



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Físicas

**DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES DIELECTRICAS DE LÍQUIDOS  
NANOCONFINADOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS.**

*Autor: -Sánchez Herranz, Isaac*

*Tutor/es:- Prádanos del Pico, Pedro lourdes*

*- Palacio Martínez, Laura*

# INDICE

<b>1</b>	<b>Resumen-Summary</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Parte teórica</b>	<b>3</b>
2.1	Teoría general de espectroscopia de impedancias	3
2.2	Modelo físico	7
2.3	Distribución de cargas	8
2.4	Relajaciones	9
2.5	Parámetros del modelo	9
2.6	Software	10
<b>3</b>	<b>Parte experimental</b>	<b>13</b>
3.1	Diseño experimental	13
3.2	Montaje experimental	13
3.2.1	PC	14
3.2.2	Analizador de impedancias	14
3.2.3	Celda de medida	14
3.2.4	Electrodos de medida	14
3.2.5	Olla modificada	14
3.2.6	Bomba	16
3.2.7	Tubos del sistema hidráulico	16
3.2.8	Deposito de disolución	16
3.2.9	Conductímetro	16
3.2.10	Disolución	16
3.2.11	Membrana	17
3.3	Tipos de medidas	18
3.3.1	Medidas correctoras	18
3.3.1.1	Open con electrodos recubiertos	18
3.3.1.2	Short con electrodos sin recubrir	18
3.3.1.3	Load con electrodos sin recubrir	18
3.3.2	Medidas con membranas	18
3.4	Proceso de medida	18
3.5	Optimización de las medidas. Correcciones Open/Short/Load	19
<b>4</b>	<b>Resultados y conclusiones</b>	<b>23</b>
4.1	Permitividad y conductividad de las membranas	24
4.2	Conclusiones	29
<b>5</b>	<b>Referencias</b>	<b>30</b>

## 1.RESUMEN-SUMMARY

El estudio de membranas de nanofiltración es importante debido a uso creciente en procesos de separación, por ejemplo tratamiento de agua salobre, eliminación de colorantes, etc. Muchos de estos procesos conllevan componentes cargados. De ahí la importancia que tiene el estudio de las propiedades de permeación de iones a través de una membrana.

Los métodos más comunes para medir las propiedades eléctricas de las membranas son medida de potencial de flujo, potencial de membrana y espectroscopía de impedancias. En este trabajo se ha usado este último para caracterizar una membrana de nanofiltración.

En este método no hay flujo neto a través de la membrana por lo que la única contribución al transporte es la que corresponde a la membrana. Se analiza la impedancia del sistema membrana-disolución mediante un modelo de circuito RC paralelo, aunque dichos modelos no han sido probados estrictamente a través de la teoría dan buenos resultados experimentales. Se introduce una señal eléctrica y se realiza un barrido en frecuencia midiendo la impedancia del sistema. Con este sistema es posible obtener la impedancia en función de la frecuencia del sistema directamente y de ella propiedades como la conductividad o la constante dieléctrica de cada una de las fases.

En este trabajo se ha aplicado este método a una membrana HL, para varias concentraciones de sal KCl en agua. El objetivo del trabajo es determinar las propiedades dieléctricas de las disoluciones en el interior de los poros de esta membrana siendo estos de tamaño nanométrico.

The study of nanofiltration membranes is important due to the increasing used in separation process, like sea water treatment, elimination of colorants, etc. Many of these processes involve the permeation of charged components through a membranes. Hence the importance of studying the properties of ion permeation membranes.

The most common methods to measure the electrical properties of membranes are streaming potential, membrane potential and impedance spectroscopy. In this work th latter has been used to characterize two nanofiltration membranes.

In this methodit has no net flow through the membrane so the only contribution is that corresponding to the membrane. The membrane- disolution impedance is analyzed through a parallel RC circuit model, although these models haven't been proved theoretically, they give good experimental results. An electrical signal is introduced and a frequency sweep is performed measuring the impedance of the system. With this model the impedance and the capacity of the system can be obtained directly and others properties as conductivity or dielectric coefficient can be evaluated by numeric calculations.

In this work, this method had been applied in a membrane HL, for several concentrations of KCl salt. The aim of the work is to determine the dielectric properties of liquids inside the pores of this membrane with sizes of nanometer.

## 2.PARTE TEÓRICA

### 2.1TEORÍA GENERAL DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

La técnica de espectroscopía de Impedancias se basa en la medida de los tiempo de reacción de un sistema frente a perturbaciones de carácter eléctrico, llamados tiempo de relajación dieléctrica [ref: Martínez, J.M., et al.].

Cada material presente en una muestra tendrá un tiempo de relajación característico y asociada a él una frecuencia de relajación. Analizando dichos tiempos puede obtenerse información de las propiedades de cada material presente. Dicha perturbación aplicada es un campo eléctrico variable con el tiempo, de una frecuencia determinada.

En un experimento de espectroscopia de impedancia no se puede simplemente conectar todos los sistemas de medida y obtener unos resultados. Se mide la impedancia como función de la frecuencia por comparación con un modelo construido a partir de la teoría. La exactitud en la medida se estima en función de cómo de bueno es el ajuste de la curva teórica a la experimental. Para el caso de una membrana el esquema del sistema es el siguiente:

electrodo-KCl electrolito-membrana-KCl electrolito-electrodo

La teoría en la que se enmarca el estudio de este tipo de sistemas es la de Maxwell-Wagner. El efecto Maxwell-Wagner se produce en bajas frecuencias y es imprescindible en el estudio de la membrana con la disolución. Básicamente se trata de obtener las propiedades eléctricas de dos fases contiguas a partir de la curva de relajación dieléctrica de su interfase. Este efecto se produce en materiales inhomogéneos. Como existe una barrera de potencial separando las interfases, hay asociado un movimiento de carga libre debido al campo y éste produce una dispersión de la permitividad a baja frecuencia. Sólo es apreciable este efecto a frecuencias bajas porque el tamaño de separación de las barreras es muy grande comparado con el molecular y el tiempo de relajación de estas cargas puede ser muy grande. Como la permitividad es una magnitud compleja tiene una parte real y otra imaginaria que varían cada una con la frecuencia angular ( $\omega=2\pi f$ ):

$$\varepsilon^*(\omega)=\varepsilon'(\omega)-j\varepsilon''(\omega) \quad (1)$$

Vamos a ver este efecto mediante un modelo simplificado. Imaginemos un dieléctrico heterogéneo formado por dos partes dieléctricas sin pérdidas por polarización y con valores bien definidos de las permitividades y de las conductancias. En la región de bajas frecuencias el sistema obedece al modelo de Debye y no permanece constante como se podría pensar. Así pues presenta una disminución de la parte real de la permitividad y los correspondientes picos de absorción en la parte imaginaria.

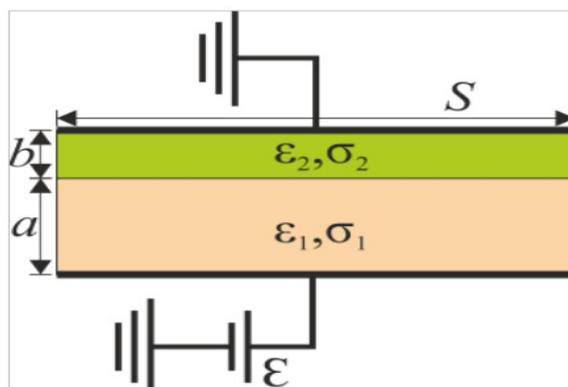


Figura 1. Sistema capacitivo formado por dos fases homogéneas en serie

Suponiendo que no existen efectos de borde la capacidad del sistema es igual a la que se obtendría con dos condensadores en serie uno de espesor  $a$  y otro con espesor  $b$  ocupados cada uno por cada una de las fases dieléctricas.

Si  $C_1$  y  $C_2$  son las capacidades por unidad de área de cada uno de esos condensadores, la capacidad total  $C$  por unidad de área es:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (2)$$

y como la capacidad para condensadores plano paralelos es :

$$C = \frac{\varepsilon^*}{d} \quad (3)$$

siendo  $d$  el espesor total dado por  $d=a+b$  , sustituyendo se llega a

$$\frac{d}{\varepsilon^*} = \frac{a}{\varepsilon_1^*} + \frac{b}{\varepsilon_2^*} \quad (4)$$

Por otro lado, la conductividad compleja viene dada por:

$$\sigma(\omega) = j\omega\varepsilon^*(\omega) \quad (5)$$

La conductividad total teniendo en cuenta la parte imaginaria y la real viene dada por:

$$\sigma(\omega) = \omega\varepsilon''(\omega) + \sigma_c + j\omega\varepsilon'(\omega) \quad (6)$$

donde  $\sigma_c$  es la contribución debida a los portadores libres

Podemos suponer que la contribución de  $\varepsilon''(\omega)$  es despreciable y de modo que la conductividad total será:

$$\sigma(\omega) = \sigma_c + j\omega\varepsilon'(\omega) \quad (7)$$

Despejando  $\varepsilon(\omega)$  de (4) y (5) obtenemos:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\frac{\sigma_c}{\omega} \quad (8)$$

Suponiendo que las permitividades son constantes en cada fase, podemos escribir las permitividades para cada fase:

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon'_1 - j\frac{\sigma_1}{\omega} \quad (9.1)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon'_2 - j\frac{\sigma_2}{\omega} \quad (9.2)$$

Sustituyendo estas dos ecuaciones en (3) obtenemos:

$$\varepsilon(\omega) = d \left( \frac{a}{\varepsilon_1} + \frac{b}{\varepsilon_2} \right)^{-1} = d \left( \frac{a}{\varepsilon'_1 - j \frac{\sigma_1}{\omega}} + \frac{b}{\varepsilon'_2 - j \frac{\sigma_2}{\omega}} \right)^{-1} \quad (10)$$

a partir de aquí se simplificará la notación y se usará  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$  en vez de  $\varepsilon'_1$  y  $\varepsilon'_2$

Llegados a este punto se pueden introducir las constantes de tiempo de difusión de carga libre en cada una de las fases  $\tau_1$  y  $\tau_2$  y vienen descritas por:

$$\tau_1 = \frac{\varepsilon_1}{\sigma_1} \quad (11.1)$$

$$\tau_2 = \frac{\varepsilon_2}{\sigma_2} \quad (11.2)$$

Podemos introducir dos nuevas constantes de tiempo,  $\tau_0$  y  $\tau$ , en función de las permitividades y conductividades de las dos fases.

$$\tau_0 = \frac{\varepsilon_0}{d} \frac{a \sigma_2 + b \sigma_1}{\sigma_1 \sigma_2} \quad (12.1)$$

$$\tau = \frac{a \varepsilon_2 + b \varepsilon_1}{a \sigma_2 + b \sigma_1} \quad (12.2)$$

Sustituyendo estas cuatro ecuaciones en (9) llegamos a

$$\varepsilon(\omega) = d \left( \frac{a}{\varepsilon_1} + \frac{b}{\varepsilon_2} \right)^{-1} \left( 1 + \left( \frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau_0} \right) \left( \varepsilon_0^2 a \frac{b}{\varepsilon_1 \varepsilon_2 b^2 (1 + j \omega \tau)} \right) \right) + \frac{\varepsilon_0}{j \omega \tau_0} \quad (13)$$

Vamos a introducir dos constantes,  $\varepsilon_s$  y  $\varepsilon_\infty$  que corresponden a los valores de permitividad cuando el campo es estático y cuando la frecuencia es infinita respectivamente.

$$\varepsilon_s = d \frac{\sigma_1 \sigma_2 (\varepsilon_1 b + \varepsilon_2 a)}{(\sigma_1 b + \sigma_2 a)^2} \quad (14.1)$$

$$\varepsilon_\infty = d \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 b + \varepsilon_2 a} \quad (14.1)$$

Sustituyendo en la ecuación (12) :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j \omega \tau} - j \frac{\varepsilon_0}{\omega \tau_0} \quad (15)$$

Esta ecuación nos permite concluir que a parte de un proceso de relajación de estilo Debye existe una conductividad finita debida a los portadores libre de carga correspondiente a la conductividad de las dos fases conectadas en serie y que viene dada por:

$$\sigma = \frac{\varepsilon_0}{\tau_0} = d \left( \frac{a}{\sigma_1} + \frac{b}{\sigma_2} \right)^{-1} \quad (16)$$

La permitividad compleja queda entonces:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau} - j\frac{\sigma}{\omega} \quad (17)$$

La conducción por portadores libres (último sumando de la ec. (17)) ocurre a frecuencias por debajo de 10Hz y es típico de sistemas con materiales dieléctricos que presentan una apreciable conducción debida a los portadores libres introduciendo una conductividad  $\sigma C$ . Por tanto la parte imaginaria se incrementa con el término  $\sigma C / \omega$ .

El diagrama de Nyquist es una representación paramétrica de una función de transferencia. El uso más común de los diagramas de Nyquist es para la evaluación de la estabilidad de un sistema con realimentación. La representación se realiza en los ejes cardinales, esto es, la parte real de la función de transferencia se representa en el eje X y la parte imaginaria se traza en el eje Y. La frecuencia se recorre como un parámetro, por lo que a cada frecuencia le corresponde un punto de la gráfica.

Según la teoría solo existe un tiempo de relajación, lo que corresponde a un arco de semicircunferencia en el diagrama de Nyquist. Pero lo que se observa es que el arco está achatado y es debido a que existen varios tiempos de relajación próximos entre si. Para realizar los cálculos se supone que el achatamiento se debe a un desplazamiento del centro del arco.

Debido a que este desplazamiento puede deberse a un gran número de factores, se introduce el término  $\alpha$  de manera general y así poder aplicar un modelo teórico.

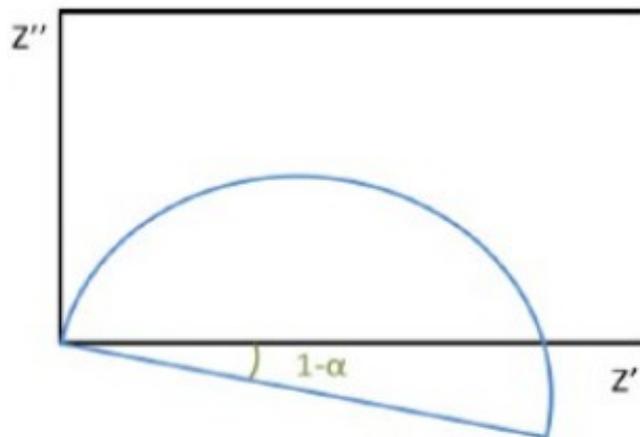


Figura 2. Diagrama de Nyquist. Influencia del parámetro alfa en el achatamiento del arco

Introduciendo este parámetro  $\alpha$  en la ecuación (17) nos queda:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}} - j\frac{\sigma}{\omega} \quad (18)$$

Cuando  $\alpha$  es cero estamos en el caso ideal en el que no hay achatamiento. En la práctica el valor del parámetro  $\alpha$  no suele exceder de 0.2.

En las medidas experimentales se pueden observar hasta tres relajaciones distintas. Estas relajaciones se tienen en cuenta en la ecuación introduciendo tantos términos centrales adicionales como tiempos de relajación. Sólo contribuye la relajación que se produce a frecuencias más altas.

De esta manera se tiene que para tres relajaciones distintas, tenemos:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{3\infty} + \frac{\sum_{i=1}^3 \varepsilon_{iS} - \varepsilon_{i\infty}}{1 + (j\omega\tau_i)^{(1-\alpha_i)}} - j \frac{\sigma_{1S}}{\omega} \quad (19)$$

Donde los subíndices 1 corresponden a la relajación de bajas frecuencias, los subíndices 2 a la de frecuencias medias, y los subíndices 3 a la de frecuencias altas.

Para que las tres relajaciones encajen bien la ecuación anterior debe ser continua en los límites de las frecuencias, esto es:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{1\infty} &= \varepsilon_{2S} \\ \varepsilon_{2\infty} &= \varepsilon_{3S} \end{aligned} \quad (20)$$

## 2.2 MODELO FÍSICO

Vamos a considerar el sistema con disolución y membrana. En la figura siguiente se asocia cada tipo de relajación a sus contribuciones debidas a fases e interfases. Los números hacen referencia a la fase o interfase, mientras que las letras la hacen al tipo de relajación.

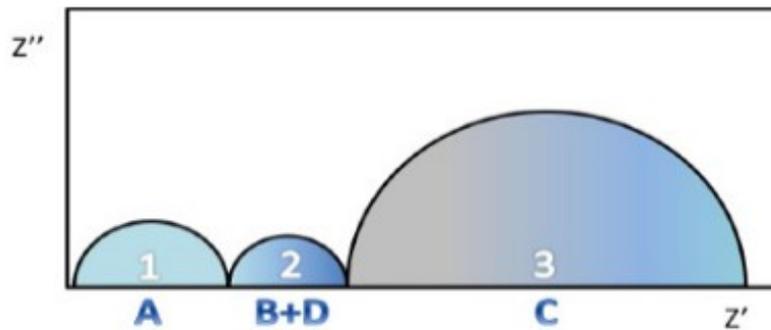


Figura 3. Diagrama de Nyquist. Membrana inmersa en disolución.

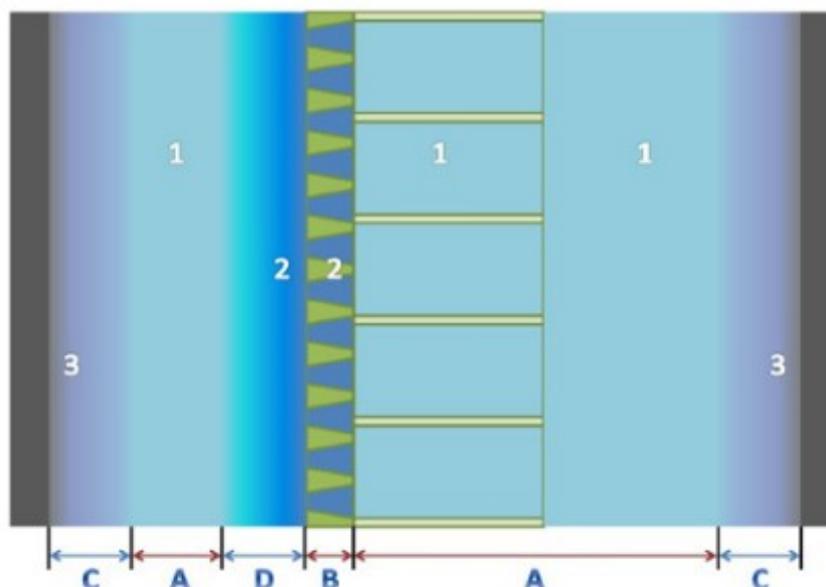


Figura 4. Muestra compuesta por membrana inmersa en disolución.

El color azul en la flecha y el degradado en el dibujo indica que se trata de una interfase, mientras que el color rojo en la flecha y el color plano en el dibujo indica que es una fase.

### 2.3 DISTRIBUCIÓN DE CARGAS

En la interfase polímero-disolución se crea una doble capa eléctrica en la que las cargas se distribuyen de forma distinta a como lo hacen en una disolución libre. La longitud de esta doble capa viene dada por la fórmula de Debye [ref: Robinson, R.A. Et al. ]

$$\lambda = \frac{\sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_r R T}}{F^2 \sum_{i=1}^2 Z_i^2 c_i} \quad (21)$$

Donde R es la constante de los gases, T es la temperatura de la muestra, F es la constante de Faraday,  $Z_i$  es la valencia de cada ión,  $c_i$  es la concentración de iones en la disolución,  $\varepsilon_0$  es la permitividad del vacío y  $\varepsilon_r$  es la permitividad relativa. En este caso  $Z_1=1$  y  $Z_2=-1$  por ser un ión positivo y otro negativo.

El tamaño de la doble capa varía entre  $10^{-7}$  m y  $10^{-10}$  m la cual es muy pequeña comparada con el radio de los poros de la capa soporte que es de unos  $7 \cdot 10^{-6}$  m y por lo tanto podemos ignorarla en lo que resta del estudio. En cambio los poros de la capa activa tienen un radio entorno a los  $5 \cdot 10^{-10}$  m, por lo que la doble capa que se forma se solapa a sí misma y rellena todo el espacio de disolución dentro del poro. Este efecto de solapamiento va desapareciendo al aumentar la concentración de la disolución hasta llegar a la de  $10^{-1}$  M, en la que el solapamiento se hace casi despreciable por presentar un espesor de doble capa de  $10^{-10}$  m.

En la siguiente figura se muestran las funciones del potencial de cada una de las dobles capas de cada pared del poro representadas por una línea discontinua y por una línea continua representa la suma de dichos potenciales

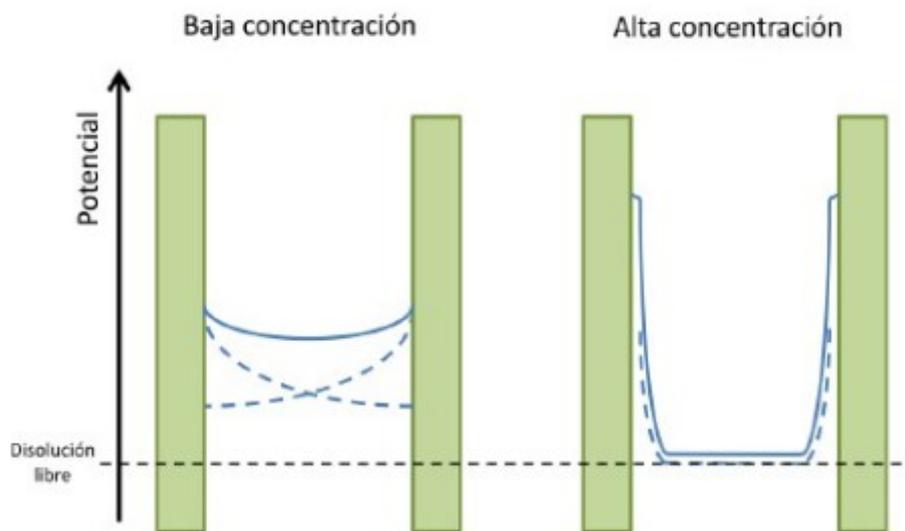


Figura 5. Distribución de potencial dentro del poro de la capa activa.

Para concentraciones bajas se tiene una distribución de cargas que tiene un potencial muy distinto que el de la disolución libre, lo cual provoca un comportamiento eléctrico distinto al de ésta última.

Para concentraciones altas se tiene una distribución de cargas más compleja. En el centro del

poro se tiene un potencial prácticamente igual a la de la disolución libre. En cambio, en las paredes del poro se agrupa mucha carga, lo que crea un potencial mucho mayor que el que se tenía en el caso de baja concentración.

## 2.4 RELAJACIONES

Existen tres tipos de relajaciones según la frecuencia a la que estemos trabajando [ref: Asami, K.].

### Relajación 1

Corresponde al rango de frecuencias altas. Al aplicar un campo eléctrico a la disolución, los iones de ésta vibran y los iones del KCl tenderán a desplazarse hacia los electrodos afines a ellos. Los iones de  $K^+$  van al electrodo negativo y los de  $Cl^-$  van hacia el positivo. Se sabe que esta relajación corresponde al electrolito libre porque al comparar la medida con membrana a la medida sin membrana los arcos que aparecen son similares.

### Relajación 2

Esta relajación se produce en el rango de frecuencias medias y es debida a la doble capa que aparece entre la disolución confinada en los poros.

Se supone que los iones de  $K^+$  y  $Cl^-$  tienen menos movilidad dentro de los poros y por eso no pueden seguir el campo eléctrico aplicado igual que lo hacen en una disolución libre pero solo si las frecuencias son menores que para los iones libres. Esto implica una diferencia de fases entre la disolución en el interior y el exterior del poro.

### Relajación 3

Corresponde al rango de frecuencias bajas, que va desde  $10^2$ Hz hasta  $10^{-2}$ Hz. Se supone que es debida a la reorganización de cargas en las dobles capas de las interfases membrana-disolución y electrodo-disolución.

Se trata de un proceso de relajación interfacial. La reorganización de cargas debida a los iones es un proceso relativamente lento, ya que las cargas tienen que recorrer una cierta distancia dentro del espesor de la doble capa.

## 2.5 PARÁMETROS DEL MODELO

Al realizar las medidas y asociarlas a un modelo de tres circuitos RC en paralelo puestos en serie, lo que obtenemos son medidas de conductancia y capacidad mientras que la descripción del modelo se ha hecho en función de parámetros de conductividad y permitividad. Para calcular los valores de éstos, conductividad y permitividad, se han de saber los parámetros geométricos de la celda de medida. En este caso, dado el diseño de la celda, no es posible conocerlos con precisión por lo que se ha adaptado el modelo para trabajar con conductancia y capacidad [ref: Asami, K.; Hanai, T. et al.; Li, Y.H. et al. ].

Se llama  $S$  al área efectiva de la celda de medida, que es la misma para todos los arcos del diagrama de Nyquist, y  $H_i$  al espesor de la fase o interfase considerada en cada arco del diagrama. Cada parámetro  $C_i$  es la capacidad correspondiente a la permitividad,  $\epsilon_i$  y  $G_{\square}$  son las conductancias correspondientes a las conductividades,  $\sigma_i$  todas ellas referidas a la misma fase  $i$ . Las ecuaciones que las relacionan son las ecuaciones de un condensador de placas plano-paralelas y la de un conductor cilíndrico respectivamente:

$$C_i = \epsilon_i \frac{S}{H_i} \quad (22.1)$$

$$G_i = \sigma_i \frac{S}{H_i} \quad (22.2)$$

Por último se introduce la aproximación de que el tiempo de relajación coincide con la frecuencia del máximo del arco del diagrama de Nyquist, por lo que puede ser descrito mediante:

$$f_i = \frac{1}{2\pi} \frac{G_{i\infty} - G_{iS}}{C_{iS} - C_{i\infty}} \quad (23)$$

Teniendo en cuenta la relación entre el tiempo de relajación correspondiente al proceso de relajación  $i$  y la frecuencia del máximo del arco:

$$\tau_i = \frac{1}{\omega_i} = \frac{1}{2\pi f_i} \quad (24)$$

se llega a la ecuación que se usa para trabajar con las medidas experimentales:

$$C^*(f) = C_{3\infty} + \frac{\sum_{i=1}^3 C_{iS} - C_{i\infty}}{1 + \left(j \frac{f}{f_i}\right)^{1-\infty_i}} - j \frac{G_{1S}}{2\pi f} \quad (25)$$

## 2.6 SOFTWARE

El software que se utilizó para la toma y tratamiento de datos es el Zplot y el Zview respectivamente, de Solartron Analytical. El analizador de impedancias es el Solartron 1260 Multistat de la misma empresa. Estando todo conectado e instalado, para medir y recoger los datos se abre la opción “Measure sweep” del Zplot

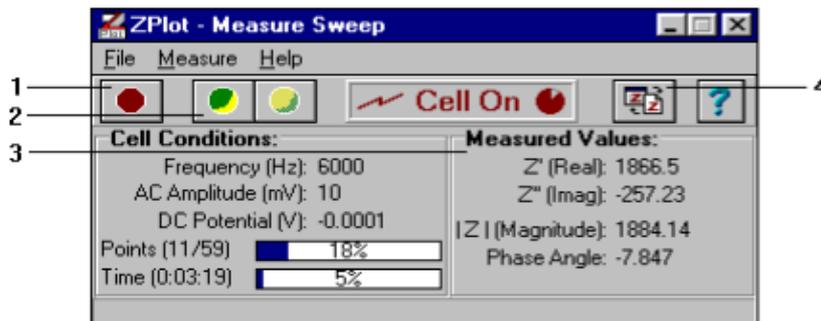


Figura 6. Menú “measure sweep”

- 1.- Cuando la medida ha terminado debe pararse apretando el icono stop.
- 2.- La medida se puede pausar todas las veces que se quiera.
- 3.- Describe el progreso de la medida.
- 4.- Permite modificar los gráficos que aparecen en el Zview.

Una vez que los datos se han tomado y guardado, se tratan y se presentan con el Zview.

Abrimos los datos obtenidos con el Zplot, con el Zview y aparece una pantalla como la siguiente

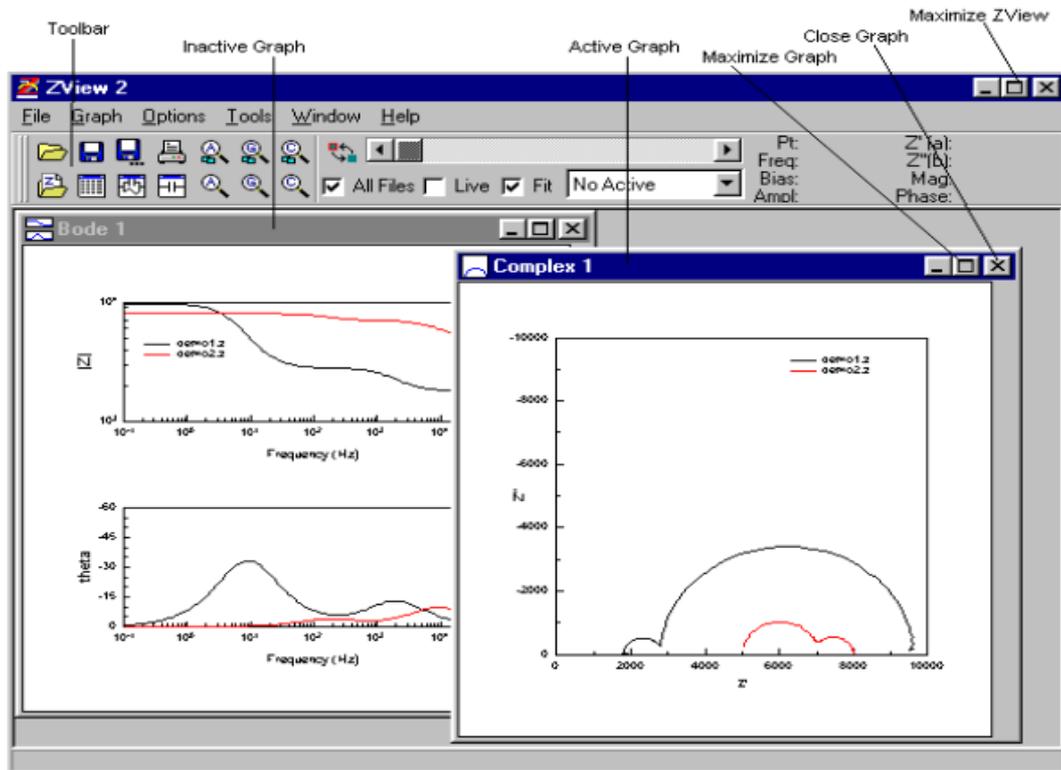


Figura 7. Datos mostrados con el programa Zview.

Donde podemos escoger las gráficas que representar y con las que vamos a trabajar. Para abrirlas hay que ir a Graph- new complex plane. Esto crea una gráfica  $Z'-Z''$  sobre la que vamos a trabajar (diagrama de Nyquist).

De la misma manera se puede hacer el diagrama de Bode.

Lo primero que hay que hacer es poner la gráfica en escala, basta con pulsar en AutoScale

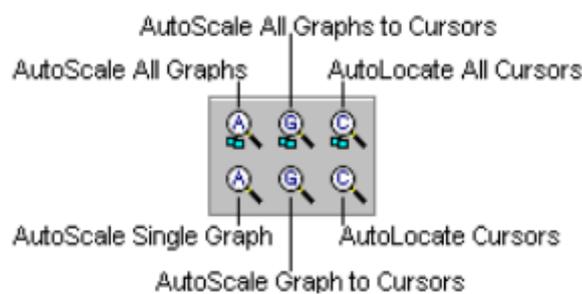


Figura 8. Opciones de Autoscale del programa Zview

Luego hay que elegir un modelo para que represente los datos obtenidos. De las tres formas que tiene el programa para tratar los datos hay que usar “simulating data”. Ello permite elegir un circuito equivalente al del experimento o al que queramos aproximar y ver como coincide con los datos experimentales. Para elegir el circuito equivalente, tenemos que ir a “Tools-Equivalent circuit” y elegir entre las opciones que propone el programa o cargar algún circuito guardado.

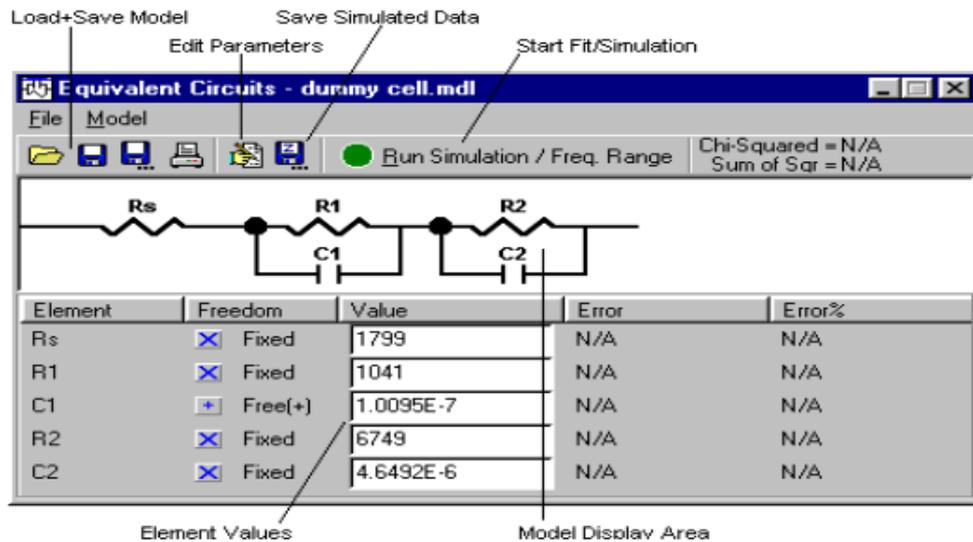


Figura 9. Circuitos equivalentes.

Cada valor del circuito equivalente se deja libre y se empieza el ajuste. Para que el ajuste sea mejor se puede compilar varias veces y también se puede fijar algún parámetro con un valor similar al que nos da en el experimento.

Para analizar los datos hay que comparar las gráficas experimentales con las obtenidas por el ajuste del programa

Z-frequency  
 theta-frequency  
 $Z' - Z''$

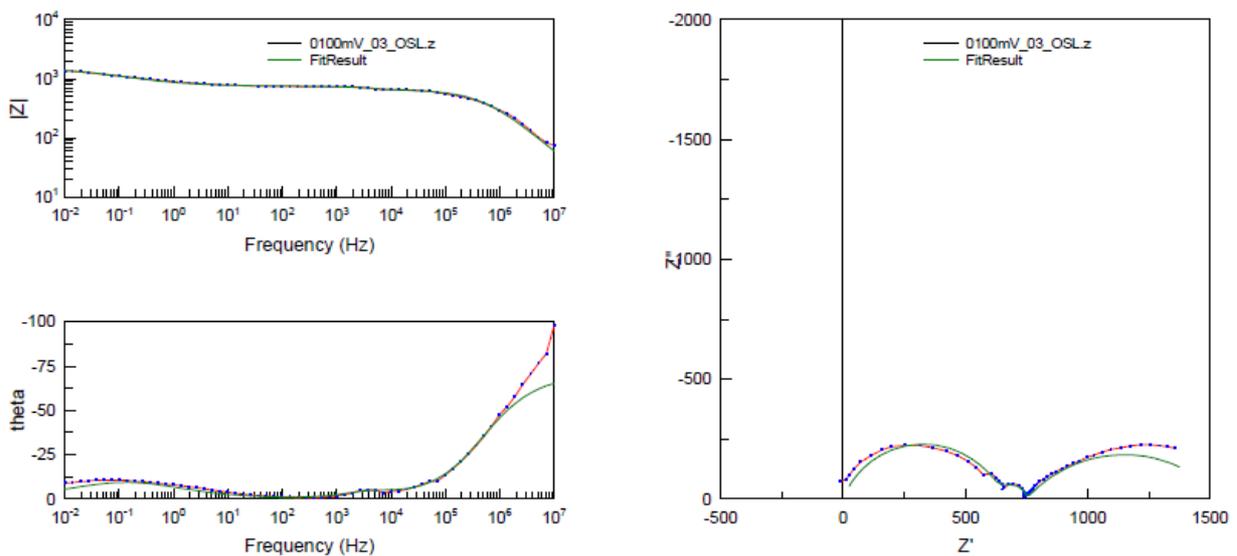


Figura 10 . Presentación de datos

### 3.PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1DISEÑO EXPERIMENTAL

El sistema de estudio es una membrana con poros del orden del nanometro llenos de una disolución acuosa de una sal simple. El objetivo es determinar la impedancia eléctrica del sistema en función de a frecuencia. Los barridos se hacen en un rango que va de 10MHz a 10mHz tomando 7 puntos por década, lo que implica que se obtienen 64 puntos por experimento. El analizador de impedancias puede trabajar fuera de ese rango pero para frecuencias mayores de 10MHz se pierde precisión y para frecuencias menores de 10mHz el proceso tarda mucho y se pierde reproducibilidad. El numero de puntos por decada se ha elegido para que la curva resultante tenga suficiente resolución durando el experimento aproximadamente 1h.

Los datos experimentales se almacenan automáticamente y posteriormente se corrige cada uno de los puntos mediante el proceso open/short/load (explicado en otro apartado) para conseguir mayor precisión.

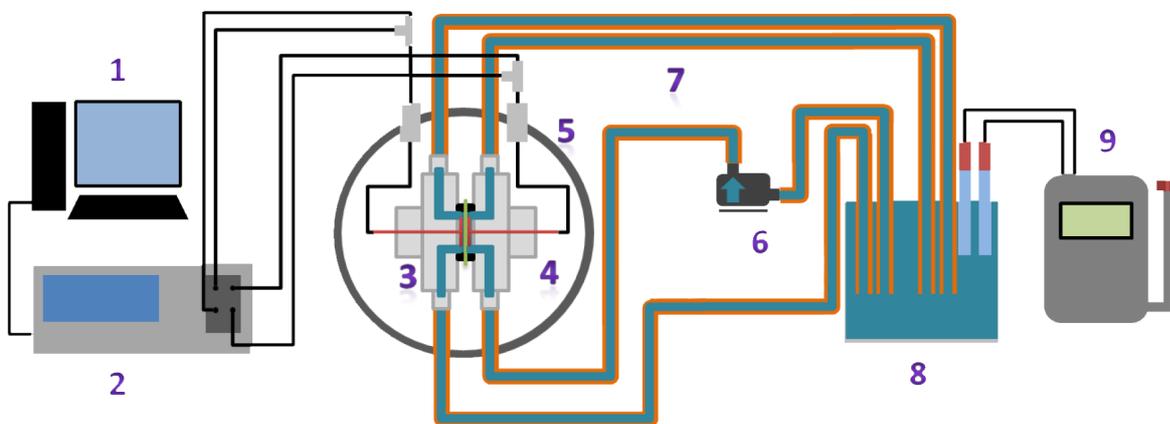


Figura 11. Montaje experimental

#### 3.2 MONTAJE EXPERIMENTAL

Para la realización de las medidas se monta un sistema de medida como el mostrado en la figura que consta de las siguientes partes.

- 1.- PC.
- 2.- Analizador de impedancias.
- 3.- Celda de medida.
- 4.- Electrodo de medida.
- 5.- Olla modificada.
- 6.- Bomba.
- 7.- Tubos del sistema hidráulico.
- 8.- Depósito de disolución.
- 9.- Conductímetro.
- 10.-Disoluciones.
- 11.-Membrana.

Ahora vamos a describir cada uno de los elementos.

### 3.2.1 PC

Se emplea para controlar el analizador de Impedancias durante del proceso de medición, obtención de resultados y cálculo de los modelos. Se emplea software de control y adquisición de datos denominados Zplot y Zview respectivamente, proporcionados por Solartron Analytical y que funcionan en entorno Windows XP y que se ha comentado anteriormente.

### 3.2.2 Analizador de impedancias

Se ha utilizado un analizador de Impedancias Modelo Solartron 1260. Se controla y se leen los datos de las medidas desde el PC mediante una interface GPIB. La conexión del analizador a la olla se hace mediante cuatro cables coaxiales de 1m de longitud proporcionados por el fabricante del analizador. Dichos cables son completamente iguales para evitar introducir desfases e impedancias adicionales en el sistema de medida.

### 3.2.3 Celda de medida

Es el elemento del montaje experimental en el que se miden las propiedades eléctricas de la membrana. Está compuesta de los siguientes elementos:

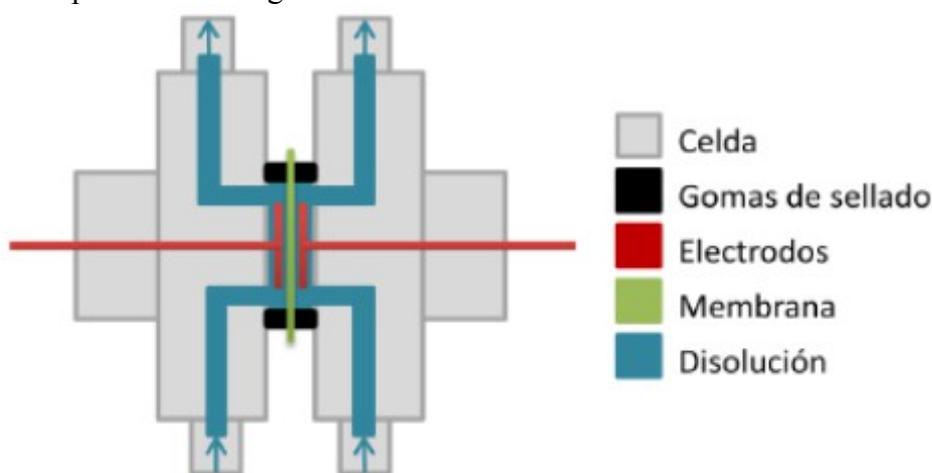


Figura 12. Estructura de la celda de medida.

La estructura de la celda está construida de cuatro piezas de metacrilato de simetría circular. Lleva una serie de gomas de sellado para que evitan fugas de disolución entre las juntas de la celda y la membrana. La disolución entra en la celda por dos canales horadados en la pieza, entra en contacto con la membrana en el hueco central, y sale por otros dos canales.

### 3.2.4 Electrodo de medida

Se utilizan dos electrodos de plata, planos, con geometría circular de 38mm de diámetro, colocados paralelos a la superficie de la membrana. Como en la mayor parte de los procesos de mediciones de magnitudes eléctricas de disoluciones de sales alcalinas o alcalinotérreas, se busca reducir la polarización de la interfase electrodo-disolución y por tanto la resistencia que esta interfase aporta al sistema. Uno de los sistemas de electrodo que mejor cumple esta baja polarización y más fácil es de fabricar son los electrodos de plata recubiertos de AgCl.

### 3.2.5 Olla modificada

Se trata de una olla de cocina de acero que se ha modificado haciéndole seis agujeros de 1.5cm de diámetro y colocándole dos cilindros roscados en su cara interior. A continuación se explica el montaje eléctrico mediante el que se conecta el analizador de impedancias a la celda de medida a través de la olla.

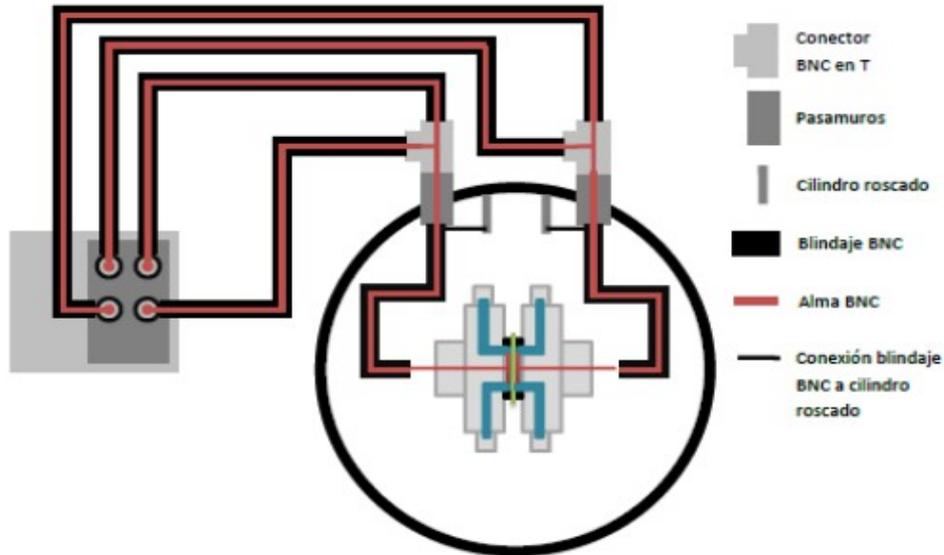


Figura 13. Esquema eléctrico de la conexión de cables

Todos los elementos del esquema eléctrico están conectados a tierra a través del analizador. Los cuatro cables BNC conectados al analizador de impedancias están conectados dos a dos justo antes de entrar en la olla mediante los conectores BNC en T. Se conecta de esta forma porque el analizador aplica señal mediante una pareja de terminales y mide la señal de respuesta con la otra pareja. En cambio, la celda de medida solo tiene dos electrodos, por lo que las dos parejas de terminales del analizador deben cortocircuitarse de tal forma que aplique señal por una pareja y mida con la otra. El motivo de conectar los cables justo antes de entrar en la olla y no justo después de los terminales del analizador es minimizar parásitos eléctricos en los cables BNC.

La finalidad de la olla es la eliminación de campos electromagnéticos externos. Es decir, se usa como jaula de Faraday para evitar que los campos electromagnéticos externos al sistema de medida interfieran en el proceso de medida del analizador de impedancias. Experimentalmente se comprueba que las medidas presentan menos ruido cuando la celda está en el interior de la olla.



Figura 14.1. Vista externa de entrada de cables y tubos a la olla.



Figura 14.2. Vista interna de entrada de cables y tubos a la olla.

Los dos cilindros roscados se sueldan a la cara interior de la olla para conectar la carcasa de los cables coaxiales interiores a la olla. El alma del coaxial exterior se conecta con el alma del coaxial interior a la olla y éste a su vez conecta con los electrodos de medida, que están sin blindar. Cada cable blanco está conectado al blindaje del BNC interior de la olla y a la cara interior de la olla mediante el cilindro roscado; lo que provoca que el interior de la olla y el blindaje del BNC interior estén al mismo potencial.

### 3.2.6 Bomba

Se usa una bomba de pecera que genera un flujo constante de 0.6L/min.

### 3.2.7 Tubos del sistema hidráulico

Se emplean tubos de silicona con un diámetro interno de 1cm y externo de 1.4cm. La longitud total de la suma de todos los tubos es inferior a 3m. Los tubos miden lo mismo en cada sección para evitar gradientes de presión. Para evitar cualquier posible gradiente de presión en la salida de la celda hay una conexión entre los tubos.

### 3.2.8 Deposito de la disolución

Consiste en un matraz de 1L de capacidad. Es importante que esté lo más tapado posible para que la disolución no absorba anhídrido carbónico del aire.

### 3.2.9 Conductivímetro

El conductivímetro se usa para hacer un ajuste fino de la concentración de la disolución a medir y para saber en todo momento si hay variaciones en su conductividad. El conductivímetro hace un auto test cada vez que se enciende y de acuerdo con su programación, cada cierto tiempo pide los patrones para calibrarlo. El proceso de calibrado y almacenamiento de las constantes, lo hace automáticamente el conductivímetro una vez realizadas las dos medidas anteriores.

### 3.2.10 Disoluciones

Se usará una disolución de KCl en agua Milli-Q. Las concentraciones con las que vamos a trabajar son de  $10^{-2}M$ ,  $10^{-3}M$ ,  $2 \cdot 10^{-3}M$  y  $4 \cdot 10^{-3}M$ .

Para conseguir la mayor precisión en la concentración se van a seguir diferentes pasos.

Se empieza con una pesada de la sal en una balanza analítica y se disuelve en agua Milli-Q. Primero se prepara una disolución patrón de  $10^{-1}M$ , que se consigue disolviendo 11.70gr en 2L de agua. Agregando agua destilada a 200mL, 20mL, 40mL y 80mL de esta disolución hasta tener se nuevo 2L, se genera las disoluciones con las concentraciones  $10^{-2}M$ ,  $10^{-3}M$ ,  $2 \cdot 10^{-3}M$ ,  $4 \cdot 10^{-3}M$ .

Para evitar que se creen iones en la disolución y por tanto que aumente la conductividad, se preparara la muestra el mismo día que se vaya a medir y la disolución sobrante no se almacenará mas de dos días. Las disoluciones patrón se guardarán en matraces aforados suponiendo que el único  $CO_2$  que absorba sea el del cuello del matraz.

La cantidad mínima necesaria para llenar el circuito es de aproximadamente 1L aunque en general se usará 1.5L.

Al extraer una concentración para medir con otra aparece un problema, siempre quedan restos de la disolución anterior en el circuito. Como las medidas de una serie se realizan en orden ascendente en concentración, estos restos se mezclan con la nueva disolución y disminuyen ligeramente su concentración.

Membrana HL	
Concentración (M)	Conductividad(S/m)
0,001	0,00998
0,002	0,01015
0,004	0,02980
0,010	0,12960

Tabla 1. Valores para obtener la curva de calibración

### 3.2.11 Membrana

Se ha usado una membrana comercial de nanofiltración, Desal HL, de poliamida fabricada por GE-Osmonics (Minnetonka, MN, USA).

La membrana está formada principalmente de dos capas, la capa activa es la selectiva en el proceso de filtración, y la capa soporte que da resistencia y rigidez al conjunto. Los elementos de la membrana los podemos esquematizar con la siguiente estructura y dimensiones:

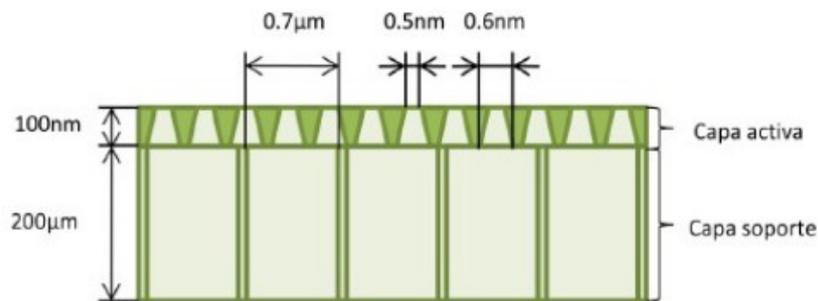


Figura 15. Elementos y dimensiones de la membrana HL.

El fabricante proporciona la membrana adherida a otra capa de tejido que la hace más manejable y aumenta su resistencia y manejabilidad [ref: Boom, R.M., et al.; Smoldres, C.A., et al.; Loeb, S. et al.]. Previamente a la realización de las medidas, esta capa es despegada debido a que se ha comprobado experimentalmente que interfiere en los resultados obtenidos a partir de la medida camuflando parte de los procesos de relajación que se dan en la capa activa.

Las dimensiones de la capa soporte no son exactas, se han estimado a partir de imágenes generadas por microscopía electrónica. Las medidas de porosidad, espesor y diámetro de poro de la capa activa se han estimado a partir de datos de retención y permeabilidad de solutos cargados y no cargados. La estructura de ambas capas puede compararse con las imágenes reales de SEM (Scanning Electron Microscopy):

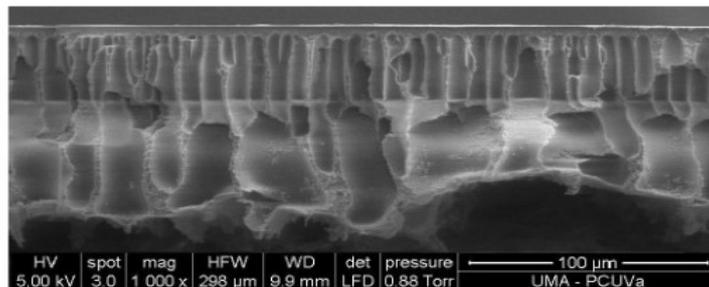


Figura 16. Imagen de espectroscopía de barrido de la membrana HL

### 3.3 TIPOS DE MEDIDAS

En este apartado se describen los tipos de medidas que han de hacerse para las correcciones de los datos y para la determinación de los parámetros de la membrana.

#### 3.3.1 Medidas correctoras

##### **3.3.1.1 Open con electrodos recubiertos**

Para hacer esta medida no se coloca nada entre los electrodos. Se usa para hacer la parte *open* de la corrección open/short/load. Se supone que la resistencia que tiene esta muestra es infinita, por lo que aporta un valor en serie infinito al sistema total de medida. A la hora de realizar los cálculos del modelo se supone que corresponde a una medida del vacío. Como los electrodos no están en contacto con nada, ésta medida se puede hacer con los electrodos recubiertos. De esta forma se introduce un elemento más en la corrección, que es el recubrimiento de AgCl.

##### **3.3.1.2 Short con electrodos sin recubrir**

La muestra colocada es una espiral hecha con hilo de cobre de unos 100 $\mu$ m de diámetro. Se usa para hacer la parte *short* de la corrección open/short/load. Se supone que se hace un contacto eléctrico perfecto entre los electrodos y que la resistencia en serie que aporta dicha espiral al sistema total de medida es cero. A la hora de obtener un buen contacto entre los electrodos en el proceso de medida en cortocircuito, ésta medida se hace sin recubrir los electrodos con AgCl.

##### **3.3.1.3 Load con electrodos sin recubrir**

La muestra colocada es una resistencia cuyo valor establecido por el fabricante es de 2190 $\Omega$ . Se usa para hacer la parte *load* de la corrección open/short/load. Es una resistencia que corresponde a un valor de impedancia similar al de la media de todos los valores de impedancia que se obtienen al realizar las medidas en disolución. Se supone que aporta al sistema total de medida una resistencia en serie de 2190 $\Omega$ .

#### 3.3.2 Medidas con membrana

La muestra colocada entre electrodos es una membrana HL inmersa en una disolución de agua con un electrolito (KCl en nuestro caso). Dicha disolución circula a ambos lados de la membrana con la misma presión y a la misma velocidad. El sistema de medida es simétrico respecto del plano de la membrana, pero la geometría de la membrana en dicho plano no lo es. Por lo tanto no se debe esperar un comportamiento simétrico a ambos lados de la membrana a la hora de modelizar el proceso.

### 3.4 PROCESO DE MEDIDA

Esquemáticamente el proceso de una serie de medidas consta de los siguientes pasos:

- 1.-Lavar el circuito hidráulico junto con la celda con la membrana montada.
- 2.-Introducir la disolución correspondiente.
- 3.-Dejar circular la disolución por el circuito.
- 4.-Realizar la medida o medidas correspondientes a esa disolución.
- 5.-Extraer la disolución e introducir la siguiente.

Para reducir errores y optimizar la medida, hay que tener en cuenta una serie de consideraciones.

- La temperatura de trabajo está entre 22°C y 25°C.
- El analizador de impedancias debe llevar unos 10 minutos encendidos antes de medir para que la electrónica alcance una situación de equilibrio.

Antes de medir hay que lavar tres veces como poco el circuito dejando pasar por él agua Mili-Q al menos durante 15 minutos. La membrana se debe dejar 24h en remojo en agua Mili-Q para eliminar cualquier posible ión que pueda tener.

Como siempre queda algún ión de la disolución en el circuito, las medidas deben comenzarse por la disolución con menos concentración e ir aumentándola de una medida a otra. Si se hicieran las medidas en orden descendente, se quedarían atrapados más iones .

Para cada nueva disolución, se debe dejar circulando unos 5 minutos antes de medir para que los iones entren en la membrana y no le de tiempo a absorber demasiado CO<sub>2</sub> del aire.

No se debe lavar el sistema hidráulico entre dos medidas de la misma serie, porque se extraerían los iones de electrolito de los poros de la membrana y habría que dejar circulando la siguiente disolución más tiempo para que se volvieran a introducir en los poros de la membrana y alcanzar el equilibrio.

El barrido en frecuencias se debe hacer siempre en orden descendente en frecuencia, esto es, comenzando en 10MHz y disminuyendo hasta 10mHz. En principio es irrelevante hacer el barrido en orden ascendente o descendente en frecuencias, ya que para los voltajes y las frecuencias aplicadas para medir se supone que no perturban en ningún caso el sistema de medida. Pero es interesante medir en orden descendente en frecuencia porque las frecuencias altas requieren un tiempo de medida considerablemente más corto que las frecuencias bajas, lo que tiene la ventaja de poder detener y reiniciar el proceso de medida si se aprecian errores mientras se lleva a cabo. Otro motivo de hacerlo así es que para concentraciones bajas la disolución absorbe CO<sub>2</sub> del aire y aumenta la conductividad de la disolución, por lo que debe medirse la mayor cantidad de puntos posible rápidamente. Éste efecto se produce en el depósito de disolución. Para evitarlo se tapa con una lámina de plástico no poroso de la marca Parafilm.

Para asegurarse de que el valor de la conductividad no varía sustancialmente, es necesario medir con un conductímetro en el recipiente de la disolución y en caso de que la conductividad varíe demasiado, la medida debe ser descartada.

### **3.5 OPTIMIZACIÓN DE LAS MEDIDAS. CORRECCIONES OPEN/SHORT/LOAD**

Los procesos de optimización de medidas presentados a continuación han sido obtenidos de una guía de la empresa Agilent [ref: The impedance measurement handbook.].

Se han de hacer correcciones a la medida porque al trabajar en corriente alterna, existen otras aportaciones parásitas al valor de las tensiones y corrientes.

Las correcciones open/short/load, son técnicas que se usan para eliminar las contribuciones de las impedancias parásitas. Las correcciones open y short son particularmente útiles cuando se miden impedancias muy altas o muy bajas. La corrección load influye en los cambios de escala y de circuito de medida al llevar a cabo el barrido en frecuencias.

Para eliminar las impedancias parásitas que generan los cables y las celdas de medida, se usa la técnica open/short. Se modeliza el sistema como una impedancia en serie y otra en paralelo a la muestra que se quiera medir.

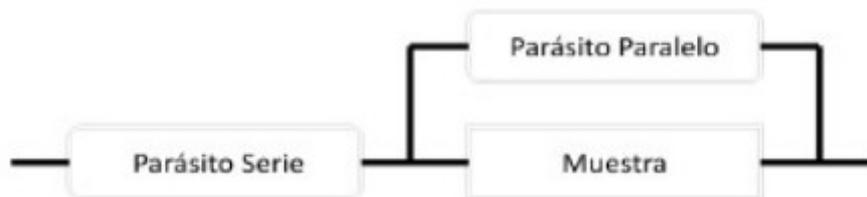


Figura 17. Muestra con parásitos en serie y paralelo.

La impedancia en serie viene determinada por la resistencia e inductancia de los cables y suele ser pequeña. La paralela la determina las contribuciones capacitivas y suele ser un valor alto. Si medimos las impedancias parásitas para cada frecuencia, podemos restarlas de la medida de cada frecuencia y así anular sus efectos.

Para saber si es necesario realizar las correcciones, se comparan las impedancias parásitas con los valores reales de la muestra, si son similares, es necesario hacer la corrección.

Para medir la impedancia parásita en serie se reemplaza la muestra por un cortocircuito que puede ser un trozo de metal. Al cortocircuitar la impedancia en paralelo, la única impedancia parásita que aparece en la medida es la serie. Se hace el barrido en frecuencia de los puntos que se desea medir. El analizador está diseñado para llevar a cabo esta medida en cortocircuito de tal forma que no se dañe el aparato. Para reproducir el cortocircuito en estas medidas se ha colocado una espiral de cable de cobre entre los electrodos sin recubrir con ClAg, como ya se ha mencionado antes. El motivo de medir con los electrodos sin recubrir es cuantificar el efecto de polarización al de colocar un metal en contacto con una disolución electrolítica. Ya que se produce un proceso electroquímico que perturba la medida.

La impedancia en paralelo se mide reemplazando la muestra con un circuito abierto. De ésta forma la impedancia parásita en paralelo será mucho más grande que la impedancia parásita en serie, y se podrá suponer esta medida como una medida de la impedancia parásita en paralelo. En éste caso el open se consigue quitando la membrana, vaciando la celda y midiendo el rango de frecuencias con los electrodos recubiertos.

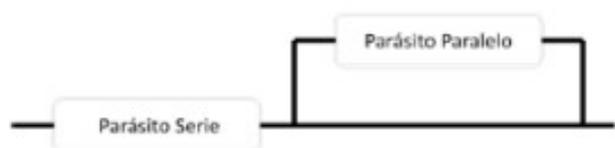


Figura 18.1. esquema de conexión para la corrección short.

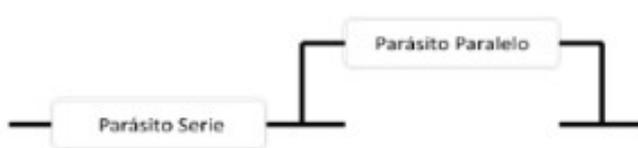


Figura 18.2. Esquema de conexión para la corrección open.

Para la corrección load se coloca una resistencia patrón de valor preciso y conocido, con una impedancia similar a la de la muestra. Se realiza el barrido en frecuencia y se “normaliza” los valores medidos de impedancia al valor conocido del material patrón. En éste caso se ha colocado una resistencia de  $2190\Omega$  entre los electrodos sin recubrir.

Midiendo las tres correcciones, para cada frecuencia se generan tres archivos de datos con una impedancia compleja  $Z^*$  asociado.

Para hacer los cálculos correspondientes a las correcciones se considera una red lineal de cuatro terminales (dos pares de terminales), representada por los parámetros A B C D.

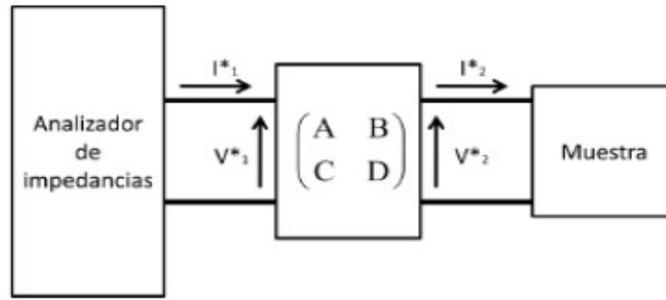


Figura 19. Red lineal de dos pares de conductores.

Asumiendo que una muestra con impedancia  $Z_2^*$  conectada a los terminales del panel frontal debería medir una impedancia  $Z_1^*$ .

Teniendo en cuenta que  $Z_1^* = V_1^*/I_1^*$  y  $Z_2^* = V_2^*/I_2^*$  :

$$z^*_1 = \frac{AV^*_2 + BI^*_2}{CV^*_2 + DI^*_2} = \frac{AZ^*_2 + B}{CZ^*_2 + D} \quad (25)$$

Los parámetros A, B, C y D se pueden reemplazar definiendo los siguientes parámetros correspondientes a las medidas efectuadas:

$Z_o^*$ : Valor de la impedancia medida con los terminales en open.

$Z_s^*$ : Valor de la impedancia medida con los terminales en short.

$Z_{sm}^*$ : Valor de la impedancia patrón medida correspondiente a la corrección load.

$Z_{std}^*$  Valor especificado por el fabricante de la impedancia patrón medida usada en la corrección load.

$Z_{xm}^*$ : Valor de impedancia medida de la muestra.

$Z_{dut}^*$ : Valor corregido de la muestra.

El valor de la impedancia de la muestra corregida viene dado por la relación:

$$Z^*_{dut} = \frac{Z^*_{std} (Z^*_o - Z^*_{sm}) (Z^*_{xm} - Z^*_s)}{(Z^*_{sm} - Z^*_s) (Z^*_o - Z^*_{xm})} \quad (26)$$

Realizando este cálculo para cada punto del barrido se obtiene un archivo con el valor de la impedancia corregida para cada frecuencia.

Para terminar se presentan dos gráficas de ejemplo para medidas de conductancia y capacidad . En cada gráfica se compara la gráfica resultante de los datos sin corregir y de los datos corregidos. Se aprecia claramente que la corrección es importante para las medidas a altas frecuencias.

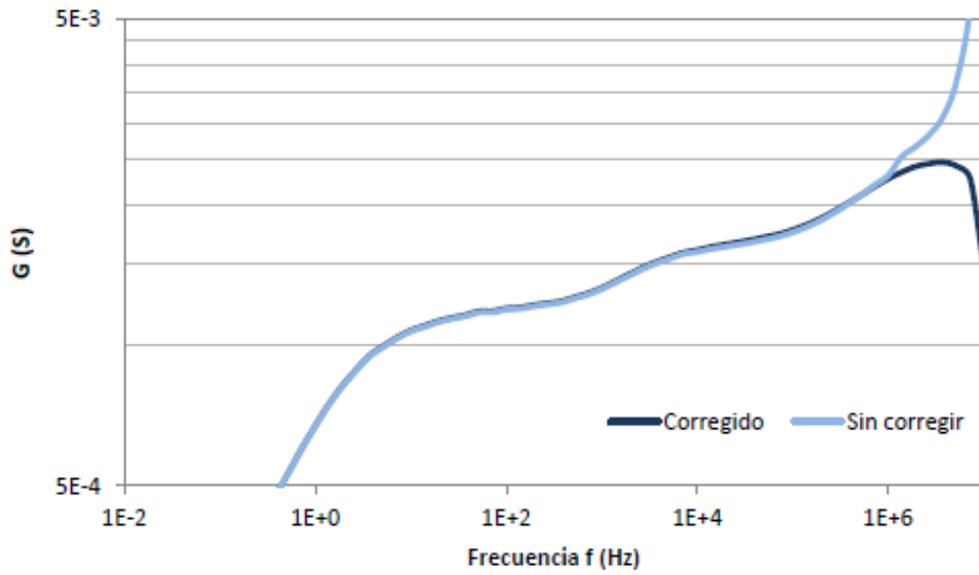


Figura 20. Conductancia. Membrana inmersa en disolución de  $2 \cdot 10^{-4}$  de NaCl.

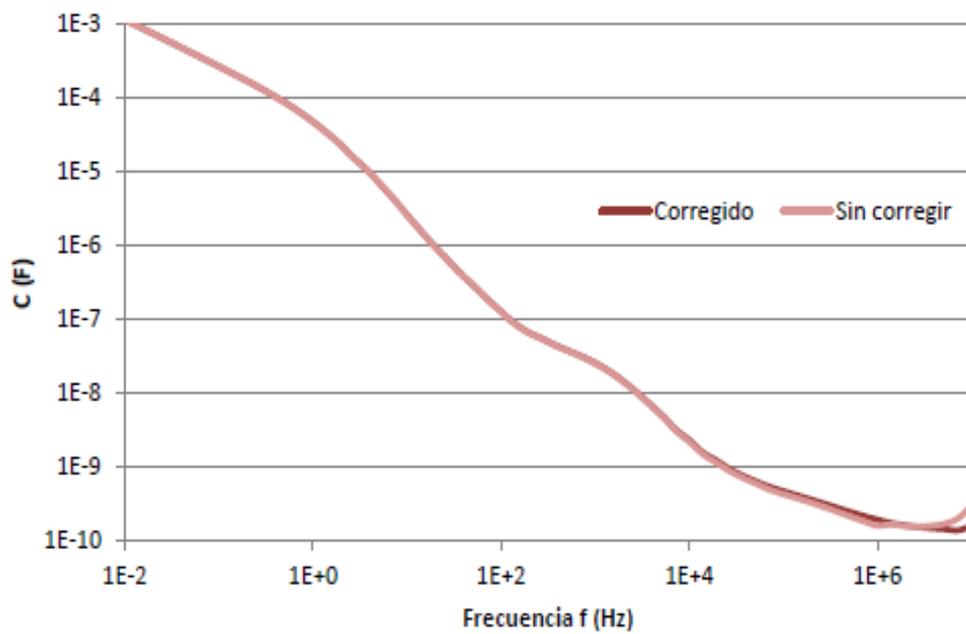


Figura 21. Capacidad. Membrana inmersa en disolución de  $2 \cdot 10^{-4}$  de NaCl.

## 4.RESULTADOS Y CONCLUSIONES

### 4.1.-PERMITIVIDAD Y CONDUCTIVIDAD DE LAS MEMBRANAS

Como hemos dicho anteriormente, el objetivo de este estudio es determinar la permitividad y la conductividad de la disolución dentro de los poros de la capa activa de la membrana y estudiar su dependencia con la concentración. Para ello se determina la impedancia del sistema en función de la frecuencia. En la figura 22 se muestra un ejemplo de la del diagrama de Nyquist para la membrana HL con una concentración de  $4 \cdot 10^{-3}$  M de KCl. En esta figura se observa el arco central (segundo arco) y parte del arco anterior y posterior. El primer arco (impedancias reales bajas y a

frecuencias altas) corresponde a la respuesta de los iones de la disolución libre y los que se encuentran en el interior de los poros de la capa soporte. La movilidad de estos iones solo está restringida por la interacción con el disolvente y son capaces de seguir la oscilación del campo a frecuencias altas. En el ejemplo de la figura también se observa un pequeño hombro en el lado próximo al segundo arco. Esto puede corresponder a los iones en el interior de los poros más pequeños del soporte de la membrana, donde la interacción con el campo creado en las paredes del poro por absorción empieza a afectar

a la movilidad de estos iones. El lóbulo central, como ya se ha mencionado debe corresponder a la capa activa de la membrana compuesta por el polímero que forma la matriz sólida, y por la disolución atrapada en el interior de los poros. En las membranas nanofiltración el polímero de la capa activa suele ser una poliamida. En nuestro caso parece que la membrana HL es una poliamida semiaromática (polipiperizinamida). Esta capa de poliamida se deposita sobre la capa soporte por polimerización interfacial. En el caso de la capa soporte de nuestras membranas está formada de polisulfona y su estructura porosa se ha realizado por el método de inversión de fase. El valor de la impedancia compleja del primer y segundo lóbulo no se ve modificado por el aumento del potencial entre los valores 50 y 500 mV. Por el contrario, en el tercer arco, un aumento del voltaje supone un aumento de los valores de impedancia compleja. Este arco se ha identificado con la doble capa eléctrica de las superficies del sistema perpendiculares al campo (electrodos y superficies de ambas caras de la membrana). De acuerdo con la teoría de la doble capa eléctrica, la absorción preferencial de los iones negativos (más voluminosos y con más facilidad de polarización) genera una separación de cargas que genera un campo eléctrico perpendicular a la superficie de absorción. Este sistema se comporta como un condensador de placas planas paralelas, de forma que cuando se cambia el valor del potencial aplicado se modifica la separación de las cargas y por tanto el valor de la impedancia compleja del sistema. Los iones de la doble capa debido al campo generado por ésta, son menos sensible a las oscilaciones del campo por tanto responden a frecuencias menores que los iones libres y los iones atrapados en los poros.

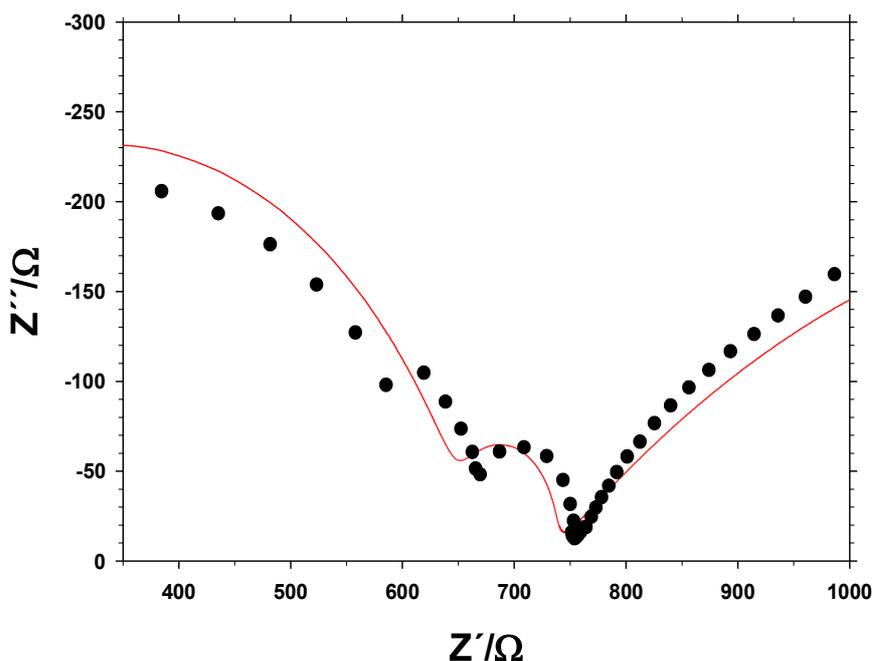


Figura 22. Diagrama de Nyquist

Como se ha mencionado en el apartado de teoría, los valores de impedancia se ajustan a un modelo de una serie de grupos condensador-resistencia en paralelo para que se ajusten lo mejor posible a los tres lóbulos obtenidos experimentalmente (ver figuras 9 y 10) . En la figura 22 se muestran con círculos negros los valores experimentales y con una línea roja los valores ajustados. Nuestro interés se centra en el arco central correspondiente a la capa activa de la membrana, ya que la conductividad la permitividad dentro de los poros condicionan las propiedades de transporte de la membrana, nos restringiremos al estudio de este arco. Como vemos en la figura 22 el intento del ajuste simultáneo de los tres arcos presenta desviaciones significativas. Esto es debido a que el sistema es más complejo que lo propuesto. Se podría solucionar este problema dando más flexibilidad al sistema. Esta situación se puede lograr con modelos más complejos, como introduciendo acoplamientos entre los distintos lóbulos o introduciendo condensadores de fase variable. No obstante como nuestro interés está en el lóbulo central, la solución más sencilla para obtener un buen ajuste es suponer éste como un sistema formado por un condensador y una resistencia en paralelo y ajustar los puntos experimentales del arco central a este sistema. De esta forma podemos determinar de forma sencilla, tal como se ha explicado en el apartado de teoría, la capacidad  $C_m$  y la conductancia  $G_m$  de la capa activa de la membrana como un todo: es decir, polímero más disolución en el interior de los poros.

- Capacidad y conductancia de la capa activa de la membrana HL

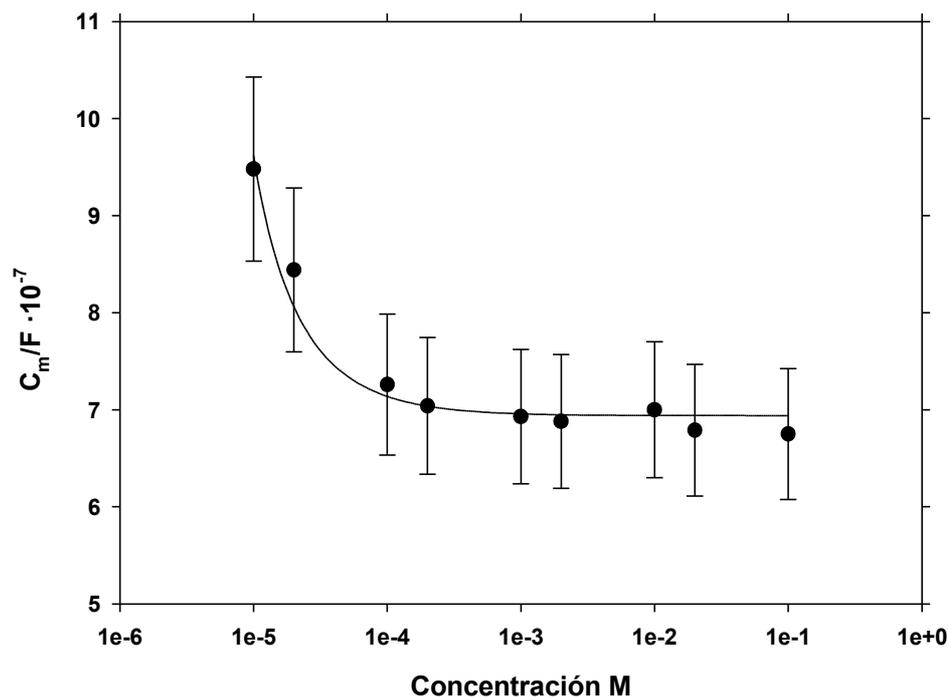


Figura 23. Capacidad de la capa activa de la membrana HL

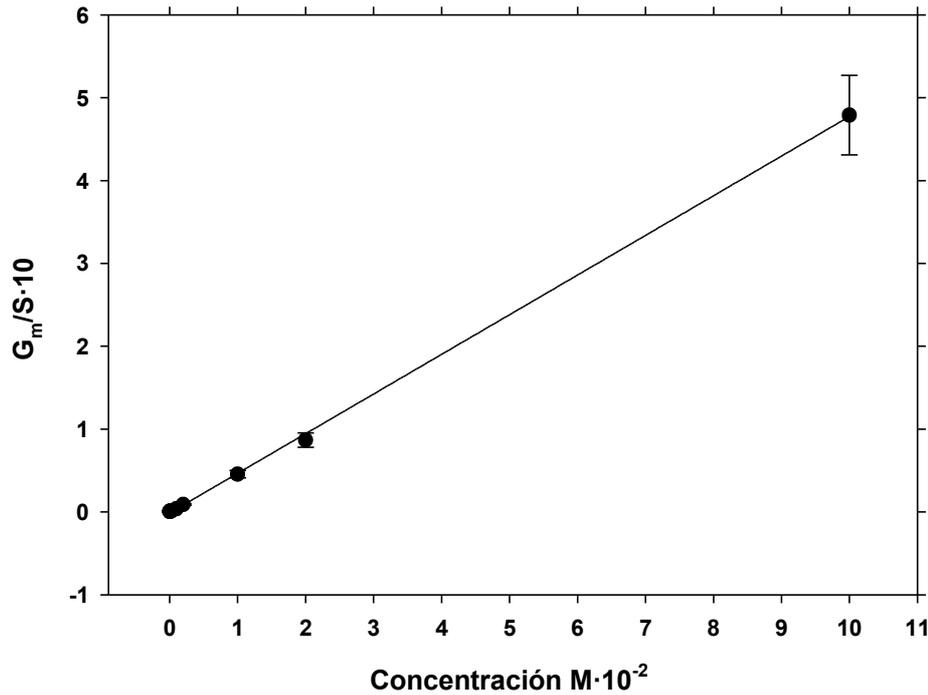


Figura 24. Conductancia de la capa activa de la membrana HL

En las figuras 23 y 24 se muestran los resultados para la membrana HL. En este caso  $C_m$  presenta un decaimiento asintótico con la concentración mientras que  $G_m$  aumenta linealmente con la concentración

A partir de estos valores y una estimación de los parámetros geométricos de la capa activa de la membrana, se puede calcular los valores de permitividad y conductividad de la capa activa (polimero más disolución en los poros) [ref: Li, Y.H et al.; Robinson, R.A et al.; Yaroshchuk, A.E et al.]. Para ello se usan las relaciones (21,1) y (21,2), donde se introduce el valor de  $H_i$  como espesor de la capa activa y el valor de  $S$  como el área efectiva de la membrana. Despejando los valores de conductividad y permitividad en las relaciones mencionadas previamente, se obtienen las ya mencionadas permitividad y conductividad de la capa activa de la membrana,  $\epsilon_m$  y  $\sigma_m$ .

$$\epsilon_m = C_m \frac{H_i}{S} \quad (27)$$

$$\sigma_m = G_m \frac{H_i}{S} \quad (28)$$

El espesor de la capa activa,  $H_p$ , se obtiene a partir de una estimación, sobre una serie de imágenes SEM (Scanning Electron Microscopy) de cortes transversales de la membrana, y se le asigna un valor aproximado de 100nm. Como el área de la membrana se tomó el área de la misma que está en contacto con la disolución, la cual tiene un valor de 10,1cm<sup>2</sup>. El valor de la permitividad del vacío se toma como  $\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12}$ F/m.

- Permitividad y conductividad de la capa activa de la membrana.

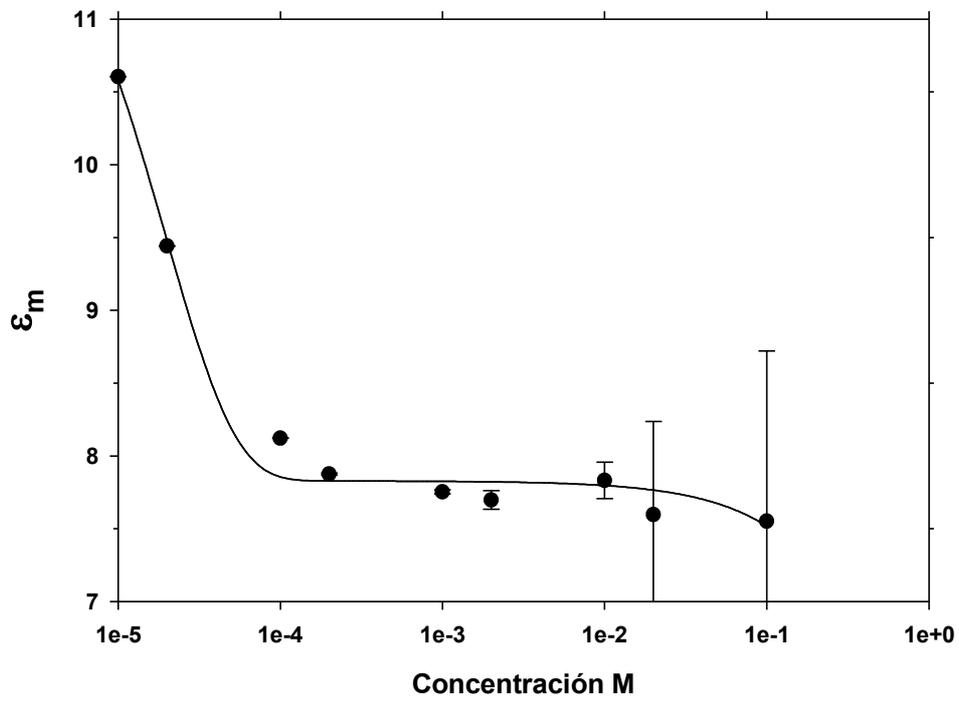


Figura 25. Permitividad de la capa activa de la membrana HL.

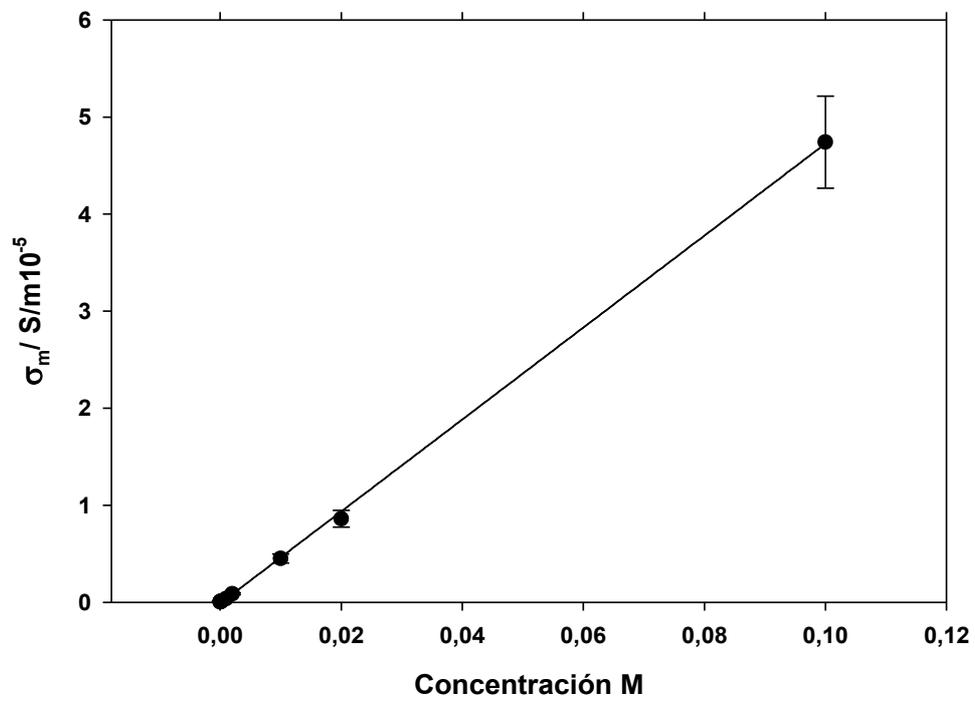


Figura 26. Conductividad de la capa activa de la membrana HL

El siguiente paso es calcular la conductividad de la disolución en el interior de los poros de la capa activa. Suponemos que como la conductividad del polímero es mucho más baja que la de la disolución, la corriente eléctrica se produce a través de los poros. Esto simplifica el cálculo introduciendo un error muy pequeño. La relación entre la conductividad de la disolución en el interior de los poros y la capa activa de la membrana vendrá dada por la porosidad,  $P$ , de esta capa activa.

De este modo se tiene que la conductividad de la disolución atrapada en los poros,  $\sigma_p$ , es:

$$\sigma_p = \frac{\sigma_m}{P} \quad (29)$$

En la figura 27 se muestra la conductividad de la disolución dentro de los poros de la membrana. Se observa que ésta es sensiblemente menor que la disolución libre como consecuencia de la pérdida de movilidad de los iones dentro del poro (ver tabla 1). Es decir, en los poros se tienen dos efectos que determinan la conductividad de la disolución. Por un lado ocurre que en el interior del poro hay una menor concentración de iones que en la disolución libre: esto contribuye a disminuir la conductividad dentro del poro. Por otro lado los iones tienen menos movilidad dentro del poro, lo que provoca una contribución que también tiende a disminuir su conductividad. En la figura 29 se comparan la conductividad de la disolución en los poros obtenida a partir del modelo de interfase y la conductividad de la disolución libre medida mediante el conductímetro (ver tabla 1), se puede comprobar que la conductividad de la disolución libre es mucho mayor que la conductividad de la disolución atrapada en los poros.

- Conductividad de la disolución atrapada en los poros.

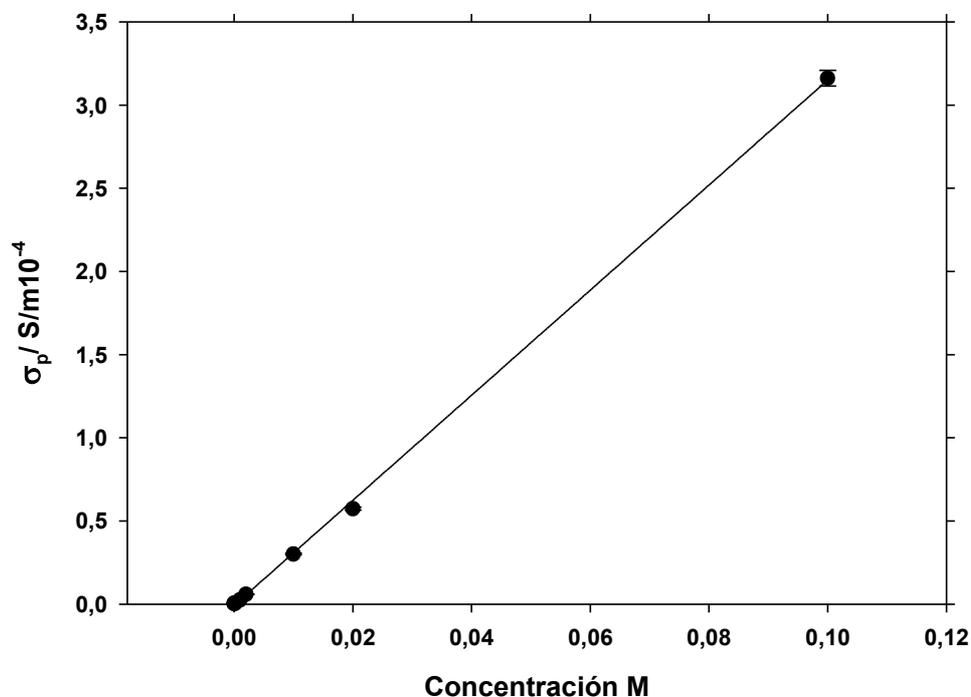


Figura 27. Conductividad de la disolución atrapada en los poros de la membrana HL

La ecuación (27) nos ha permitido obtener la permitividad de la capa activa, es decir de la disolución atrapada en los poros y el polímero. Como los poros y la membrana están en el mismo plano y éste es perpendicular al paso de la corriente eléctrica, se supone que ambas contribuciones se dan en paralelo.

Para aislar la contribución de la disolución atrapada en los poros se ha de tener en cuenta la porosidad de la capa activa. De tal forma que la permitividad total de la capa activa, se puede descomponer de la forma:

$$\varepsilon_m = \varepsilon_M(1-P) + \varepsilon_p P \quad (30)$$

Donde  $\varepsilon_M$  es la permitividad del polímero del que está compuesta la capa activa,  $\varepsilon_p$  es la permitividad de la disolución dentro de los poros y P es la porosidad de la capa activa expresada en tanto por uno. Despejando  $\varepsilon_p$  se consigue aislar esta contribución:

$$\varepsilon_p = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_M(1-P)}{P} \quad (31)$$

La permitividad del polímero de la capa activa se toma  $\varepsilon_M = 3$ , ya que es el valor habitual de las poliamidas según aparece en la bibliografía. Suponemos una porosidad  $P = 0.15$ , que es un valor muy razonable para membranas de nanofiltración y que se ha determinado en el caso de la membrana HL a partir de medidas de permeabilidad.

En la figura 28 se muestra la variación de la permitividad relativa de la membrana en función de la concentración. En ella se observa que debido a los efectos de confinamiento hay una disminución clara de la permitividad así como una variación con la concentración. Aunque en la disolución libre los efectos de la concentración de sal no son apreciables, en el interior de los poros si existe una influencia clara. Esto es debido posiblemente a que el campo creado por la absorción de cargas en las paredes de los poros afectan al la capacidad de orientación de los dipolos de las moléculas de agua.

- Permitividad de la disolución atrapada en los poros.

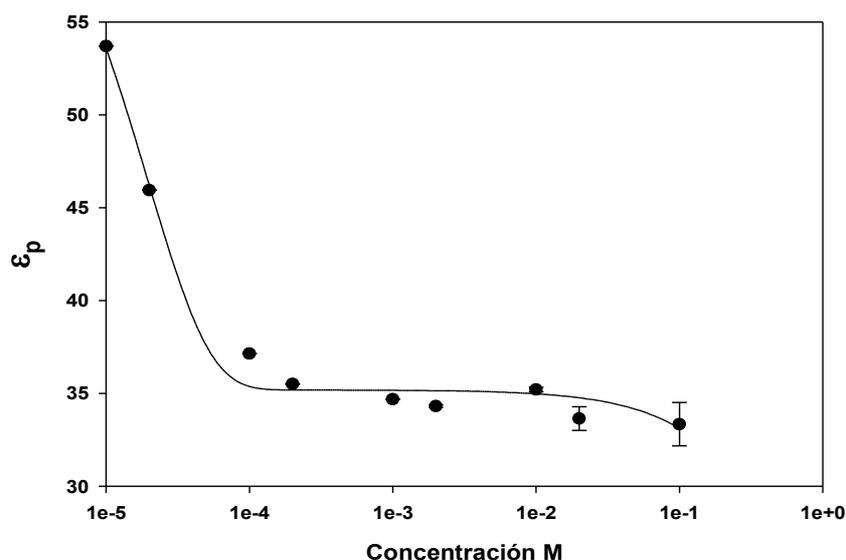


Figura 28. Permitividad de la disolución atrapada en los poros de la membrana HL

## 4.2 CONCLUSIONES

En este trabajo se ha analizado el comportamiento de la permitividad y la conductividad de la disolución en el interior de los poros de la capa activa de una membrana de nanofiltración. Además se ha comprobado que no puede despreciarse la contribución del material del polímero en el modelo usado para calcular la permitividad, aunque sí en el caso de la conductividad. Ello es debido a que la poliamida tiene una relación entre la permitividad y la porosidad que introduce una contribución bastante grande en la permitividad total del sistema formado por la membrana inmersa en disolución. En cambio, la conductividad de la poliamida es despreciable respecto de la conductividad de la disolución, por lo que puede ser despreciada en el modelo.

Se ha comprobado que la permitividad de la disolución en el interior de los poros tiene un valor bastante menor que la de la disolución libre. El efecto de disminución de la permitividad de la disolución en el interior de los poros se debe a dos efectos: por un lado, debido a la pérdida de movilidad de las moléculas de agua por el hecho de estar embebidas dentro de los nanoporos y por la incorporación de los iones de la sal y por otro lado, debido a la solvatación de las moléculas de agua sobre los iones de la sal, que reduce su movilidad y su capacidad de orientación. Estos fenómenos ganan importancia al aumentar la concentración de iones en la disolución, lo que implica una variación de la permitividad con la concentración.

Se ha comprobado que la conductividad de la disolución atrapada en el interior de los nanoporos es menor que la conductividad de la disolución libre. Esto se debe a que en el interior de los nanoporos los iones tienen menos movilidad que en la disolución libre, debido a los efectos de confinamiento, campo eléctrico, adsorción en las paredes del poro y solvatación de las moléculas de agua. Al aumentar la concentración de iones en la disolución aumenta la conductividad debido simplemente al aumento de cargas libres. Un aumento de cargas móviles contribuye a un aumento de la capacidad de conducción de la disolución.

La Espectroscopía de Impedancias se ha revelado como una técnica muy útil a la hora de discernir y analizar por separado cada uno de los elementos de la estructura de la membrana. De esta forma ha sido posible aislar la contribución de su capa activa, permitiendo así llevar a cabo una caracterización eléctrica de la misma sin que los demás elementos de la muestra enturbien las medidas.

## 5.REFERENCIAS

- ASAMI, K., *CHARACTERIZATION OF HETEROGENEOUS SYSTEMS BY DIELECTRIC SPECTROSCOPY*. PROGRESS IN POLYMER SCIENCE, 2002. **27**(8): P. 1617.
- ASAKA, K., *DIELECTRIC PROPERTIES OF CELLULOSE ACETATE REVERSE OSMOSIS MEMBRANES IN AQUEOUS SALT SOLUTIONS*. JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, 1990. **50**(1): P. 71.
- ASAKA, K., *ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ASYMMETRIC CELLULOSE ACETATE MEMBRANES*. JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, 1990. **52**(1): P. 57.
- BOOM, R.M., ET AL., *MICROSTRUCTURES IN PHASE INVERSION MEMBRANES. PART 2. THE ROLE OF A POLYMERIC ADDITIVE*. JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, 1992. **73**(2-3): P. 277.
- CAÑAS, A. AND J. BENAVENTE, *ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF AN ASYMMETRIC NANOFILTRATION MEMBRANE WITH NaCl AND KCl SOLUTIONS: INFLUENCE OF MEMBRANE ASYMMETRY ON TRANSPORT PARAMETERS*. JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, 2002. **246**(2): P. 328.
- FIEVET, P., ET AL., *EVALUATION OF THREE METHODS FOR THE CHARACTERISATION OF THE MEMBRANE SOLUTION INTERFACE: STREAMING POTENTIAL, MEMBRANE POTENTIAL AND ELECTROLYTE CONDUCTIVITY INSIDE PORES*. JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, 2000. **168**(1-2): P. 87.
- HANAI, T., ZHANG, H. Z., SEKINE, K., ASAKA, K. AND ASAMI, K., *THE NUMBER OF INTERFACES AND THE ASSOCIATED DIELECTRIC RELAXATIONS IN HETEROGENEOUS SYSTEMS*. FERROELECTRICS, 1988. **86**(1): P. 191
- HSU, W.-C., J.-P. HSU, AND Y.-I. CHANG, *ELECTROSTATIC INTERACTIONS BETWEEN TWO ION-PENETRABLE CHARGED MEMBRANES*. JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, 1993. **155**(1): P. 1.
- THE IMPEDANCE MEASUREMENT HANDBOOK*. AGILENT TECHNOLOGIES ED, ED. A.T.C. LTD. 2006.
- KIMURA, Y., H.-J. LIM, AND T. IJIMA, *MEMBRANE POTENTIALS OF CHARGED CELLULOSIC MEMBRANES*. JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, 1984. **18**: P. 285.
- LI, Y.H. AND K.S. ZHAO, *DIELECTRIC ANALYSIS OF NANOFILTRATION MEMBRANE IN ELECTROLYTE SOLUTIONS: INFLUENCES OF ELECTROLYTE CONCENTRATION AND SPECIES ON MEMBRANE PERMEATION*. JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, 2004. **276**(1): P. 68.
- LOEB, S., SOURIRAJAN, S. 1961, UNCLA, DPTO. ENG. UNIV. DE CALIFORNIA, LOS ÁNGELES, EEUU.

- MARTÍNEZ, J.M., ALBELLA, J. M. , *FÍSICA DE DIELECTRICOS*. 1984, BARCELONA: MARCOMBO, S. A.
- POURCELLY, G., ET AL., *INFLUENCE OF THE WATER CONTENT ON THE KINETICS OF COUNTER-ION TRANSPORT IN PERFLUOROSULPHONIC MEMBRANES*. JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY, 1990. **287**(1): P. 43.
- ROBINSON, R.A., STOKES, R. H. , *ELECTROLYTE SOLUTIONS*. DOVER PUBLICATIONS ED. 2002, MINEOLA, NEW YORK.
- SMOLDERS, C.A., ET AL., *MICROSTRUCTURES IN PHASE-INVERSION MEMBRANES. PART I. FORMATION OF MACROVOIDS*. JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, 1992. **73**(2-3): P. 259.
- TAKASHIMA, S., K. ASAMI, AND R.E. YANTORNO, *DETERMINATION OF ELECTRICAL ADMITTANCES OF BIOLOGICAL CELLS*. JOURNAL OF ELECTROSTATICS, 1988. **21**(2-3): P. 225.
- YAROSHCHUK, A.E., *DIELECTRIC EXCLUSION OF IONS FROM MEMBRANES*. ADVANCES IN COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, 2000. **85**(2-3): P. 193.
- ZHAO, K., ET AL., *DIELECTRIC ANALYSIS OF CONCENTRATION POLARIZATION STRUCTURE AT ANION- EXCHANGE MEMBRANE/SOLUTION INTERFACE UNDER DC BIAS VOLTAGE APPLICATION*. JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, 1992. **153**(2): P. 562.
- ZHAO, K., ET AL., *DIELECTRIC ANALYSIS OF CONCENTRATION POLARIZATION PHENOMENA AT CATION- EXCHANGE MEMBRANE/SOLUTION INTERFACES BY FREQUENCY VARIATION AND D.C. BIAS APPLICATION*. JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, 1991. **64**(1-2): P. 163.