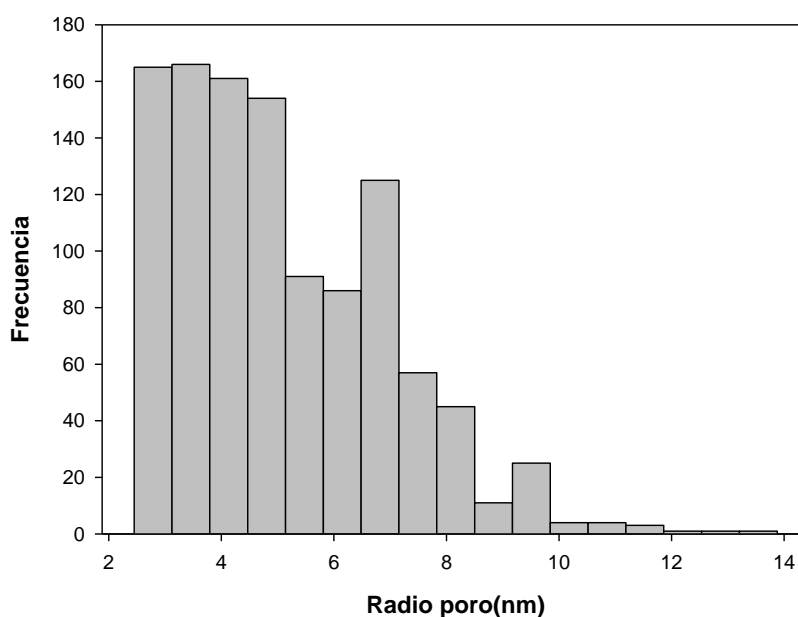
**Tabla 5.3.1.1:** Tabla resumen de las áreas y de la porosidad de la membrana 12/004, obtenidas por análisis de imagen.

### b) Distribución de tamaños de poro y radio promedio de poro.

Considerando que los poros de la membrana tienen forma cilíndrica se puede obtener una distribución de tamaños de poro a partir de las áreas de poro calculadas mediante el análisis de la imagen SEM. Esta distribución de tamaños de poro se representará gráficamente como un histograma que representa el número de poros cuyo radio está comprendido entre dos valores concretos; después este histograma se puede ajustar a una cierta función de distribución de tamaños de poro para obtener el radio promedio de los poros.

Pues bien, el histograma que muestra la distribución de tamaños de poro es el mostrado en la **figura 5.3.1.1**:

**Histograma de tamaños de poro**



**Figura 5.3.1.1:** Histograma de tamaños de poro obtenido a través del análisis de imagen de la membrana 12/004.

### **5.3.2- Análisis de imagen sem de la superficie de la membrana 15/014.**

El análisis de la imagen SEM de la superficie de la membrana membrana 12/004 (mostrada en la **figura 5.3.2**) arrojó los siguientes resultados:

### a) Porosidad

Según la ecuación (3) de capítulo 2, para calcular la porosidad se debe conocer el área total geométrica y el área de muestra vacía. A este respecto, el software de análisis de imagen ImageJ utilizado para este fin, permite calcular el área de cada uno de los poros así como el área total de la imagen, relacionando éstas se puede calcular la porosidad de la membrana.

Los resultados del análisis de imagen se resumen a continuación en la **tabla 5.3.2.1**:

Radio promedio de poros (nm)	Área total de los poros ( $nm^2$ )	Área total de la membrana ( $nm^2$ )	Porosidad (%)
6,40	898.265,87	131.962,88	14,69

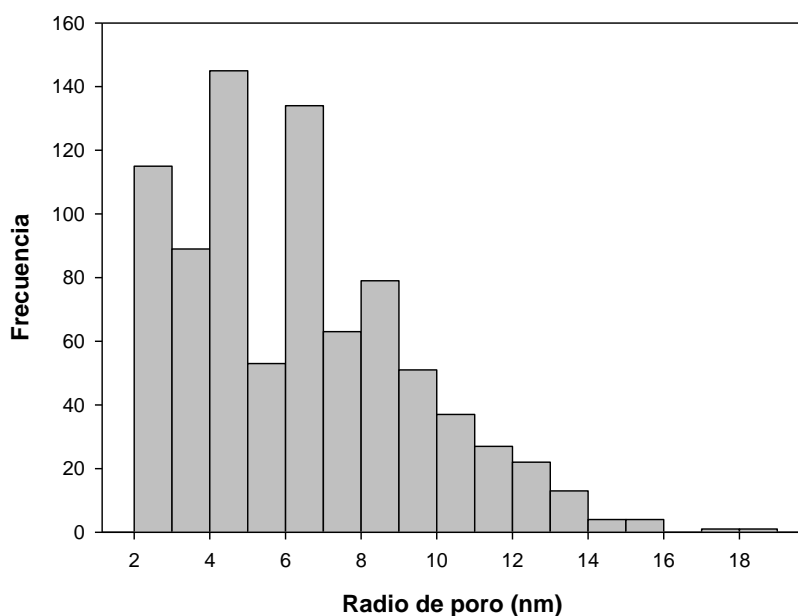
**Tabla 5.3.2.1:** Tabla resumen de las áreas y de la porosidad de la membrana 15/014, obtenidas por análisis de imagen.

### b) Distribución de tamaños de poro y radio promedio de poro.

Considerando que los poros de la membrana tienen forma cilíndrica se puede obtener una distribución de tamaños de poro a partir de las áreas de poro calculadas mediante el análisis de la imagen SEM. Esta distribución de tamaños de poro se representará gráficamente como un histograma que representa el número de poros cuyo radio está comprendido entre dos valores concretos; después este histograma se puede ajustar a una cierta función de distribución de tamaños de poro para obtener el radio promedio de los poros.

Pues bien, el histograma que muestra la distribución de tamaños de poro es el mostrado en la **figura 5.3.2.1**:

**Histograma de tamaños de poro**



**Figura 5.3.2.1:** Histograma de tamaños de poro obtenido a través del análisis de imagen de la membrana 15/014.

#### **5.4 - CONCLUSIONES.**

A lo largo de este trabajo se ha aplicado la técnica de Porosimetría por Desplazamiento Líquido-líquido al estudio de varias membranas experimentales en el rango de Ultrafiltración. Los resultados obtenidos para ambas membranas estudiadas son razonablemente reproducibles, con una leve dispersión en todas las muestras analizadas.

Por otro lado la comparación de los valores medios con otras técnicas basadas en imagen (como la microscopía AFM o SEM) dan mayores discrepancias. Estas discrepancias son perfectamente explicables por la menor definición que presentan las imágenes a la hora de realizar un estudio porosimétrico. En primer lugar por la propia calidad de las imágenes, pero además por la subjetividad que presentan todos los métodos de análisis de imagen a la hora de cuantificar con exactitud el límite de un poro. En particular los datos obtenidos por AFM llevan a tamaños de poro bastante mayores que los de LLDP o SEM, consecuencia de la menor definición de bordes en las imágenes AFM y del hecho que ante un campo tan estrecho, no hay suficientes poros para un tratamiento estadístico suficientemente fiable.

Sin embargo los datos obtenidos por SEM, aun dando lugar a distribuciones más dispersas y amplias, concuerdan razonablemente en sus valores medios con los resultados promedios de LLDP.

Finalmente se ha analizado en este estudio la posibilidad de ajustar los datos experimentales LLDP para mejorar el cálculo de las distribuciones obtenidas. En este sentido los ajustes realizados son razonables y permiten obtener curvas perfectamente log-normales (como se debería esperar en este tipo de método de fabricación de membranas) sin que los parámetros principales de las distribuciones difieran mucho de los valores obtenidos directamente a partir de los datos experimentales.

Podemos, pues, concluir que el ajuste de los datos experimentales LLDP a funciones estadísticas predefinidas, permite obtener curvas porosimétricas muy mejoradas sin perder precisión en los resultados promedio obtenidos.

En todo caso, este estudio se debería testear con más tipos de membranas y con diferentes configuraciones, a fin de poder asegurar la bondad de la aproximación realizada.

**REFERENCIAS**

- [1] Hernández, A., Tejerina, F., Arribas, J.I., Martínez, L., Martínez, F., “Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa”, Univ. de Murcia, Murcia, España (1990).