



Universidad de Valladolid

Escuela de Doctorado

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Máster en Física

Título del Trabajo

Estudio de la retención en membranas de nanofiltración mediante espectroscopía de impedancias.

Autor: Miguel Ángel Pérez García.

Tutor/es: Antonio Hernández Giménez, Pedro Prádanos del Pico.

Estudio de la Retención en Membranas de Nanofiltración mediante Espectroscopia de Impedancias

Resumen

El objetivo de esta investigación consiste en el establecimiento de un método para la predicción de los valores de retención salina, para diversas sales (NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂ y Na₂SO₄) que posee una membrana de nanofiltración. Aquí estudiamos la membrana Desal-HL. Para lograr dicho objetivo se ha hecho uso de la espectroscopia de impedancias. Esta técnica nos permite obtener la resistencia eléctrica que presenta nuestra membrana cuando contiene una disolución electrolítica confinada en el interior de sus poros. Para la obtención de los valores de resistencia del sistema membrana + disolución se modelizó nuestro sistema como un conjunto de capas, cada una de las cuales equivale a un elemento resistivo puro en paralelo a un elemento de fase constante (CPE)

Además de las medidas de EIS se midió la permeabilidad salina que presentaba nuestra membrana de nanofiltración para todas las disoluciones electrolíticas. Esto se hizo mediante medidas del flujo salino causado por un gradiente de concentración. Por otra parte los valores de retención fueron tomados de la bibliografía existente. Finalmente se correlacionaron los resultados de resistencia eléctrica con los valores de permeabilidad y retención mostrando una correlación clara. En un futuro, el empleo de las correlaciones encontradas podría simplificar la medición de los valores de retención y permeabilidad mediante medidas de EIS, lo que permitiría la obtención de los parámetros de una manera más rápida y simple.

Palabras clave: Nanofiltración, Espectroscopía de Impedancias, Retención, Permeabilidad

Summary

The objective of this investigation was to contribute to the prediction of saline retention of a nanofiltration membrane, Desal-HL, to a set of electrolytic solutions (NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂ and Na₂SO₄). To this aim, impedance spectroscopy (or electrochemical impedance spectroscopy, EIS) has been used. This allowed us to get electric resistances when inside the membrane there is an electrolytic solution confined within its pores. In order to get these resistances, membrane + solution system has been assumed to consist in several layers each of them equivalent to a pure resistive element (R) in parallel to a Constant Phase Element (CPE).

In addition to the EIS measurement the saline permeability of our membrane was measured too for all the studied electrolytic solutions by measurements of the saline flux resulting when a concentration gradient is established. Retention coefficients were taken from existent bibliography. Finally we were able to correlate the electric resistances obtained with the permeability/retentions values showing the existent of dependence of both these more application relevant parameters with the measured electric resistances. This would allow the use of such correlations in the future to easily predict permeabilities and retentions. This would be highly interesting as far as EIS measurements are simpler and faster.

Key words: Nanofiltration, Impedance Spectroscopy, Retention, Permeability.

1. INTRODUCCIÓN.

Una prometedora aplicación de los procesos de nanofiltración (NF) es la desalación de agua salobre, con salinidad debida a iones divalentes, con el fin de obtener agua potable de muy baja salinidad o válida para aplicaciones industriales. En la actualidad dos procesos se usan principalmente con estos objetivos: evaporación térmica mediante destilación y la separación por osmosis inversa (RO). La última, en que se usan membranas también, representa alrededor del 56 % de los procesos de separación a nivel mundial (Nikolay y Raphael, 2008). Esto da una idea de los Buenos resultados que se obtiene con la RO y de

cómo está progresando muy rápidamente. Sin embargo las mayores presiones y menores flujos característicos de las membranas de RO aconsejan el uso de la NF cuando ello es posible; es decir cuando la salinidad es debida a la presencia de iones divalentes. Algunas características de ambos procesos se muestran en la Tabla 1. La calidad del agua está principalmente relacionada con la concentración de los siguientes compuestos: Sólidos totales disueltos (TDS), materiales orgánicos, boro, bromuro, cloruro, ion sodio e iones divalentes s (Ca^{2+} , Mg^{2+} y SO_4^{2-}) entre otros. Los requerimientos de concentraciones iónicas en el agua potable se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1. Características principales de NF y RO. Adaptada de (Shon et al., 2013).

Proceso	Nanofiltración	Osmosis Inversa
Fuerza generalizada	Δp	
Membrana	Asimétrica compuesta con poros muy pequeños	No porosa
Tamaño de poro	1-5 nm	--
Mecanismo de transporte	Por tamaño, difusivo, electrostático, hidrofiliidad	Difusivo y por solubilidad
Ley de transporte	Ley de Fick Ley de Hagen-Poiseuille	Ley de Fick
Soluciones a tratar	Iones divalentes y pequeñas moléculas	Iones monovalentes y pequeñas moléculas
Flujo típico de agua /L/m ² h	20-200	10-100
Presion requerida / atm	7-30	20-100

Tabla 2. Concentraciones salinas en agua potable y marina en mg/L.

	Agua potable (EU-Council directive, 1998)		Agua marina (Dickson y Goyet, 1994)	Reducción necesaria / %
Cl ⁻	250		19350	98.7
SO ₄ ²⁻	250		2712	90.5
Mg ²⁺ y Ca ²⁺	Blanda	61-120	1697	96.5-89.4
	Moderada	121-120		
	Dura	121-180		
	Muy dura	<181		
Na ⁺	200		10784	98.1

Diversos estudios [Montalvillo, 2014; Freger y Bason, 2007] resultan de interés para lograr conocer más en profundidad el proceso mediante el cual una membrana consigue retener ciertas moléculas, cargadas o no. Como una contribución a este enfoque general, el objetivo de nuestra investigación es la detección experimental de la dependencia que existe entre los valores de resistencia eléctrica de la membrana ante un estímulo eléctrico y la retención que esta última presenta de los iones presentes en la disolución. Dentro del ámbito del estudio de los procesos de membrana resulta cada vez más interesante el empleo de la denominada Espectroscopia de Impedancias (EIS) con cuya ayuda se ha conseguido obtener resultados acerca del comportamiento de electrolitos, en el interior de los poros de una membrana [Montalvillo, 2014]. En estos trabajos se realizaron medidas de impedancia en un amplio rango de frecuencias para, mediante un modelo del sistema bajo estudio, conseguir analizar las características del movimiento de iones a lo largo de los poros y así entender como las propiedades del material y la geometría de la membrana influyen en el mecanismo de transporte.

Así, para lograr nuestro objetivo se hace uso aquí de la espectroscopia de impedancias (Macdonald, 2006; Barsoukov y Macdonald, 2005; Harrington y van den Driessche, 2011; Diard et al., 2017) cuyos orígenes se remontan a finales del s. XIX de la mano del científico Oliver Heaviside debido a su introducción de los operadores de transformación al espacio de Laplace que permitían una fácil resolución de las ecuaciones de circuitos y por lo tanto la aparición de la EIS. Así mismo, también introdujo el concepto de impedancia (Macdonald, 2006). Posteriormente fue el espacio de Fourier el que tomó fuerza para finalmente realizar estas investigaciones en el espacio de frecuencias en lugar del temporal.

Para realizar el correspondiente estudio de los datos experimentales medidos es común, en los trabajos de investigación en los que se emplea la espectroscopia de impedancia, el ajuste de los datos mediante el empleo de un modelo de circuito eléctrico equivalente. De tal forma que se trata de modelizar el comportamiento del sistema bajo estudio mediante uniones de elementos clásicos de circuitos con unos valores de los parámetros característicos de estos elementos, dependiente de los datos experimentales. Para ello primero se debe conocer las diversas estructuras que conforman nuestra membrana y asignarles un modelo teórico. Tras ello, mediante la

variación de los parámetros disponibles debe conseguirse un ajuste entre los datos obtenidos experimentalmente y los que se obtienen del modelo teórico propuesto. Las principales ventajas de la EIS son su simplicidad y rapidez ya que se trata de una medida rápida con requisitos experimentales simples (Cañas et al., 2001). Por otro lado, la principal dificultad de la técnica reside en la incertidumbre sobre qué circuito equivalente asignar a cada material y como atribuir significado físico, con relevancia en el fenómeno bajo estudio, a los parámetros obtenidos dependiendo del circuito equivalente elegido (Barsoukov and Macdonald, 2005; Bason et al., 2007; Freger and Bason, 2007; Romero et al., 2013). Esta es la razón por la cual el sistema o proceso a estudiar debe ser puesto en las condiciones más simples posibles para evitar contribuciones indeseadas a la impedancia total. Además se requiere una cuidadosa eliminación de señales parásitas como las debidas a cableado y conexiones (Montalvillo et al., 2014; Zhao and Ni, 2011). Algunas posibles vías de simplificación en el caso del estudio de membranas son: la eliminación de la capa soporte cuando ello sea posible y el control de la formación de capas de difusión o dobles capas eléctricas (Bason et al., 2007; Efligenir et al., 2015). Este requerimiento de simplicidad, sugiere también, la eliminación de cualquier proceso con tiempos de relajación similar al de los iones en la disolución que rellena los poros de la membrana. La presencia de múltiples tiempos de relajación oscurece la apariencia de los diagramas de Nyquist (que se comentan más abajo). En cualquier caso la técnica requiere un proceso de de-convolución no siempre exento de dificultades. En general la distribución de tiempos de relajación es altamente difícil de manejar para membranas de poros muy por encima del rango nanométrico (Ariza et al., 2001; Zhao et al., 1991). Por otra parte es sabido que alguna distribución de tiempos de relajación es ineludible ya que incluso la inevitable rugosidad superficial de las membranas contribuye a ella.

Por ende, mediante el empleo de esta técnica, es posible analizar, además del valor de resistencia de la membrana en su totalidad, la correspondiente contribución de cada una de las diferentes estructuras que componen una membrana (capa activa y soporte al menos).

Por supuesto para la obtención de los valores de permeabilidad (Díaz et al., 2018) y de retención [10,11] fue necesario recurrir a diferentes métodos experimentales para así, tras poseer todos estos datos,

poder cumplir nuestro objetivo final. Este consiste, como se ha dicho, en la observación experimental de la variación de la retención de diferentes electrolitos en el interior de nuestra membrana en función de la resistencia. Como resulta evidente desde un punto de vista físico, se debe esperar un crecimiento de dicho valor de resistencia al ir aumentando la retención de cualquier partícula cargada por la membrana. Asimismo al ir disminuyendo la permeabilidad salina parece obvio que debe aumentar la resistencia eléctrica. Este comportamiento monótonamente creciente de retención y resistencia eléctrica puede servir para caracterizar y, por tanto, optimizar la retención de las membranas ante determinados iones, sin necesitar la medida experimental de la retención (o permeabilidad salina) que son, ciertamente, laboriosas, como se verá más adelante.

2. TEORÍA

2.1. Espectroscopia de Impedancias (EIS).

La espectroscopia de impedancias (Macdonald, 2006; Montalvillo, 2014; Grossi y Riccò, 2017; Coster et al., 1996) es una técnica de medida cuya popularidad ha ido creciendo durante todo el siglo XX hasta nuestros días. La explicación de este aumento de popularidad radica principalmente en su carácter no invasivo y en el estudio de las estructuras detalladas de los sistemas medidos. Dicha técnica se basa en la aplicación de una señal eléctrica oscilatoria a un sistema y la posterior detección y correspondiente análisis de la respuesta que produce el sistema bajo medida. El análisis más común que se realiza se basa en la suposición de un circuito eléctrico modelo cuyos parámetros son modificados para lograr hacer coincidir los resultados modelizados con los resultados experimentales y posteriormente extraer el significado físico de los elementos del circuito.

Aunque el tipo de señal que puede ser empleada para producir la perturbación del sistema puede ser variada, la más comúnmente utilizada consta de una pequeña señal de corriente alterna causante de la perturbación (véase la Eq. (1)). Tras pasar la señal por el sistema que se desea medir esta habrá sufrido variaciones que dependerán de las propiedades del sistema y de la frecuencia a la que se aplique la perturbación. No obstante, se traducirán finalmente en una modificación en el valor de la fase de la señal aplicada y de la amplitud de la señal (véase la Eq. 2).

$$v(t) = V \sin(\omega t) \quad (1)$$

$$i(t) = I \sin(\omega t + \varphi) \quad (2)$$

La definición de impedancia no es más que el cociente entre la perturbación que ha sido aplicada a la muestra y la respuesta que se obtiene, $Z = V/I$ que, como se sabe (Barsoukov y Macdonald, 2005; Harrington y van den Driessche, 2011; Diard et al., 2017) es una magnitud compleja con una parte real y otra imaginaria.

La técnica consiste, pues, en obtener medidas del valor de la impedancia en función de la frecuencia de la señal aplicada tras lo cual se debe modelar el sistema mediante un determinado modelo físico, con un circuito eléctrico equivalente compuesto de diversos elementos eléctricos. Los que han sido utilizados por nosotros para realizar la modelización de nuestro sistema estaban únicamente compuestos por 3 elementos diferentes: Resistencias, Elementos de fase constante (CPE) y elementos Warburg.

Una vez conocidos los elementos con los que vamos a tratar de modelar el sistema sería lógico conocer el valor de impedancia que poseen dichos elementos teniendo así directamente también los valores de impedancia de las posibles combinaciones. Considerando las leyes de la teoría de circuitos clásica que indican que impedancias en serie se suman mientras que cuando las impedancias se encuentran en paralelo el inverso de la impedancia total es igual a la suma de los inversos de las impedancias de los elementos individuales:

$$Z_{\text{Serie}} = Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots \quad (3)$$

$$\frac{1}{Z_{\text{Paralelo}}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} + \dots \quad (4)$$

Primero consideremos un elemento resistivo el cual tiene la propiedad de que al aplicarle una señal, la respuesta del sistema no sufre ningún tipo de desfase y, por tanto, el valor de impedancia coincide con el de resistencia y es un valor puramente real.

Para el estudio detallado de las impedancias se usan normalmente los denominados diagramas de Nyquist. En dichos diagramas se representara el valor imaginario de la impedancia cambiado de signo en el eje Y mientras que la parte real se representara en el

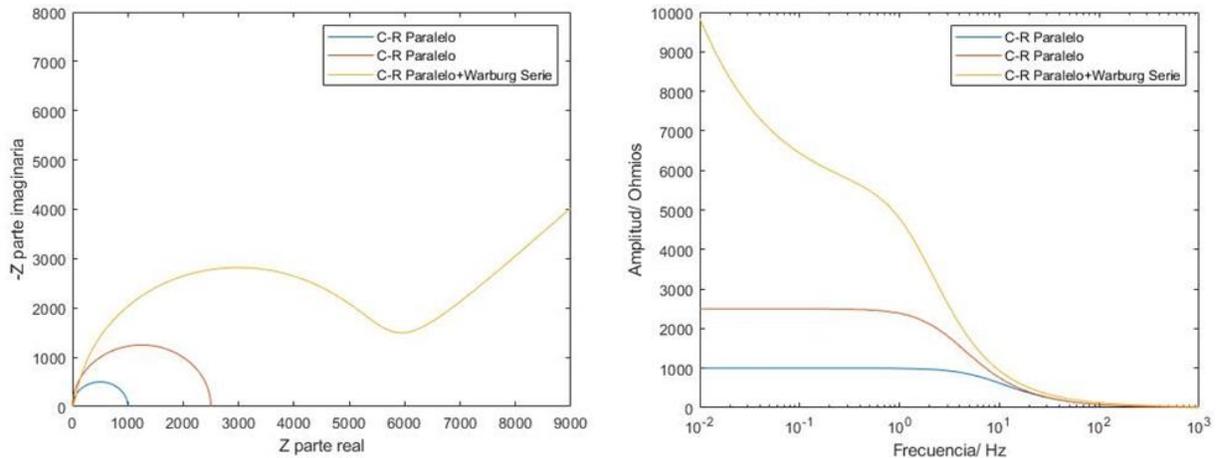


Fig. 1. Circuitos R-C en paralelo y elemento Warburg.

eje X. En estos diagramas el conjunto de un elemento resistivo en paralelo con uno capacitivo da un semicírculo centrado en el eje X. Los elementos Warburg corresponden generalmente a procesos difusivos o de capa límite y aparece en la zona del diagrama a bajas frecuencias. En el diagrama de Nyquist (véase la Figura 1), este elemento define una recta de pendiente 45°.

En el modelo, que hemos propuesto para realizar el ajuste a los datos experimentales, proponemos un elemento CPE y no un elemento capacitivo clásico porque aquel es más general. Un elemento CPE posee un valor de impedancia el cual está definido de tal forma que incluye, como un caso particular, la capacidad pura. Por tanto, posteriormente cuando se intente encontrar los parámetros de la CPE, que hacen mínima la diferencia entre los datos experimentales y los correspondientes al modelo, podría darse el caso de que se deba considerar el elemento capacitivo puro. En todo caso, un elemento de fase o constante (CPE) es un elemento capacitivo no perfecto, es decir la respuesta que produce tiene un desfase. No obstante, no produce un desfase de 90° como en el caso de una capacidad sino que el desfase que introduce puede ser cualquier valor entre 0° y 90°.

Con estos tres elementos vamos a ser capaces de construir nuestro modelo teórico para ajustar los diferentes datos experimentales que se obtengan. El modelo que vamos a disponernos a construir para cada una de las estructuras que componen nuestro sistema está compuesto por un elemento CPE en paralelo con una resistencia. Por lo tanto la impedancia de dicho

modelo en función de la impedancia de cada elemento individual se corresponderá con la Eq. (4) y dado que conocemos la expresión general de los elementos que compondrán el modelo podemos obtener directamente la impedancia total.

$$Z_{\text{total}} = \frac{R \left[1 + RQ_0 \omega^n \left(\cos\left(\frac{\pi}{2}n\right) + i \sin\left(\frac{\pi}{2}n\right) \right) \right]}{1 + 2RQ_0 \omega^n \cos\left(\frac{\pi}{2}n\right) + R^2 Q_0^2 \omega^{2n}} \quad (5)$$

Teniendo en cuenta la dependencia mostrada en la Eq. (5), de las partes real e imaginaria de la impedancia con la frecuencia, se comprende la apariencia de los diagramas de Nyquist, de un binomio resistencia + capacidad (o CPE). En el caso de un CPE (**Barsouk y Macdonald, 2005; Harrington y van den Driessche, 2011; Diard et al., 2017**) las figuras que se obtienen son semicírculos cuyo centro se encuentra desplazado por debajo del eje X, teniendo en cuenta que $n \neq 1$ mientras que si $n = 1$ el centro del semicírculo se encontraría situado en el eje X y nos encontraríamos en la situación de que el CPE se comporta como un elemento capacitivo ideal. El hecho de que, en nuestro caso, dichos semicírculos no posean su centro sobre el eje X puede explicarse (**Montalvillo, 2014**) por la presencia de múltiples tiempos de relajación.

Aquí, nuestro sistema consiste en una membrana de nanofiltración sumergida en una disolución electrolítica, en dicha membrana pueden diferenciarse dos estructuras, la primera de ellas la denominada cara activa es la que determina la retención y la difusión.

Tabla 3. Impedancia para los distintos elementos de circuito considerados.

	Impedancia
W	$Z = \sigma/\omega^{1/2} (1 - i)$
R	$Z = R.$
CPE	$Z = \frac{1}{Q_0\omega^n} e^{-i\frac{\pi}{2}n}$

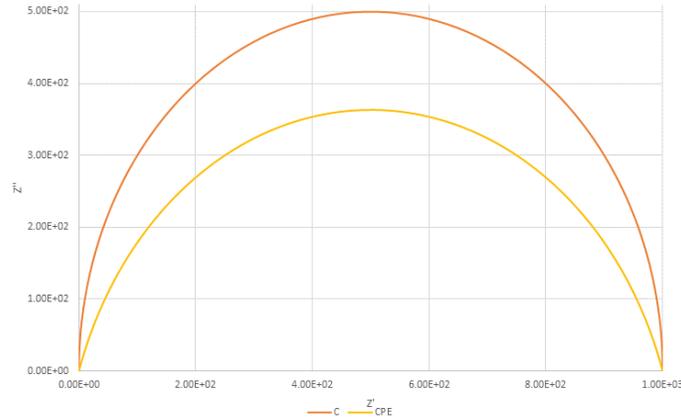


Fig. 2. Diagrama de Nyquist para sistemas CPE/C y R en paralelo variando únicamente parámetro n.

Cada una de las dos estructuras mencionadas se modelizará como ya se ha comentado anteriormente, lo cual implica que la membrana en su totalidad será considerada como estos sistemas situados en serie junto con un elemento Warburg, el cual da cuenta del comportamiento principalmente difusivo en la interfase electrodo-disolución, también en serie a los dos anteriores como se muestra en la Figura 3. Al modelizar nuestra membrana mediante este circuito, los resultados que realmente obtendremos deberían ser dos semicírculos como los mencionados anteriormente

junto con una recta de pendiente 45° a bajas frecuencias, correspondiente al elemento Warburg. Sus parámetros característicos se obtienen mediante un ajuste a los datos experimentales. De estos parámetros, estamos interesados, en especial, en los valores de las resistencias tanto de la parte activa como de la membrana en su totalidad. Como se ha mencionado se deberán obtener experimentalmente dos semicírculos más una recta de pendiente 45° en valores de baja frecuencia. Cabría preguntarse si ambos semicírculos serían distinguibles debido a que

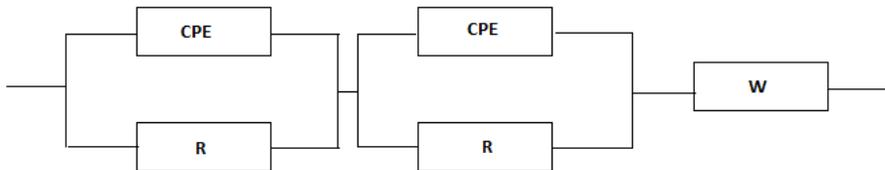


Fig. 3. Esquema del circuito equivalente que se aplica a nuestras membranas de nanofiltración.

se encuentran claramente separados el uno del otro o si se encontrarían ambos superpuestos. En las medidas experimentales realizadas se observa como los semicírculos se encuentran parcialmente separados existiendo una zona de frecuencias en la que ambos se superponen.

La explicación de este fenómeno, desde el punto de vista del modelo teórico expuesto, radica en el valor de la frecuencia característica de cada una de las estructuras consideradas, es decir el valor de la frecuencia a la cual se produce un cambio drástico en el módulo de la impedancia o en que el valor absoluto de la parte imaginaria de la impedancia alcanza un valor máximo. Como hemos mencionado para nuestro sistema concreto vamos a considerar una unión en serie de dos sistemas CPE en paralelo con sendas resistencias y, al ser dichos sistemas diferentes, se debe esperar que los parámetros que presentan cada uno de los elementos eléctricos sean diferente en ambos subsistemas. Esto, claro está, supondría la existencia de frecuencias características diferentes para cada uno de los subsistemas. La expresión de la frecuencia característica para cada subsistema es:

$$\omega_c = \left(\frac{1}{R^2 Q_0^2} \right)^{1/2n} \quad (6)$$

El valor de esta frecuencia característica nos da una idea de en torno a qué valores de frecuencia el sistema asociado empieza a producir una respuesta notable y medible. Por tanto, si ambos arcos tienen frecuencias características lo suficientemente separadas, las correspondientes capas serán distinguibles.

2.2. Permeabilidades Salinas.

Uno de los parámetros característicos del transporte de soluciones electrolíticas a través de membranas que se midió fue la permeabilidad de membrana de las diferentes disoluciones salinas utilizadas. De acuerdo con Díaz et al. (Díaz et al., 2018) se puede plantear la ecuación diferencial correspondiente, a partir de la ley de Fick:

$$J = \frac{V}{A} \frac{dC_b(t)}{dt} = -\frac{V}{A} \frac{dC_a(t)}{dt} = P(C_a - C_b) \quad (7)$$

En esta expresión, J es el flujo salino, P es la permeabilidad salina, V es el volumen de cada semicelda, A es el área de membrana abierta al flujo, C_a es la concentración del lado de altas y C_b es la concentración del lado de bajas concentraciones. Así:

$$C_b = C_b(0) + [C_b(\infty) - C_b(0)][1 - \exp\left(-\frac{2AP}{V}t\right)] \quad (8)$$

$$\ln \left[\frac{C_b(t) - C_b(\infty)}{C_b(0) - C_b(\infty)} \right] = -\frac{2AP}{V}t \quad (9)$$

Ecuación que permite obtener P mediante la correspondiente regresión lineal frente al tiempo.

2.3. Retenciones.

El segundo parámetro sobre la filtración utilizado por nosotros en este trabajo es el coeficiente de retención para las diferentes disoluciones. En este caso actúa un gradiente de presión como resultado del cual existe un fenómeno de retención, o rechazo. Este parámetro da cuenta de que algunos solutos pueden pasar a través de la membrana mientras otros son retenidos dando lugar a un fenómeno de separación que es el buscado en cualquier aplicación de la tecnología de membranas.

El coeficiente de retención observado puede ser definido como:

$$R_0 = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad (10)$$

donde C_p es la concentración en el permeado y C_0 la concentración en la alimentación. Sin embargo, debido a la polarización de concentración en la capa activa (lado de la alimentación) de la membrana debida a la acción del gradiente de presión y al transporte iónico sobre esa superficie de la membrana, la concentración en contacto con la membrana no es C_0 sino C_m , de modo que el verdadero coeficiente de retención es:

$$R_t = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (11)$$

Afortunadamente, teniendo en cuenta los detalles del transporte en la capa de polarización por concentración el coeficiente de retención R_t puede ser calculado a partir de medidas a distintas velocidades de recirculación sobre la cara activa v , midiendo el flujo de volumen y la concentración en el permeado, ya que se cumple la relación:

$$\ln \frac{1-R_0}{R_0} = \ln \frac{1-R_t}{R_t} + \frac{1}{K'} \left(\frac{Jv}{v^\alpha} \right) \quad (12)$$

con $\alpha = 0.57$ en condiciones no turbulentas y K' es una constante relacionada con la densidad, la viscosidad y la difusividad de la disolución (Silva et al., 2011). Así una representación de $\ln \frac{1-R_0}{R_0}$ en

función de $\left(\frac{J_V}{v^{0.57}}\right)$ permite calcular R_t a partir de la ordenada en el origen.

3. MATERIALES Y DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES.

3.1. Materiales.

Se ha utilizado una membrana plana de nanofiltración fabricada por GE-Osmonics (Minnetonka, Minnesota, USA) llamada Desal HL. Se trata de una membrana de poliamida que, de acuerdo con los fabricantes tiene un peso molecular de corte, MWCO, entre 150 y 300 g/mol (Dalton) y puede ser usada en un rango de pH entre 3 y 9 y a una temperatura máxima de 50 °C.

Las sales utilizadas han sido NaCl y KCl (electrolitos de tipo 1:1), Mg Cl₂ y CaCl₂ (de tipo 1:2) y Na₂SO₄ (tipo 2:1). Todas ellas en calidad reactivo suministradas por Panreac (ITW, Glenview, Illinois, USA) Mg Cl₂ CaCl₂ y Na₂SO₄, por VWR Chemicals (Radnor, Pennsylvania, USA) KCl y por Merck (Darmstadt, Hesse, Germany) NaCl.

3.2. Espectroscopia de Impedancias.

Con anterioridad a las medidas de espectroscopia de impedancia se debe preparar adecuadamente el sistema que se desea medir. En nuestro caso, se trata de una membrana de nanofiltración, inmersa en el interior de una celda de medida, en una disolución electrolítica. El sistema debe encontrarse en equilibrio; es decir que la concentración de la disolución empleada dentro de los poros de nuestra membrana debe mantenerse constante en el tiempo. Para conseguir dicha situación de equilibrio, la membrana se debe sumergir en la disolución deseada para la medida durante 24h para garantizar que dicho estado fuese alcanzado previamente a la realización de la medida experimental.

Para realizar las medidas de impedancias se empleó un equipo Solartron 1260 (AMETEK, Berwyn, Pennsylvania, USA) controlado mediante un software de Solartron Analytical. Una muestra circular de membrana se sitúa entre dos semi-celdas de nylon con un área abierta al flujo de 10mm de diámetro. Un esquema de esta celda se muestra en la Figura 4. Se trata de un contenedor de membrana similar al usado por Efligenir et al. (Efligenir et al., 2015) para medir las propiedades dieléctricas de una membrana de nanofiltración. Las dos semi-celdas se rellenan con la

disolución que es desplazada por mercurio que actúa como un electrodo en contacto directo con la muestra de membrana, dejando la solución electrolítica limitada al interior de los poros. El circuito se Cierra mediante dos electrodos de platino sumergidos en el mercurio. Para aislar el Sistema de cualquier campo electromagnético externo el dispositivo se introduce en un recipiente de acero inoxidable que actúa como una jaula de Faraday. Las impedancias para cada disolución se medían 5 veces con una gran reproductibilidad. Se obtienen desviaciones por debajo del 1% para todo el rango de frecuencias.

El rango de frecuencias de las pequeñas señales AC que se emplearon para la realización de las medidas estuvo en el rango de 10 MHz-10 mHz, la amplitud pico-pico de la señal alterna se mantuvo siempre en un valor de 50 mV debido a que la amplitud de dicha señal debía ser lo suficientemente pequeña como para estar dentro del rango lineal y asegurarnos así de cumplir con la condición básica que rige esta técnica. Las medidas se realizaron con disoluciones de una concentración 1×10^{-3} eq.g/L (1×10^{-3} N) de los diversos electrolitos seleccionados (1×10^{-3} moles/L para NaCl y KCl y 0.5×10^{-3} moles/L para CaCl₂, MgCl₂ y Na₂SO₄) preparadas a partir de agua desionizada mediante un equipo Milli-Q (Merck-Millipore, Burlington, Massachusetts, USA) y desionizada a 298 ± 1 K.

Con el fin de eliminar la influencia del cableado y cualquier otro tipo de ruido electrónico, se realiza un corrección de tipo Open/Short/Load descrita en detalle por Montalvillo et al. (Montalvillo et al., 2014). Aquí la medida en “short” se hace sin membrana de modo que el mercurio de ambas semi-celdas está en contacto. La medida “open” se realiza usando una membrana seca entre ambas semi-celdas de modo que así se elimina cualquier contribución del polímero de la matriz membranaria. La medida “load” se realiza con una resistencia calibrada de 100 Ω. Este proceso se ha realizado para todas las frecuencias del rango de medida (Honda, 2009).

Como ya se ha mencionado, cada medida experimental no se realizó una única vez, sino que fueron realizadas para una misma disolución electrolítica diversas medidas distanciadas temporalmente entre ellas media hora, en las cuales se debía tratar de mantener constante el valor de temperatura a la que se

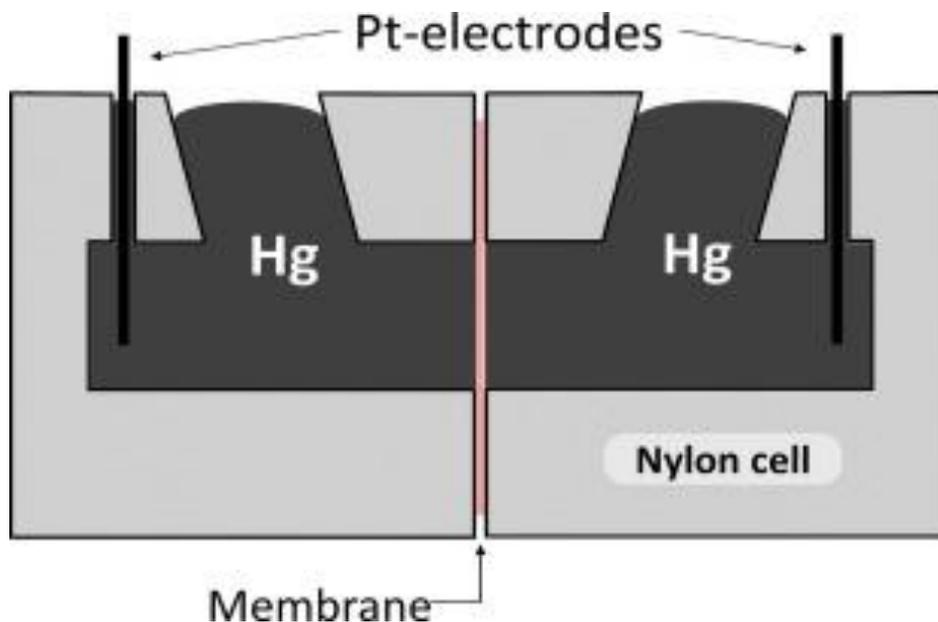


Fig. 4. Esquema del contenedor de membrana con electrodos de mercurio.

encontraba la disolución. Para ello se hacía uso de un baño termostático en contacto con el recipiente metálico que contiene la celda de medida desde el momento en el que se introduce la membrana en la disolución para alcanzar el estado de equilibrio.

Una vez fueron medidos los correspondientes valores de impedancia en función de la frecuencia para todas las muestras de disolución en las que se sumergía la membrana se procedió a la correspondiente modelización y el ajuste de los datos experimentales. Para realizar dichos ajuste fue empleado un programa de software gratuito *EIS Spectrum Analyser* (Bondarenko y Ragoisha, 2005) el cual nos permite introducir un modelo compuesto de diversos elementos eléctricos que utiliza el programa para ajustar los distintos parámetros de los elementos que componen el modelo. El software utilizado también nos mostraba el diagrama de Nyquist correspondiente a los resultados del ajuste en el mismo rango de frecuencias que los datos experimentales para poder comparar así los resultados experimentales con aquellos obtenidos teóricamente.

3.3. Permeabilidades Salinas.

Para ser capaces de obtener el valor del coeficiente de permeabilidad que presenta nuestra membrana a las diversas disoluciones utilizadas en este trabajo se

realizaron medidas observando con cuanta rapidez era capaz de atravesar un soluto, determinado por la disolución empleada.

En este caso los discos de membrana se situaron entre dos semi-celdas de metacrilato dejando un área abierta al flujo de 8.55 cm^2 . A ambos lados de la membrana se estableció un flujo tangencial sobre ella de 0.6 L/min para reducir los efectos de polarización de la concentración y el ensuciamiento. La disolución salina de una concentración de $1 \text{H}10^{-3} \text{N}$ se introdujo en el lado de altas concentraciones y una concentración $1 \text{H}10^{-5} \text{N}$ agua pura en el lado de bajas concentraciones y se dejó evolucionar en el tiempo. Las muestras de membrana se sumergieron en la disolución de cada una de las sales a la concentración $1 \text{H}10^{-3} \text{N}$ durante 24 horas antes de realizar la correspondiente medida. Cada semi-celda fue alimentada por dos recipientes de 0.56 L nivelados, para mantener la misma presión hidrostática a ambos lados de la membrana, y termostatados a $298 \pm 1 \text{ K}$. Las concentraciones en ambos lados de la membrana (altas y bajas concentraciones) se siguen en el tiempo mediante sendos conductivímetros previamente calibrados. Para el lado de altas concentraciones se usó un GLP 32 de CRISON (HACH, Loveland, Colorado, USA) y para el de bajas un HI 5522 de HANNA Instruments (Woonsocket, Rhode Island, USA) Se comprueba que los balances de masa dan Buena cuenta de la relación entre ambas concentraciones ya que no se debe

considerar ningún contra-transporte de agua atribuible a alguna presión osmótica que no es relevante debido a la nivelación de los recipientes de alimentación.

El gradiente de concentración llegaría finalmente a desaparecer cuando se alcanzara el equilibrio. La evolución temporal de ambas concentraciones permite mediante un ajuste lineal, ya mencionado anteriormente, obtener el valor de permeabilidad para la disolución que se esté utilizando. Dichas mediciones se realizaron durante un tiempo mayor de 24h aunque normalmente no se alcanzó en todos los casos el estado de equilibrio sino que se observaba como la concentración en el lado de bajas continuaba aumentando (y en el lado de altas, bajando) aunque la medida se detuvo para no alargar demasiado el procedimiento.

3.4. Retenciones.

El método de medida experimental ha sido descrito, en gran detalle por Silva et al. (Silva et al., 2011). Estos autores midieron los coeficientes de retención para NaCl, MgCl₂ y Na₂SO₄ a altas concentraciones. El dispositivo experimental usado por Silva et al. Consistía en una celda de membrana SEPA CF de Osmonics (GE BETZ, Trevose, Pennsylvania, USA) rectangular de dimensiones 146H95H2 mm con un área de membrana 0.0138 m². Los experimentos se realizaron con recirculación total de retenido y permeado. Las velocidades de recirculación fueron de 1 a 3 L/min a una temperatura de 20°C. Las diferencias de presión fueron de 6 a 50 bar y las concentraciones fueron de 5H10⁻³M a 5H10⁻¹M. Un sistema similar fue utilizado por Dólar et al. (Dolar et al., 2011) para medir las retenciones de KCl y CaCl₂.

4. Resultados Experimentales.

4.1. Espectroscopia de Impedancias.

Se pueden observar los resultados que fueron obtenidos, mediante espectroscopia de impedancias, para las diferentes soluciones empleadas en las Figuras 5 a 7. Se representan tanto las medidas experimentales como el correspondiente ajuste mediante el circuito eléctrico equivalente. Podemos observar dos lóbulos y finalmente una recta, la cual suponiendo nuestro

modelo perfectamente correcto se correspondería con una pendiente de 45° en dicho diagrama. Ambos lóbulos son las correspondientes contribuciones de la parte soporte y activa de nuestra membrana, siendo respectivamente el segundo y el primer lóbulo del diagrama (de izquierda a derecha). Es estos diagramas la frecuencia disminuye al aumentar la parte real de la impedancia (de izquierda a derecha).

Nótese que existe un rango sin datos en todas las figuras. Esto es debido al cambio de sensor (alrededor del MHz) que realiza el aparato y que introduce ruido electrónico que dificultaría el proceso de ajuste, por lo cual se ha eliminado.

Puede observarse como los ajustes realizados son bastante cercanos a los resultados medidos experimentalmente. Sin embargo existen notables diferencias en especial en las zonas de bajas frecuencias las cuales han sido ajustadas mediante el elemento Warburg. Estas discrepancias no son relevantes para nuestros objetivos ya que están relacionadas con los electrodos y no con la membrana que es el objetivo de nuestro estudio aquí. Por tanto no nos ha parecido oportuno complicar el modelado de muy bajas frecuencias.

Nuestro interés se centra en los dos lóbulos que aparecen a frecuencias mayores que se ajustan bastante bien. Por lo tanto, tras haber realizado el ajuste para los mencionados lóbulos y observar que somos capaces de obtener un ajuste satisfactorio mediante nuestro modelo debemos extraer los parámetros característicos de los elementos eléctricos utilizados en nuestro modelo, que corresponden a aquellos valores que ajusto el programa informático, los cuales se muestran en las Tablas 4 y 5. Debemos mencionar que nuestro máximo interés radicaba en los valores de resistencia que poseía cada una de las estructuras de nuestra membrana. No obstante también se muestran los parámetros de los CPE. En la tabla 6 se muestran las frecuencias críticas de acuerdo con la Eq. (6).

Tras haber realizado dicho conjunto de medidas y haber obtenido los correspondientes parámetros en los cuales estábamos interesados podemos finalmente estudiar la variación de los diversos valores de resistencia, cara activa y total, en función de la disolución utilizada y por lo tanto de los valores de retención y permeabilidad.

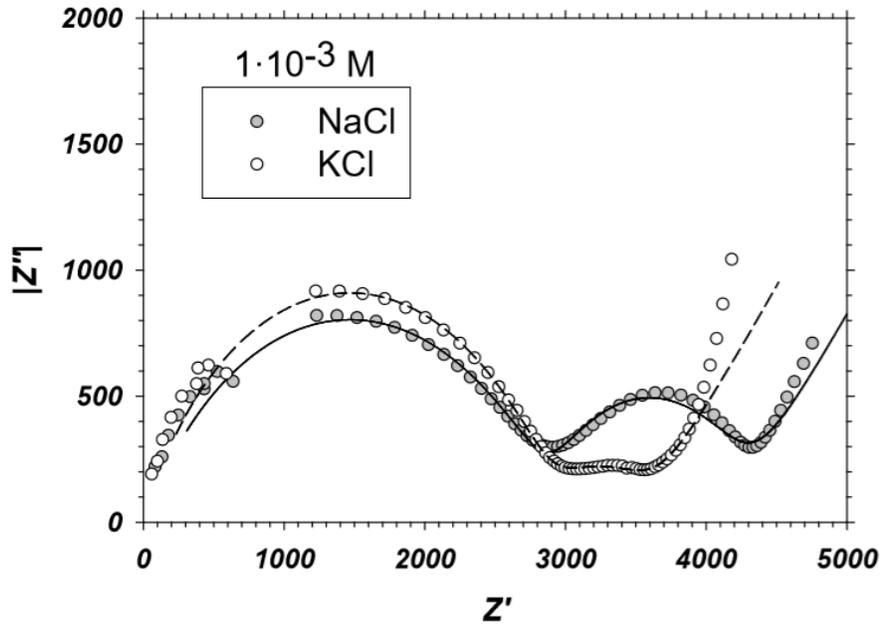


Fig. 5. Diagrama de Nyquist para los electrolitos 1:1 estudiados.

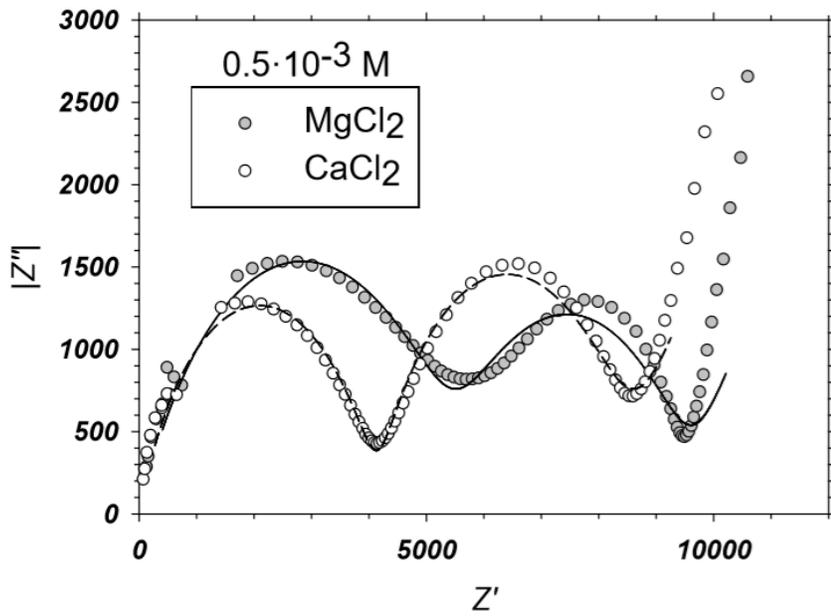


Fig. 6. Diagrama de Nyquist para los electrolitos 1:2 estudiados.

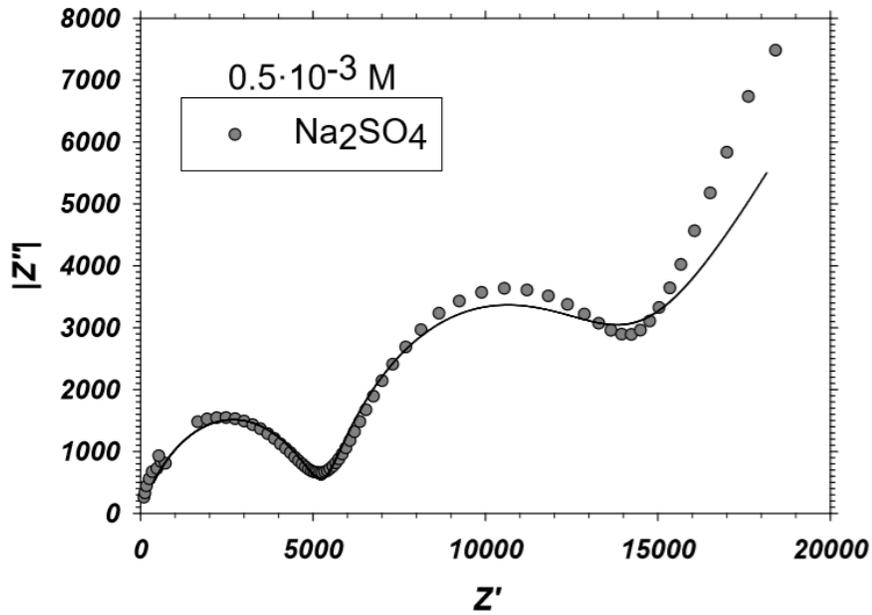


Fig. 7. Diagrama de Nyquist para el electrolito 2:1 estudiado.

Tabla 4. Resistencias para capa activa y soporte y los distintos electrolitos considerados.

	R Capa Activa / Ω	R Capa Soporte / Ω
NaCl	1292.9	2903.9
KCl	710.7	2874.1
MgCl ₂	3979.3	5500.0
CaCl ₂	4201.6	4144.3
Na ₂ SO ₄	7772.2	5283.6

Tabla 5. Parametros de los CPE de acuerdo con la Eq. (5).

	Q ₀ Capa Activa /10 ⁻⁶ s.i.	n Capa Activa	Q ₀ Capa Soporte /10 ⁻⁹ s.i.	n Capa Soporte
NaCl	1.9878	0.7422	19.7558	0.6391
KCl	10.7480	0.5614	6.5303	0.7097
MgCl ₂	1.6383	0.6513	16.221	0.6346
CaCl ₂	1.7769	0.7305	7.3829	0.6934
Na ₂ SO ₄	1.2773	0.7649	11.152	0.6566

Tabla 6. Frecuencias críticas (veáse la Eq. (6)).

	ω_c Capa Activa /KHz	ω_c Capa Soporte /MHz
NaCl	1.94	2.52
KCl	3.19	2.80
MgCl ₂	1.33	1.39
CaCl ₂	0.51	1.96
Na ₂ SO ₄	0.26	1.63

4.2. Permeabilidades.

Para la obtención de los valores de permeabilidad se midieron los valores experimentales de concentración en función del tiempo como ya ha sido mencionado en el apartado teórico mediante el uso de la Eq. (9). Así representándola en un gráfico X-Y se obtendrá una

pendiente proporcional al valor de permeabilidad para una determinada disolución.

Para todas las medidas realizadas se observaba un alto valor en la correlación pudiéndose entonces considerar como acertada la expresión teórica empleada.). En la Figura 8 se muestra un ejemplo de tales dependencias lineales.

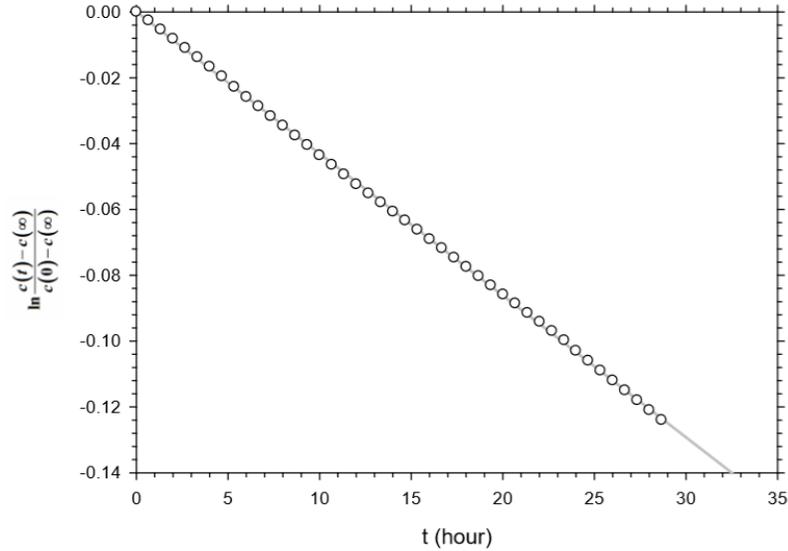


Fig. 8. Ejemplo de diagrama para obtener la permeabilidad salina a partir de la evolución temporal de las concentraciones. Corresponde al electrolito CaCl_2 .

Tabla 7. Permeabilidades salinas.

	Permeabilidad / $10^{-1}\mu\text{m/s}$
NaCl	3.64
KCl	2.77
MgCl ₂	2.06
CaCl ₂	3.16
Na ₂ SO ₄	0.50

Siendo conocidos los valores de V y A relacionados con nuestro dispositivo experimental somos capaces entonces de obtener los valores de permeabilidad para las diferentes disoluciones cuyo valor numérico se puede observar en la Tabla 7.

4.3. Retenciones.

Los coeficientes de retención se recogen de la literatura. En efecto, Silva et al. (Silva et al., 2011) midieron los coeficientes de retención para NaCl, MgCl₂ y Na₂SO₄ a altas concentraciones y Dólar et al.

Tabla 8. Coeficientes de retención.

	Retención %
NaCl	35
KCl	55
MgCl ₂	90
CaCl ₂	86
Na ₂ SO ₄	100

(Dólar et al., 2011) lo hicieron para KCl y CaCl₂. Los valores en cuestión se reflejan en la Tabla 8.

4.4. Relaciones Resistencia-Permeabilidad y Resistencia-Retención.

Como se observa existe claramente una relación casi lineal (aunque con amplia dispersión) decreciente entre las resistencias eléctricas y las permeabilidades salinas. Esta dependencia muestra menor dispersión

para la resistencia de la capa activa, lo cual parece lógico ya que es en ella donde tiene lugar, fundamentalmente, el proceso de difusión.

También existe una relación claramente monótona, pero creciente, entre la resistencia eléctrica y el coeficiente de retención. En este caso la dispersión alrededor de una tendencia aproximadamente expo-

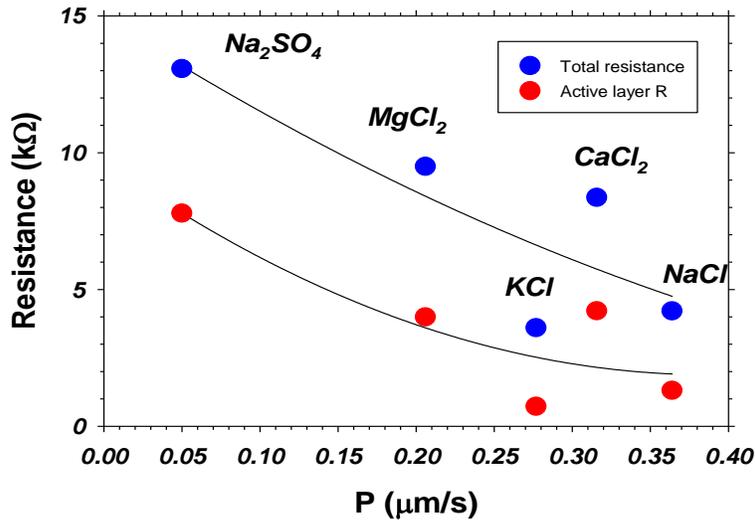


Fig. 9. Resistencia eléctrica en función de la permeabilidad para cada una de las sales utilizadas. Las líneas representadas sólo son una guía sin ningún modelo subyacente.

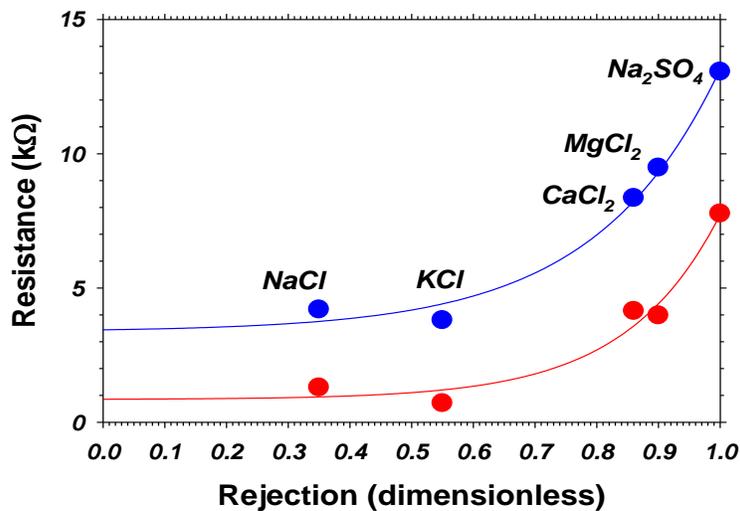


Fig. 10. Resistencia eléctrica en función del coeficiente de retención verdadero. Las líneas representadas sólo son una guía sin ningún modelo subyacente.

nencial es igualmente significativa para la resistencia de la membrana total y para la de la capa activa. En este caso, claro está, hay que tener en cuenta que R_t solo puede ser, como máximo, del 100%.

5. CONCLUSIONES.

Haciendo uso de la espectroscopia de impedancias hemos sido capaces de caracterizar las propiedades eléctricas que presenta nuestra membrana inmersa en un diverso conjunto de disoluciones electrolíticas.

Además se ha conseguido observar la existencia de la dependencia que existe entre la resistencia eléctrica y las permeabilidades salinas así como los coeficientes de retención para una membrana de nanofiltración. Se ha visto que en el caso de la retención, su dependencia con la resistencia eléctrica global de la membrana es suficientemente robusta como para permitir su uso predictivo.

No se han variado algunas magnitudes como temperatura o concentración de soluto por ejemplo, y por lo tanto surgen futuros posibles temas de investigación que podrían realizarse en este campo para ser capaces de extraer más información. Por otra parte deberían parametrizarse con mayor detalle las dependencias halladas y correlacionarse con los modelos detallados del transporte a través de membranas de nanofiltración.

En resumen mediante el empleo de la espectroscopia de impedancias hemos conseguido obtener los valores de los parámetros eléctricos de nuestra membrana los cuales hemos podido correlacionar con la propia retención de la membrana. Esto podría traducirse, en un futuro, en el empleo únicamente de la técnica de espectroscopia de impedancia para obtener información referente a las aplicaciones prácticas de las membranas, es decir sobre su permeabilidad y retención.

6. BIBLIOGRAFÍA.

Ariza, M.J., Cañas, A., Benavente, J., 2001. *Electrokinetic and electrochemical characterizations of porous membranes. Colloids Surf. A* 189, 247–256.

Barsoukov, E., Macdonald, J.R., 2005. *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications. John Wiley and Sons, New Jersey.*

Bason, S., Oren, Y., Freger, V., 2007. *Characterization of ion transport in thin films using electrochemical impedance spectroscopy: II: examination of the polyamide layer of RO membranes. J. Membr. Sci.* 302, 10–19.

Bondarenko A. S., Ragoisha G. A., 2005. *In Progress in Chemometrics Research, Pomerantsev A. L., Ed.; Nova Science Publishers: New York, 89–102 y <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/>*

Cañas, A., Ariza, M.J., Benavente, J., 2001. *Characterization of active and porous sublayers of a composite reverse osmosis membrane by impedance spectroscopy, streaming and membrane potentials, salt diffusion and X-ray photoelectron spectroscopy measurements. J. Membr. Sci.* 183, 135–146.

Coster, H.G.L., Chilcott, T.C., Coster, A.C.F., 1996. *Impedance spectroscopy of interfaces, membranes and ultrastructures: review, Bioelectrochemistry and Bioenergetics* 40, 79–98.

Díaz, D.R., Carmona, F.J., Palacio, L., Ochoa, N.A. Hernández, A., Prádanos, P., 2018. *Impedance spectroscopy and membrane potential analysis of microfiltration membranes. The influence of surface fractality, Chemical Engineering Science* 178, 27–38.

Diard, J. P. , Le Gorrec, B., Montella, C., 2017. *Handbook of Electrochemical Impedance Spectroscopy, Bio-Logic.*

Dickson, A.G., Goyet, C. , 1994. *Chapter 5, Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water, version 2, ORNL/CDIAC-74.*

Dolar, D., Vukovic, A., Asperger, D., Kosutic, K., 2011. *Effect of water matrices on removal of veterinary pharmaceuticals by nanofiltration and reverse osmosis membranes, J. of Environmental Sci.,* 23(8), 1299–1307.

Efligenir, A., Fievet, P., Déon, S., Salut, R., 2015. *Characterization of the isolated active layer of a NF membrane by electrochemical impedance spectroscopy. J. Membr. Sci.* 477, 172–182.

E.U. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption., in. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:31998L0083>

Freger, V., Bason, S., 2007. Characterization of ion transport in thin films using electrochemical impedance spectroscopy I. Principles and Theory, *Journal of Membrane Science* 302, 1-9.

Grossi, M., Riccò, B., 2017. Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: a review, *Journal of Sensors and Sensor Systems*, 6, 303–325.

Harrington, D.A., van den Driessche, 2011, Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, 56(23), 8005-8013.

Honda, M., 2009. *Agilent Impedance Measurement Handbook. A guide to Measurement Technology and Techniques*, Agilent Technologies ed., USA

Macdonald, D.D., 2006. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta* 51, 1376-1388.

Montalvilho, M., *Caracterización*, 2014. Modelización de transporte iónico y modificación mediante plasma de RF de una membrana de nanofiltración, Tesis doctoral.

Montalvilho, M., Silva, V., Palacio, L., Calvo, J.I., Carmona, F.J., Hernández, A., Prádanos, P., 2014. Charge and dielectric characterization of nanofiltration membranes by impedance spectroscopy. *J. Membr. Sci.* 454, 163–173.

Nikolay, V., Raphael, S., 2008. *Seawater Desalination, en Advanced Membrane Technology and Applications editado por N. Li, A.G. Fane, W. S. W. Ho, T. Matsuura, John Wiley & Sons.*

Romero, V., Vázquez, M.I., Benavente, J., 2013. Study of ionic and diffusive transport through a regenerated cellulose nanoporous membrane. *J. Membr. Sci.* 433, 152–159.

Shon, H.K., Phuntsho, S., Chaudhary, D.S., Vigneswaran, S., Cho, J., 2013. Nanofiltration for water and wastewater treatment – a mini review, *Drinking Water Engineering and Science*, 6, 47-53.

Silva, V., Geraldés, V., Brites Alves, A.M., Palacio, L., Hernández, A., Prádanos, P., 2011. Multi-ionic nanofiltration of highly concentrated salt mixtures in the seawater range, *Desalination*, 277, 29-39.

Zhao, K., Yasuhiro, M., Asaka, K., Asami, K., Hanai, T., 1991. Dielectric analysis of concentration polarization phenomena at cation-exchange membrane/solution interfaces by frequency variation and d.c. bias application. *J. Membr. Sci.* 64,163–172.

Zhao, K., Ni, G., 2011. Dielectric analysis of nanofiltration membrane in electrolyte solutions: influences of permittivity of wet membrane and volume charge density on ion permeability. *J. Electroanal. Chem.* 661, 226–238.