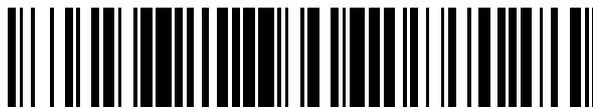


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 469**

21 Número de solicitud: 201130187

51 Int. Cl.:

**G01N 15/08** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**11.02.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**07.03.2013**

Fecha de la concesión:

**10.01.2014**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**17.01.2014**

56 Se remite a la solicitud internacional:

**PCT/ES2012/070084**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID (100.0%)  
Ctt-Otri - Casa del Estudiante, C/ Real de Burgos,  
s/n  
47001 Valladolid (Valladolid) ES**

72 Inventor/es:

**DEL ALAMO SANZA, María y  
NEVARES DOMINGUEZ, Ignacio**

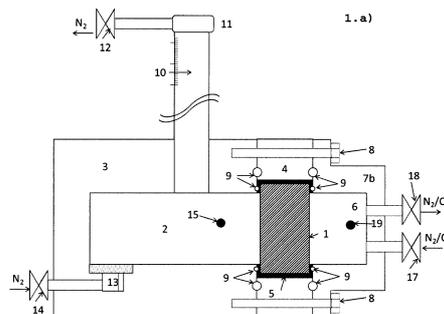
74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

54 Título: **APARATO DE MEDICIÓN DE PERMEABILIDAD Y DIFUSIVIDAD DE GASES EN MATERIALES POROSOS Y METODO PARA MEDIR DICHS PARÁMETROS MEDIANTE DICHO APARATO.**

57 Resumen:

Aparato de medición de permeabilidad y difusividad de gases en materiales porosos y método para medir dichos parámetros mediante dicho aparato.  
La presente invención se refiere a un aparato de medición de la permeabilidad y la difusividad de un material poroso que se encuentra en contacto con una solución líquida por una de sus caras y con un gas que se difunde en él por la cara contraria, independientemente del grado de penetración del líquido en el material poroso. Gracias al empleo de sensores ópticos no invasivos, se consigue una medida más precisa de los parámetros, ante cualquier gas, cualquier líquido y cualquier material poroso. Asimismo, constituye otro objeto de la presente invención un método de medida de los parámetros citados en las condiciones aquí especificadas mediante este aparato.



ES 2 397 469 B1

## DESCRIPCIÓN

**APARATO DE MEDICIÓN DE PERMEABILIDAD Y DIFUSIVIDAD DE GASES  
EN MATERIALES POROSOS Y MÉTODO PARA MEDIR DICHS PARÁMETROS  
MEDIANTE DICHO APARATO**

5 **CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION**

La presente invención pertenece al sector de aparatos y procedimientos para medir la permeabilidad y la difusividad de gases en materiales porosos; concretamente, para la medida de la transferencia de un gas contenido en una fase gaseosa hasta un líquido a través de un material poroso que los separa, de acuerdo con la disposición gas-material poroso-líquido. El objetivo principal es la caracterización de la permeabilidad a los gases de materiales porosos para su clasificación de cara a la fabricación de recipientes con permeabilidad gaseosa controlada (alimentación, industria farmacéutica y otros usos en los que se requiera materiales porosos de permeabilidad controlada).

**ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR A LA INVENCION**

En aplicaciones técnicas, la permeabilidad de un material a un gas se mide generalmente mediante una diferencia de presiones de los fluidos (US 2010/0281951 A1; ISO 15105-1; ASTM D1434-82(2009)e1), tanto en estado estacionario como no estacionario. La metodología consultada en el estado de la técnica está dirigida a la medida de la permeabilidad en un escenario muy diferente al que se produce en materiales porosos que separan líquidos de gases, en los que el transporte del gas se realiza a presión constante, y por tanto el gas fluye a través del material poroso por difusión, como un flujo másico molecular ocasionado por el gradiente de concentración de dicho gas entre ambos lados del material poroso, esto es el gas y el líquido. Este flujo másico molecular se rige bajo la primera Ley de Fick y se mide en mol/m<sup>2</sup>.s, en lugar de considerarse como un flujo de gas debido a una diferencia

de presión a ambos lados del material poroso y regirse por la ley de Darcy que lo expresaría en  $m^3/\cdot s$ .

Las normas ISO 15105-1, ASTM F1927-07, ASTM D3985-05(2010), y ASTM F1307-02(2007) establecen diferentes  
5 métodos para realizar la medida sin gradiente de presiones, mientras que la patente US 2010/0268488-A1 recoge la posibilidad de medir ambas situaciones, esto es con un gradiente de presiones o con un gradiente de concentraciones. Tanto dicha solicitud de patente como las  
10 solicitudes de patente internacionales WO98/52015 WO2008/032170A2 lo hacen siempre con gases donantes y portadores, es decir suponiendo una situación gas-material poroso-gas muy alejada de la realidad planteada en el caso que nos ocupa. Todo esto es debido a que al utilizar  
15 sistemas de medida del oxígeno que consumen dicho oxígeno se está alterando el contenido del gas que se está midiendo, es decir son medidas destructivas, con la necesidad de medirse en un flujo de gas portador para no alterar las condiciones de medida.

20 La particularidad del escenario producido en materiales porosos que separan un líquido de un gas radica en la importancia que la penetración del líquido en el material poroso tiene en la formación de una inter-fase "sólido seco-sólido saturado de líquido" en el interior de  
25 dicho material poroso, inter-fase que marca claramente la permeabilidad y el coeficiente de difusión del material poroso en su conjunto. Las solicitudes de patente WO98/52015, WO2008/032170A2, US2010/0268488-A1 y DE102004047427, usan disposiciones gas-material poroso-gas,  
30 y las solicitudes de patente US2010/0281951A1 y WO2006/093818A2 usan líquido-material poroso-líquido, estando ambas situaciones alejadas de la situación necesaria para medir la permeabilidad según la invención, esto es gas-material poroso-líquido. La solicitud de  
35 patente WO2006/093818A2 estudia una situación en la que

ambos lados de la membrana en estudio están en contacto con un líquido, determinándose la existencia de una capa límite gaseosa en uno de los lados y realizándose una corrección y una acción para eliminar su influencia; esta situación no responde tampoco al escenario que se pretende resolver con la invención que aquí se presenta.

Para solventar los problemas encontrados en el campo, la presente invención está dirigida a un aparato de medida de la permeabilidad de un material poroso que se encuentra parcialmente o totalmente saturado de líquido, así como de la determinación de su coeficiente de difusión (o difusividad) a un gas. El escenario de partida es poner este material poroso en contacto por un lado con un gas y por el otro con un líquido, siendo este último lado del material el que se satura parcial o totalmente del líquido. La invención engloba asimismo un método para medir la permeabilidad y la difusividad de gases en materiales porosos parcial o totalmente inundados mediante la utilización del aparato mencionado.

La principal ventaja de la presente invención es que permite medir un material poroso, como puede ser por ejemplo la madera que compone las duelas de un recipiente conteniendo un líquido (por ejemplo, una barrica) en las condiciones reales en las que se encuentra cuando se utiliza, esto es, con un lado de dicho material poroso (la madera) en contacto con el líquido que contiene y saturada total o parcialmente de él. Este es un factor vital al influir decisivamente en las propiedades del material poroso, por ejemplo la madera, para difundir el gas de estudio, por ejemplo el oxígeno en este caso, a través de las duelas. El resto de los documentos encontrados no consideran esta situación de un material poroso, o en todo caso consideran la humedad global del material poroso o del gas de arrastre que se emplea para desplazar el gas a medir, en lugar de considerar que parte del material poroso

(la madera en este ejemplo particular) está saturado parcial o totalmente de forma no homogénea del líquido con el que está en contacto. Aunque la solicitud de patente JP2006292714 (A) presenta esta posibilidad, la medida se realiza en realidad poniendo en contacto el material poroso con dos gases, no con un gas y un líquido. Otro punto clave es que, a diferencia de otros sistemas de medida de la permeabilidad de materiales (US2010/0268488 A1) o membranas (WO2006/093818A2), el presente aparato y procedimiento utilizan un método óptico de medida no invasivo, mediante sensores en el interior, que al no ser destructivo o consumidor del gas durante la medida no interfiere en la concentración del gas a medir. Como ventaja adicional, el aparato objeto de interés presenta una construcción sólida sin circulación de fluidos en la fase de medida, que hace fácil conseguir una elevada estanqueidad evitando contaminaciones con el aire como sucede en la mayoría de las patentes encontradas o en las normas de ensayo existentes (ASTM, ISO).

## 20 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

### Descripción general

El objetivo principal de la presente invención es un aparato para medir la permeabilidad y la difusividad de un material poroso que se encuentra en contacto con una solución líquida por una de sus caras y con un gas que se difunde a través de él por la cara contraria, independientemente del grado de penetración del líquido en el material poroso, caracterizado porque dicho aparato comprende al menos:

- 30 - una primera cámara, delimitada por una celda de material impermeable, que se rellena con una solución líquida, dicha primera cámara siendo adyacente a una primera cara del material poroso, de tal forma que se pone en contacto directo dicha cara del material con la  
35 solución líquida;

- un anillo de ajuste, de material impermeable, que sella la cámara y la celda y en el que se aloja el material poroso sobre un soporte que lo sostiene;
- una segunda cámara ubicada en el interior de una tapa de material impermeable, dicha segunda cámara siendo adyacente a una segunda cara del material poroso que es opuesta a la primera cara adyacente a la cámara, y que se rellena con el gas de difusión;
- tornillos que unen la celda con el anillo de ajuste y la tapa;
- juntas impermeables al gas de medición que sellan la celda, el anillo y la tapa;
- un tubo de entrada del líquido que entra en contacto con una de las caras del material poroso en la cámara y de evacuación de un gas de arrastre del gas de difusión (y por tanto, de éste mismo) fuera de la primera cámara;
- un elemento de acople que permite realizar por la parte superior del tubo la entrada de la solución líquida, y que se conecta con la válvula de salida de los gases de difusión y de arrastre;
- una pieza porosa, que conecta una válvula de inyección del gas de arrastre a la primera cámara;
- una segunda válvula de salida del gas de arrastre de la cámara, conectada al elemento de acople superior del tubo; y
- un primer elemento sensor del gas de difusión, ubicado en la primera cámara, basado en tecnología óptica no invasiva y con un nivel de detección igual o inferior a  $1\mu\text{g}/\text{l}$ .

Este aparato permite analizar las propiedades de un material poroso variando la naturaleza del líquido y del gas con los que está en contacto, y de forma independiente uno de otro. Además, se puede variar el espesor del

material poroso a caracterizar analizando los escenarios reales de uso del material.

Como se deduce de esta descripción, además de poner en contacto el material poroso con una solución líquida y un gas de difusión, el aparato precisa de un gas de arrastre de dicho gas de difusión, es decir, un segundo gas del sistema que va a desplazar de la primera cámara (y también de la segunda cámara) al gas de difusión, que tras pasar a través del material poroso se encuentra disuelto en el líquido de dicha primera cámara.

El anillo en el que está soportado el material poroso es de espesor variable e igual al del material poroso, lo que permite realizar medidas sobre materiales de diferente espesor. Por ejemplo, en el caso particular de la madera como material poroso, es conveniente emplear espesores comprendidos entre 10 y 25 mm, incluidos ambos límites, pudiendo ser más concretamente el espesor seleccionado entre los siguientes valores: 10 mm, 15 mm, 20 mm y 25 mm. Además, el soporte está diseñado para impedir la infiltración transversal de los gases, fijando únicamente el flujo de la disposición del material poroso que se desee medir (radial, longitudinal, mixta...).

La pieza porosa permite realizar la inyección del gas de arrastre a la primera cámara.

El tubo, conectado a la primera cámara y situado en la parte superior de la celda sirve para dotar a dicha cámara de la presión hidrostática correspondiente a la columna de líquido y reproducir así las condiciones de volumen de líquido/superficie de difusión exactas que pudiera tener el material poroso en una situación real. O dicho de otro modo, por el tubo asciende la solución líquida una vez se rellena la primera cámara, dotando a la misma de una presión hidrostática correspondiente a la columna de solución líquida que asciende por el tubo, lo que permite reproducir las condiciones exactas a las que puede estar

sometido el material poroso en una situación real. Como se ha dicho, el tubo es ajustable para controlar los parámetros relacionados con dicha presión hidrostática: la altura hidrostática de la columna de solución líquida y la  
5 relación entre la superficie de material poroso expuesta al líquido y el volumen de dicho líquido en la primera cámara que puede darse en unas condiciones reales a medir. Para ello, la escala permite conocer las mermas del líquido en la primera cámara debidas a su infiltración en el material  
10 poroso sobre el que se está midiendo la permeabilidad y el coeficiente de difusión.

El volumen de la primera cámara junto con el volumen de líquido del tubo y la superficie de la pieza del material poroso que está en contacto con el líquido de  
15 dicha primera cámara mantienen la misma relación superficie/volumen que la situación real a medir y que se puede variar para adecuarse a todas las condiciones posibles que se quieran conocer.

Por su parte, la función de las juntas impermeables al gas de difusión en el material poroso que sellan la celda,  
20 el anillo y la tapa es proporcionar un sistema estanco al aire exterior y evitando su contaminación. Los tornillos hacen que todo el conjunto permanezca sellado como una única pieza. Dicha juntas de unión son de un material  
25 seleccionado dentro del grupo de elastómeros compuesto por: fluoroelastómeros, silicona elástica encapsulada con etileno-propileno perfluorinado o con perfluoro/alcano alcóxido y otros materiales de muy baja permeabilidad al gas de difusión con bajo coeficiente de fricción,  
30 deformables, que permitan el sello en seco y tengan alta resistencia química y a la luz solar. Como se ha dicho, el sensor óptico del aparato es no destructivo, es decir, no consume parte del gas de difusión que se mide en la primera cámara ni altera las concentraciones, con lo que se evita  
35 la circulación de gases y se reducen al mínimo las

posibilidades de contaminación. Este elemento sensor situado en el interior de la primera cámara es de igual forma no invasivo, esto es, está situado en el interior de la cámara en la que se encuentra la disolución, y la  
5 lectura del mismo se realiza desde el exterior de la cámara a través de una superficie trasparente mediante la emisión y recepción de luz a diferentes longitudes de onda. El sensor de la primera cámara mide la presión parcial del gas que ha atravesado el material poroso por difusión y genera  
10 datos de transporte del gas. Estos datos de transferencia del gas a través del material poroso son la base para determinar la permeabilidad del material poroso en cuestión al gas de difusión. La resolución del sensor es la necesaria para detectar el nivel del gas deseado con un  
15 nivel de detección igual o inferior a 1 µg/l.

El aparato en definitiva dispone de la capacidad de realizar la medida de la concentración del gas que atraviesa el material poroso que posibilita determinar la permeabilidad y la difusividad al gas del material poroso.  
20 De hecho, la permeabilidad se puede calcular tanto por diferencia de presiones parciales como por diferencia de concentraciones del gas de difusión. La medida de difusividad se realiza mediante la determinación de la proporción de material poroso saturado de la solución y se  
25 puede basar en la medida de la variación de peso, aunque también se puede basar en la medida de la profundidad de infiltración del líquido de la primera cámara en el material poroso.

Otro objeto de la presente invención es un método de  
30 medición de la permeabilidad y la difusividad de un material poroso que se encuentra en contacto con una solución líquida por una de sus caras y con un gas de difusión por la cara opuesta mediante el aparato aquí descrito en cualquiera de sus variantes, caracterizado  
35 porque dicho método comprende al menos:

- fijar de forma estanca el material poroso en el soporte del anillo de ajuste;
- acoplar el anillo de ajuste a la celda y seguidamente acoplar la tapa al anillo de ajuste, colocando las juntas entre ellos ;
- 5 - Fijar la celda, el anillo de ajuste y la tapa con los tornillos;
- Rellenar la primera cámara con la solución líquida, hasta un nivel del tubo correspondiente a una presión hidrostática dentro de la primera cámara ;
- 10 - introducir una corriente del gas de arrastre en la primera cámara mediante la válvula y por la pieza porosa, borboteando, y en la segunda cámara;
- medir la presencia del gas de difusión en la primera cámara con el sensor óptico hasta la ausencia total medible del gas de difusión (es decir, igual o inferior a  $1\mu\text{g/l}$  );
- 15 - cerrar las válvulas de entrada y salida de ambos gases, de difusión y de arrastre; y
- 20 - calcular la permeabilidad y la difusividad del material poroso a partir de la evolución de las lecturas de las medidas registradas por el sensor óptico.

**Descripción detallada de la invención**

25 Preferentemente, el material poroso se encuentra total o parcialmente saturado de la solución líquida con la que está en contacto directo.

También preferentemente, el material poroso es un fragmento de una duela de madera que compone un recipiente.  
30 Más preferentemente todavía, el recipiente es una barrica. También preferentemente, el gas de arrastre es seleccionado entre nitrógeno y helio.

Preferentemente, el material impermeable del que se componen los elementos del aparato puede ser seleccionado  
35 dentro del grupo compuesto por acero inoxidable y otros

materiales de muy baja permeabilidad, inoxidable y de dureza suficiente para evitar deformaciones.

Preferentemente, el primer elemento sensor del gas de difusión ubicado en la primera cámara y basado en  
5 tecnología óptica no invasiva presenta un nivel de detección igual o inferior a 1 µg/l.

En una realización preferida, la tapa comprende válvulas de entrada y de salida del gas de arrastre y del gas de difusión de la segunda cámara, de tal forma que se  
10 procede a la medida de los parámetros de interés en condiciones aceleradas o de atmósferas modificadas del material impermeable que constituye la tapa, o en condiciones de calibración. De hecho, el aparato permite realizar la auto-calibración mediante la determinación de  
15 su nivel de infiltración de base mediante la tapa de calibración con válvulas de entrada y salida de gases de difusión y de arrastre en la segunda cámara. En este caso preferente, el aparato comprende además un segundo sensor del gas de difusión ubicado en la segunda cámara, basado en  
20 tecnología óptica no invasiva y con un nivel de detección igual o inferior a 15µg/l; de manera más preferida, este segundo sensor presenta un nivel de detección comprendido entre 1 µg/l y 15 µg/l incluidos ambos límites, y más preferentemente aún presenta un nivel de detección igual o  
25 inferior a 1 µg/l. Dicho sensor de la segunda cámara mide la presión parcial del gas que ha atravesado el material poroso por difusión y genera datos de transporte molecular del gas desde dicha cámara a la primera cámara con la solución líquida.

30 Preferentemente, la pieza porosa que conecta una válvula de inyección del gas de arrastre a la primera cámara ocupa todo el fondo de la primera cámara. También preferentemente, la cara superior de la primera cámara que conecta con el tubo puede presentar una mínima pendiente,

lo que facilita la evacuación de los gases borboteados por la pieza cerámica.

En otra realización preferida, la tapa comprende una abertura que es del mismo tamaño que la superficie de la segunda cara del material poroso adyacente (es decir, expuesta) a la segunda cámara, lo que permite realizar la medida de los parámetros en condiciones reales o "al aire", esto es tomar como gas de difusión alguno de los gases que componen el aire atmosférico, con el fin de estudiar la difusión de éste gas en condiciones de contacto con el aire. En este caso preferente, no hace falta ningún sensor en la segunda cámara de la tapa.

Preferentemente, la presión hidrostática que se puede alcanzar en la primera cámara gracias al tubo que sobresale por la parte superior de la celda está comprendida entre 1 kPa y 5 MPa, incluidos ambos límites.

Como se ha dicho, la ventaja de utilizar sensores ópticos radica en su carácter no destructivo y no invasivo. De esta forma, el uso de dichos sensores permite llevar a cabo la medida de los parámetros de interés sobre un material poroso solventando los efectos desfavorables que otros sistemas conocidos hasta el momento tienen sobre la muestra, como son las corrientes de gases, necesarias cuando se altera la medida consumiendo oxígeno, por ejemplo como hacen los sensores electroquímicos (Método Polarográfico como la Celda Clark) utilizados hasta ahora en el campo. Preferentemente, el aparato comprende además una primera fibra óptica para la medida del primer sensor situado dentro de la primera cámara, y en el caso preferido en que comprende un segundo sensor el aparato comprende también una segunda fibra óptica para la medida de dicho segundo sensor ubicado en el interior de la segunda cámara de la tapa.

En una realización preferida del aparato para medir la permeabilidad y la difusividad de un material poroso (1)

que se encuentra en contacto con una solución líquida por una de sus caras y con un gas que se difunde en él por la cara contraria, independientemente del grado de penetración del líquido en el material poroso, dicho aparato comprende  
5 al menos:

- una primera cámara (2), delimitada por una celda (3) de material impermeable, que se rellena con una solución líquida, dicha primera cámara (2) siendo adyacente a una primera cara del material poroso (1), de tal forma  
10 que se pone en contacto directo dicha cara del material con la solución líquida;
- un anillo (4) de ajuste, de material impermeable, que sella la cámara (2) y la celda (3) y en el que se aloja el material poroso (1) sobre un soporte (5) que lo  
15 sostiene;
- una segunda cámara (6) ubicada en el interior de una tapa (7a; 7b) de material impermeable, dicha segunda cámara (6) siendo adyacente a una segunda cara del material poroso (1) que es opuesta a la primera cara adyacente a la primera cámara (2), y que se rellena con  
20 el gas de difusión;
- tornillos (8) que unen la celda (3) con el anillo de ajuste (4) y la tapa (7a; 7b);
- juntas impermeables (9) al gas de medición que sellan la celda (3), el anillo (4) y la tapa (7a; 7b);  
25
- un tubo (10) de entrada del líquido que entra en contacto con una de las caras del material poroso (1) en la primera cámara (2) y de evacuación del gas de difusión arrastrado por un segundo gas, de arrastre del gas de difusión fuera de la primera cámara (2);  
30
- un elemento de acople (11) en la parte superior del tubo (10) de entrada de la solución líquida;
- válvula de salida (12) de los gases, de difusión y de arrastre de la primera cámara (2);

- una pieza porosa (13), que conecta una válvula (14) de inyección del segundo gas, de arrastre, a la primera cámara (2); y
- un primer sensor (15) del gas de difusión, ubicado dentro de la primera cámara (2), basado en tecnología óptica no invasiva. Este primer sensor (15) presenta un nivel de detección igual o inferior a 1 µg/l.

Preferentemente, el aparato comprende además una primera fibra óptica (16) para la medida desde el exterior del primer sensor (15) situado dentro de la primera cámara (2).

En una primera realización preferida, que se ilustra en la Figura 1, la tapa (7b) comprende válvulas de entrada (17) y de salida (18) del gas de arrastre y del gas de difusión de la segunda cámara (6), de tal forma que se procede a la medida de los parámetros de interés en condiciones aceleradas o de atmósferas modificadas del material impermeable que constituye la tapa (7b), o en condiciones de calibración. De hecho, el aparato permite realizar la auto-calibración mediante la determinación de su nivel de infiltración de base mediante la tapa de calibración (7b) con válvulas de entrada (17) y salida (18) de gases de difusión y de arrastre en la segunda cámara (6). En este caso preferido, el aparato comprende además un segundo elemento sensor (19) del gas de difusión ubicado en el interior de la segunda cámara (6), basado en tecnología óptica no invasiva y con un nivel de detección igual o inferior a 1 µg/l. Más preferentemente, el aparato puede comprender una segunda fibra óptica (20) para la medida del segundo sensor (19) ubicado en el interior de la segunda cámara (6) de la tapa (7b).

En una segunda realización preferida, que se ilustra en la Figura 2, la tapa (7a) comprende una abertura que es del mismo tamaño que la superficie de la segunda cara del material poroso adyacente (es decir, expuesta) a la segunda

cámara (6), lo que permite realizar la medida de los parámetros en condiciones reales o "al aire", esto es tomar como gas de difusión alguno de los gases que componen el aire atmosférico, con el fin de estudiar la difusión de éste gas en condiciones de contacto con el aire. En este caso preferido, el aparato no precisa de un segundo sensor en la cámara (6) ni de una segunda fibra óptica correspondiente.

En cuanto al método, cabe destacar que resulta difícil a nivel experimental alcanzar y mantener una concentración del gas de difusión en la solución líquida en valores próximos a 0  $\mu\text{g/L}$ . De hecho la solución líquida puede presentar una concentración del gas de difusión comprendida entre 0 y 20  $\mu\text{g/L}$ , incluidos ambos límites.

Es muy recomendable que el periodo de cálculo de los parámetros sea lo más corto posible, y que comience cuando la pendiente que representa la variación en el tiempo del contenido del gas de difusión en la primera cámara permanezca estable durante unas horas. Por ejemplo, de manera preferente, en el caso en que el material poroso sea madera, este periodo es 10 horas. Más preferentemente, en cualquiera de las variantes del método, el cálculo de los parámetros tiene una duración de 20 horas. En realidad, se ha comprobado que desde la hora 10 (ver Figura 3) hasta aproximadamente la hora 20 las medidas permanecen estables; y es esa estabilidad, ilustrada por una recta, la que marca el valor de flujo permeado que se busca. Por ejemplo, es posible que el periodo de cálculo sea menor de 20 h, es decir a partir de la hora 10 y solo 5 horas más, pero eso implicaría un coste adicional en mano de obra. Con las especificaciones antes mencionadas, se consigue preparar el aparato un día determinado, para que trabaje durante la noche y al día siguiente poder cambiar la pieza y hacer otro ensayo diferente. Esta operatividad hace que el

periodo de 20 horas no sea limitativo de la invención pero sí preferido.

En una realización preferida, el método de medición de la permeabilidad y la difusividad de un material poroso que se encuentra en contacto con una solución líquida por una de sus caras y con un gas de difusión por la cara opuesta mediante el aparato descrito se caracteriza porque dicho método comprende al menos:

- 10 - fijar de forma estanca el material poroso (1) en el soporte (5) del anillo de ajuste (4);
- acoplar el anillo de ajuste (4) a la celda (3) y seguidamente acoplar la tapa (7a; 7b) al anillo de ajuste (4), colocando las juntas (9) entre ellos;
- 15 - fijar la celda (3), el anillo de ajuste (4) y la tapa (7a; 7b) con los tornillos (8);
- rellenar la primera cámara (2) con la solución líquida hasta un nivel del tubo (10) correspondiente a una presión hidrostática dentro de la primera cámara (2);
- 20 - introducir una corriente del gas de arrastre en la primera cámara (2) mediante la válvula (14) de inyección y por la pieza porosa (13), borboteando;
- medir la presencia de gas de difusión con el primer elemento sensor óptico (15) hasta la ausencia prácticamente total del mismo en la primera cámara (2) (es decir, lo más próximo a 0 µg/litro);
- 25 - cerrar las válvulas de entrada (14) y salida (12) de ambos gases, de difusión y de arrastre; y
- medir la variación de la concentración del gas de difusión con el tiempo y calcular la permeabilidad y la difusividad del material poroso.
- 30

En condiciones de calibración (Figura 1), los gases de difusión y de arrastre o calibración se inyectan al interior de la segunda cámara (6) por una válvula de entrada (17) comprendida en la tapa (7b), y se evacúan por

35

una válvula de salida (18) comprendida también en dicha tapa (7b). Se introducen las corrientes de gas de arrastre en ambas cámaras hasta que la medida del gas de difusión en las dos cámaras sea próxima a 0 (es decir, próximo a 0  
5  $\mu\text{g/litro}$ ) y permanezca constante, cerrándose las válvulas de entrada (17) y salida (18) de la tapa (7b), y las válvulas de entrada (14) y de salida (12) de la primera cámara (2). La evolución en el tiempo de medida, que como se ha dicho dura preferentemente 20 horas, del gas de  
10 difusión disuelto en la solución líquida que es medido mediante los sensores (15 y 19) permite realizar la caracterización de la infiltración del gas de difusión, como puede ser el oxígeno del aire, en la primera cámara (2) de la celda (3), obteniéndose una medida de la  
15 estanqueidad, siendo característica de ese equipo en concreto.

En condiciones atmosféricas reales o "al aire" (esto es cuando se toma como gas de difusión alguno de los gases que componen el aire atmosférico, Figura 2), se emplea una  
20 tapa (7a) que dispone de una abertura que es del mismo tamaño que la superficie de la segunda cara del material poroso (1) adyacente (es decir, expuesta) a la segunda cámara (6), y se introduce la corriente de gas de arrastre mediante borboteo por la válvula (14) de la pieza porosa  
25 (13), para desplazar el gas de difusión contenido en la solución líquida, hasta que el primer sensor (15) se estabiliza en lectura próxima a 0  $\mu\text{g/litro}$  de gas de difusión. Entonces, se cierra la válvula (12) de salida de los gases.

30 Para la realización de medidas en condiciones aceleradas o de atmósfera controlada la tapa (7b) dispone de válvula de entrada (17) de gases y válvula (18) de salida de gases. Tras rellenar la primera cámara (2) con la solución líquida hasta un nivel medido en el tubo (10) que  
35 corresponde a una presión hidrostática determinada dentro

de la primera cámara (2), se introduce el gas de arrastre en ambas cámaras hasta que la medida del gas de difusión que puede contener tanto la solución líquida (en origen) como la segunda cámara por defecto por los sensores ópticos (15 y 19) se estabilice próximo a valores de 0 µg/litro. Posteriormente, se rellena la segunda cámara (6) con el gas de difusión hasta obtener una presión de vapor (concentración) necesaria para establecer un gradiente de presiones de vapor (concentraciones) de ensayo entre el gas de difusión introducido en la segunda cámara (6) y el gas de difusión disuelto residual (próximo a 0 µg/litro) en la solución líquida de la primera cámara (2), comenzando entonces la medida de parámetros.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Aparato para la medición de la permeabilidad y la difusividad a los gases en un material poroso de acuerdo con la presente invención, en modo de calibración o para medir los parámetros en condiciones aceleradas o de atmósfera controlada.

La Figura 1.a) muestra un corte transversal de una realización preferida de la presente invención, en la que el aparato está diseñado para realizar medidas de calibración o para condiciones aceleradas o de atmósfera controlada. El aparato presenta los siguientes elementos:

- (1) material poroso;
- (2) primera cámara, que se rellena con una solución líquida en contacto directo con dicha cara del material (1);
- (3) celda, de material impermeable;
- (4) anillo de ajuste en el que se aloja el material poroso;
- (5) soporte que sustenta el material poroso;
- (6) segunda cámara;
- (7b) tapa, que aloja la segunda cámara (6);
- (8) tornillos que unen la celda (3) con el anillo de ajuste (4) y la tapa (7b);
- (9) juntas impermeables al gas de medición;

(10) tubo de entrada del líquido y de evacuación del gas de difusión y de un segundo gas, de arrastre, que comprende una escala de medición del nivel de líquidos;

5 (11) un elemento de acople en la parte superior del tubo (10);

(12) válvula de salida de los gases de difusión y de arrastre de la primera cámara (2);

(13) pieza porosa;

10 (14) válvula de inyección del gas de arrastre a la primera cámara (2);

(15) primer sensor del gas de difusión alojado en el interior de la cámara (2);

(17) válvula de entrada del gas de arrastre y del gas de difusión a la segunda cámara (6);

15 (18) válvula de salida del gas de arrastre y del gas de difusión de la segunda cámara (6); y

(19) segundo sensor del gas de difusión.

20 En la **Figura 1.b)** se muestra una vista en alzado frontal de la misma realización preferida, en la que se muestra adicionalmente los siguientes elementos:

(16) primera fibra óptica que ilumina el primer sensor (15) situado en el interior de la primera cámara (2);

25 (20) segunda fibra óptica que ilumina el segundo sensor (19) situado en el interior de la segunda cámara (6) de la tapa (7b).

**Figura 2. Aparato para la medición de la permeabilidad y la difusividad a los gases en un material poroso de acuerdo con la presente invención, en modo de medida de los parámetros en condiciones reales o "al aire".**

30 En este caso, las **Figuras 2.a)** y **2.b)** muestran otra realización preferida de la invención en la que se miden los parámetros en condiciones atmosféricas (reales o "al aire"). El aparato presenta los mismos elementos que en la Figura 1, pero la tapa (7a) presenta una abertura que es  
35 del mismo tamaño que la superficie de la segunda cara del

material poroso que es adyacente a la cámara (6), y no comprende ni la válvula de entrada (17) ni la válvula de salida (18) de los gases. Tampoco presenta la segunda fibra óptica (20) ya que la concentración de los gases en la  
5 atmosfera es conocida y es considerada estable, por lo que no hace falta medirse.

**Figura 3. Evolución de la presión parcial del gas (en este caso, oxígeno disuelto en una solución etanol-agua del Ejemplo 1).**

#### 10 EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

A continuación se describe, a modo de ejemplo y con carácter no limitante, una realización concreta de la invención, donde se ilustra el aparato objeto de invención y su aplicación en un método de medida de los parámetros de  
15 interés.

**Ejemplo 1. Medida directa del flujo de oxígeno en madera de uso para tonelería (duelas).**

En este ejemplo se midió la transferencia del gas de difusión que está en contacto con el lado exterior de  
20 madera de uso en tonelería (material poroso), siendo este gas de difusión oxígeno, por dicha madera hasta el líquido con el que está en contacto la madera por su cara interna, independientemente de la humedad de la madera. En definitiva, el experimento se basa en la medida de la  
25 transferencia del oxígeno por la madera desde un gas hasta un líquido con los que la madera está en contacto, independientemente de la humedad de la misma. Además el presente ejemplo también va dirigido a la determinación de la permeabilidad y el coeficiente de difusividad de dicha  
30 madera.

La barrica de roble es utilizada para el envejecimiento de vinos porque permite al vino evolucionar modificando sus características fenólicas e interaccionando con los compuestos que se extraen de la madera, lo que da  
35 como resultado un vino de mayor calidad. La elección del

tipo de barrica se realiza en base al origen y grano de la madera de roble (número anillos de crecimiento/cm de madera en corte radial), es decir en base al mayor o menor crecimiento anual del árbol, que está directamente  
5 relacionado con la proporción de madera de primavera y madera de verano disponible. Un aspecto muy importante es la tasa de oxígeno que se transfiere a través de la barrica al vino, y que depende de la madera y de la forma de construcción de la barrica. Este oxígeno regula el proceso  
10 de envejecimiento del vino ya que es el responsable de las reacciones de condensación y polimerización en las que participan compuestos del vino y de la madera, determinando las características finales del vino. Por lo tanto el proceso de envejecimiento del vino estará regulado por el  
15 tipo de la madera y la construcción de la barrica, la tasa de transferencia de oxígeno a través de la madera y las condiciones de temperatura y humedad de la sala de envejecimiento, siendo la tasa de transferencia de oxígeno el aspecto más desconocido del proceso de envejecimiento.

20 La medida de la permeabilidad y del coeficiente de difusión del oxígeno en madera utilizada en barricas con vino se realizará considerando que la madera está en contacto por un lado con el aire y por otro con un líquido que fundamentalmente es una solución hidro-alcohólica. La  
25 madera en contacto con este líquido se satura de él en una profundidad de entre 2 y 4 mm, teniendo habitualmente una duela de un espesor de entre 25 y 27 mm. Atendiendo al volumen de una barrica y a su superficie interior, la relación Superficie de madera ( $m^2$ )/Volumen de vino (litro)  
30 es de  $8,5 \times 10^{-3}$  a  $8,93 \times 10^{-3}$   $m^2$ /litro para las clásica barrica bordelesa. Para esta situación se realiza una probeta cilíndrica de entre 5 y 10 cm de diámetro de madera del lote de duelas que conformarán esa partida de barricas  
35 (2) una solución hidro-alcohólica que no consuma oxígeno en

este caso y se coloca la pieza de madera que hace las veces de material poroso (1), unida a su soporte (5) en el anillo (4) y se fija mediante los tornillos (8) a la celda (3), teniendo cuidado de colocar las juntas (9) de estanqueidad, y se coloca la tapa (7a; 7b) en una de las dos realizaciones preferidas comentadas en el apartado Descripción de la invención, dependiendo del tipo de ensayo a realizar. Si queremos medir en condiciones atmosféricas, se usa la tapa con abertura (7a) en un recinto acondicionado en temperatura y humedad relativa correspondientes a las condiciones a ensayar (12 a 20 °C y 60-80% HR). Una vez fijadas todas estas piezas se rellena la primera cámara (2) con la solución etanol-agua deseada y se borbotea por la válvula (14) y la pieza porosa (13) el gas de arrastre del oxígeno disuelto (nitrógeno o helio) de la solución hasta alcanzar las condiciones iniciales del ensayo, que son valores estables próximos a cero (0) hPa de presión parcial de oxígeno disuelto ( $pO_2$ ). En ese momento y después de anotar el nivel de solución líquida leído en la escala del tubo (10) se cierran las válvulas de entrada (14) y salida (12) de la primera cámara (2) y se realizan las medidas durante el periodo de tiempo deseado (preferentemente 20 horas). Los valores obtenidos en este periodo reflejan la variación en el tiempo de la  $pO_2$  disuelto en la solución que reproduce la misma relación de volumen de líquido y superficie de madera en una de las barricas que se fabrican con dicho lote de madera. Después de unas horas la variación en la  $pO_2$  se hace constante manteniéndose hasta que la  $pO_2$  sea lo suficientemente baja para que la  $pO_2$  en el interior de la cámara (2) sea todavía mucho menor que la  $pO_2$  exterior es decir, la atmosférica. Únicamente de esta forma se mantiene el gradiente de presiones parciales de oxígeno necesario para reproducir las condiciones reales de funcionamiento del material objeto de ensayo.

La pendiente resultante de esta fase constante se muestra en la Figura 3, y es la tasa de transferencia de oxígeno ( $J$ ) en  $\text{kg/s.m}^2$ , y según la primera ley de Fick

$$J = -D_{O_2} \frac{d[O_2]_d}{dx}$$

Donde  $J$  es el flujo de difusión de oxígeno o corriente ( $\text{kg/s.m}^2$ );  $D_{O_2}$  es el coeficiente de difusión ( $\text{m}^2/\text{s}$ );  $[O_2]_d$  es la concentración de oxígeno disuelto ( $\text{kg/m}^3$ ); y  $x$  es la distancia (m).

Según la ley de Henry, la cantidad de un gas disuelto para un volumen de un líquido determinado es directamente proporcional a la presión parcial de ese gas en equilibrio con el líquido

$$[O_2]_d = k_H P_{O_2}$$

Donde  $P_{O_2}$  es la presión parcial del oxígeno en fase gaseosa y  $k_H$  es la conocida como constante de Henry, específica para cada medio y dependiente de la temperatura. Combinando la ecuación de la primera ley de Fick de difusión y la ley de Henry de la solubilidad se puede expresar  $J$  como,

$$J = -D_{O_2} S \frac{dP_{O_2}}{dx}$$

donde

$$K = D_{O_2} S$$

caracteriza el coeficiente de permeabilidad ( $K$ ) y asumiendo que es constante se mide en  $\text{kg/m.s.Pa}$  en las condiciones de ensayo, que serán las habituales de las salas de crianza. La determinación del coeficiente de difusión del oxígeno en la pieza de madera ( $D_{O_2}$ ), se realizará a partir de la permeabilidad  $\rightarrow K = D_{O_2} S$ , conocido el coeficiente de solubilidad del oxígeno en la pieza de madera. Para ello:

a) Se determinará por pesada la humedad de la pieza de madera antes y después del ensayo (UNE-EN 13183-1:2004). A

partir de la humedad de la pieza de madera se determinará en porcentaje en volumen ocupado por el agua, el aire y la propia madera, conocido su volumen específico. A partir de esos datos se realizará una media proporcional a la  
5 composición en volumen de la pieza de madera durante el ensayo con los valores conocidos de la difusividad del oxígeno en el aire, en una mezcla alcohol-agua y en las paredes celulares de la madera.

b) Conocida la profundidad de infiltración del líquido  
10 en la madera, al cortar la pieza de madera al terminar el ensayo, se determina el porcentaje del espesor que está saturado de líquido y el restante con aire. A partir de la densidad de la probeta de madera en este ejemplo (UNE 56531:1977) se obtiene el porcentaje del volumen ocupado  
15 por paredes celulares, el resto será aire o agua, y será el porcentaje que suponga el espesor saturado de humedad frente al espesor total. Con estos porcentajes se realiza una media ponderada de los coeficientes de solubilidad que se adoptará como el coeficiente de solubilidad medio de la  
20 pieza de madera en las condiciones del ensayo, similares a las habituales de funcionamiento en una situación real. Conocidas la permeabilidad ( $K$ ) y el coeficiente de solubilidad ( $S$ ) se determina el coeficiente de difusión o difusividad ( $D_{O_2}$ ) de la ecuación  $K=DO_2S$ .

REIVINDICACIONES

1. Aparato para medir la permeabilidad y la difusividad de un material poroso (1) que se encuentra en contacto con una solución líquida por una de sus caras y con un gas de difusión por la cara contraria, caracterizado porque dicho aparato comprende al menos:
- una primera cámara (2), delimitada por una celda (3) de material impermeable, que se rellena con una solución líquida, dicha primera cámara (2) siendo adyacente a una primera cara del material poroso (1), de tal forma que se pone en contacto directo dicha cara del material (1) con la solución líquida;
  - un anillo (4) de ajuste, de material impermeable, que sella la cámara (2) y la celda (3) y en el que se aloja el material poroso (1) sobre un soporte (5) que lo sostiene;
  - una segunda cámara (6) ubicada en el interior de una tapa (7a; 7b) de material impermeable, dicha segunda cámara (6) siendo adyacente a una segunda cara del material poroso (1) que es opuesta a la primera cara adyacente a la primera cámara (2), y que se rellena con el gas de difusión;
  - tornillos (8) que unen la celda (3) con el anillo de ajuste (4) y la tapa (7a; 7b);
  - juntas impermeables (9) al gas de medición que sellan la celda (3), el anillo (4) y la tapa (7a; 7b);
  - un tubo (10) de entrada del líquido que entra en contacto con una de las caras del material poroso en la primera cámara (2) y de evacuación del gas de difusión arrastrado por un segundo gas, de arrastre del gas de difusión fuera de la primera cámara (2);
  - un elemento de acople (11) en la parte superior del tubo (10) de entrada de la solución líquida a la primera cámara (2), y que se conecta con una válvula de salida (12) de los gases de difusión y de arrastre;

- una pieza porosa (13), que conecta una válvula (14) de inyección del segundo gas, de arrastre, a la primera cámara (2); y
- un primer elemento sensor (15) del gas de difusión, ubicado dentro de la primera cámara (2), basado en tecnología óptica no invasiva y con un nivel de detección igual o inferior a 1µg/l.

2. Aparato según la reivindicación 1, caracterizado por que el material poroso se encuentra total o parcialmente saturado de la solución líquida con la que entra en contacto directo en la primera cámara (2).

3. Aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que el material poroso es un fragmento de una duela de madera que compone un recipiente.

4. Aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el gas de arrastre es seleccionado entre nitrógeno y helio.

5. Aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el material impermeable del que se componen los elementos del aparato es seleccionado dentro del grupo compuesto por acero inoxidable y otros materiales de muy baja permeabilidad, inoxidables y de dureza suficiente para evitar deformaciones.

6. Aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que comprende además una primera fibra óptica (16) situada en el exterior que ilumina de forma no invasiva el primer sensor (15) situado en el interior de la primera cámara (2).

7. Aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la tapa (7a) comprende una abertura que es del mismo tamaño que la superficie de la segunda cara del material poroso adyacente a la segunda cámara (6).

8. Aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la tapa (7b) comprende válvulas de entrada (17) y de salida (18) del gas de arrastre y del gas de difusión de la segunda cámara (6).

9. Aparato según la reivindicación 8, caracterizado por que comprende además una segunda fibra óptica (20) que ilumina un segundo elemento sensor (19) del gas de difusión ubicado en el interior de la segunda cámara (6), basado en tecnología óptica no invasiva y con un nivel de detección igual o inferior a  $1\mu\text{g/l}$ .

10. Aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque las juntas de unión (9) de la celda (3), el anillo (4) y la tapa (7a; 7b) son de un material seleccionado dentro del grupo de elastómeros compuesto por: fluoroelastómeros, silicona elástica encapsulada con etileno-propileno perfluorinado o con perfluoro/alcano alcóxido y otros materiales de muy baja permeabilidad al gas de difusión con bajo coeficiente de fricción, deformables, que permitan el sello en seco y tengan alta resistencia química y a la luz solar.

11. **Método de medición de la permeabilidad y la difusividad** de un material poroso (1) que se encuentra en contacto con una solución líquida por una de sus caras y con un gas de difusión por la cara opuesta mediante el aparato descrito

en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicho método comprende al menos:

- fijar de forma estanca el material poroso en el soporte (5) del anillo de ajuste (4);
- 5 - acoplar el anillo de ajuste (4) a la celda (3) y seguidamente acoplar la tapa (7a; 7b) al anillo de ajuste (4), colocando las juntas (9) entre ellos;
- fijar la celda (3), el anillo de ajuste (4) y la tapa (7a; 7b) con los tornillos (8);
- 10 - rellenar la primera cámara (2) con la solución líquida hasta un nivel del tubo (10) correspondiente a una presión hidrostática dentro de la primera cámara (2);
- introducir una corriente del gas de arrastre en la
- 15 primera cámara (2) mediante la válvula (14) y por la pieza porosa (13), borboteando;
- medir la presencia de gas de difusión con el primer sensor óptico (15) hasta la ausencia medible del gas de difusión en la primera cámara (2);
- 20 - cerrar las válvulas de entrada y salida de ambos gases, de difusión y de arrastre; y
- calcular la permeabilidad y la difusividad del material poroso a partir de la evolución de las lecturas de las medidas registradas por el sensor
- 25 óptico (15).

12. Método según la reivindicación 11, caracterizado por que el cálculo de los parámetros se realiza con los datos obtenidos de un ensayo que tiene una duración de 20 horas.

30

13. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, caracterizado por que, en condiciones de calibración, a la vez que se introduce una corriente del gas de arrastre en la primera cámara (2), se inyecta una corriente de gas

35 de arrastre al interior de la segunda cámara (6) por una

válvula de entrada (17) comprendida en la tapa (7b), y se evacúan por una válvula de salida (18) comprendida también en dicha tapa (7b), hasta que la ausencia medible del gas de difusión permanece constante, cerrándose entonces las  
5 válvulas de entrada (17) y salida (18) de la tapa (7b), y las válvulas de entrada (14) y de salida (12) de la primera cámara (2).

14. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 11  
10 o 12, caracterizado por que, en condiciones de atmósfera controlada:

- 15 - se introduce una corriente del gas de arrastre por la válvula de entrada (14) para arrastrar el gas de difusión disuelto en el líquido en la primera cámara (2) y se evacúa por la válvula de salida (12) unida a la celda (3) por medio del tubo (10), mientras que a la vez se inyecta una corriente del gas de arrastre al interior de la segunda cámara (6) por una válvula de entrada (17) comprendida en  
20 la tapa (7b), y se evacúan los gases por una válvula de salida (18) comprendida también en dicha tapa (7b), hasta que la ausencia medible del gas de difusión en las dos cámaras permanece constante; de tal forma que
- 25 - se genera un gradiente de concentraciones de dicho gas de difusión entre ambas cámaras, antes de proceder al cálculo de la difusividad y la permeabilidad del material poroso.

30 15. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, caracterizado por que, en condiciones atmosféricas reales, el gas de difusión es uno de los que componen el aire atmosférico y se introduce en la segunda cámara (6) por la tapa (7a) del aparato a través de una abertura que

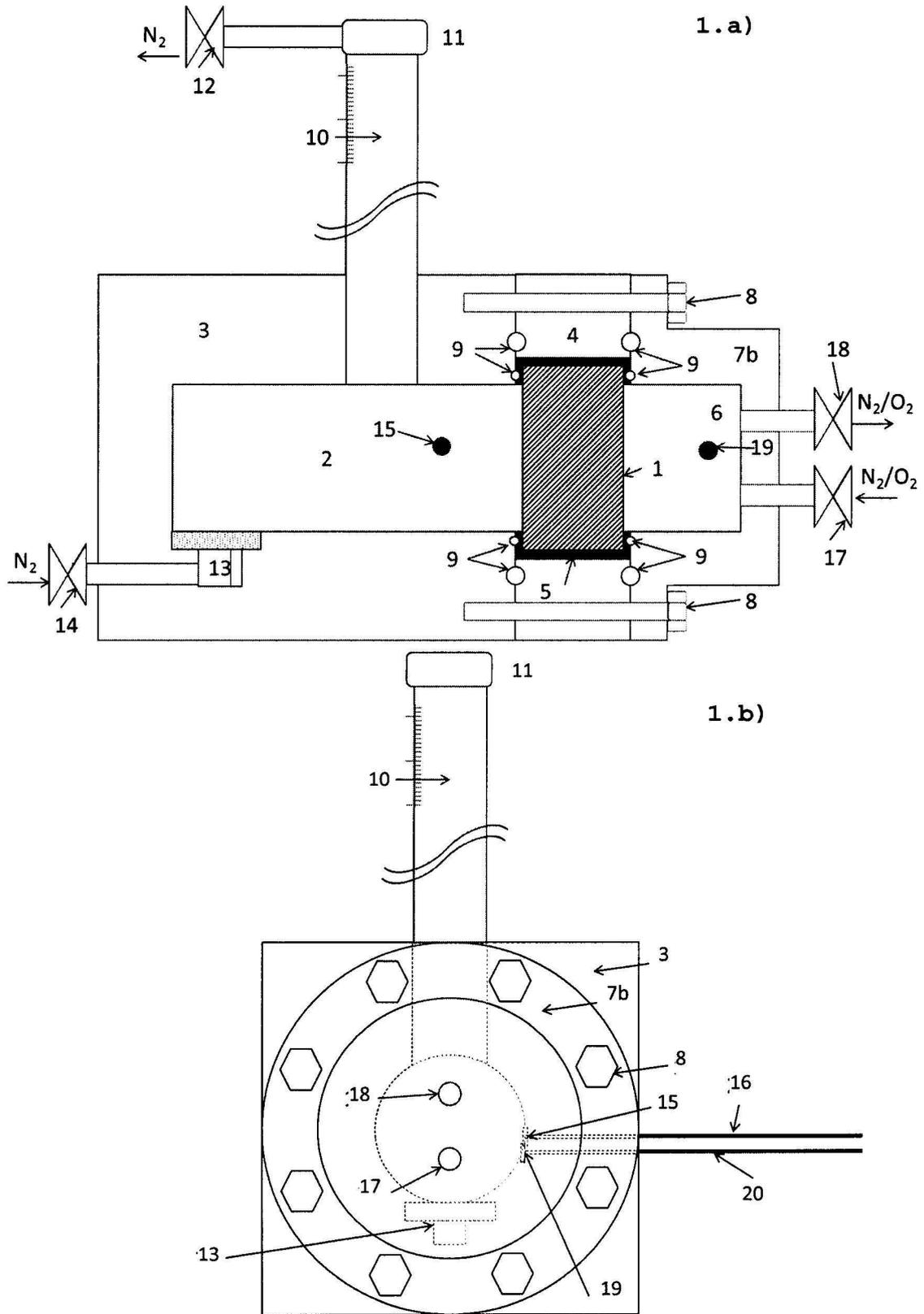
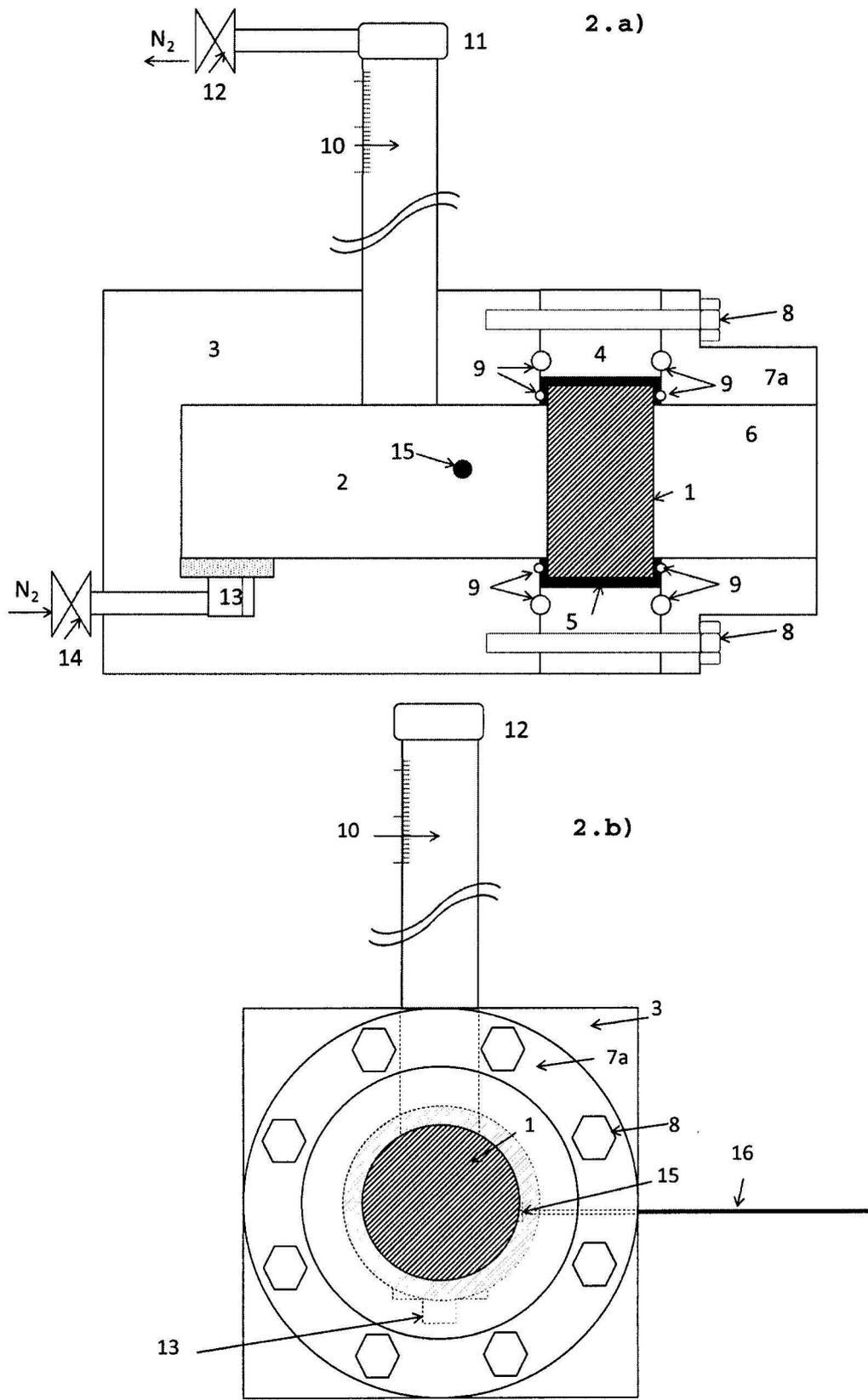


Figura 1



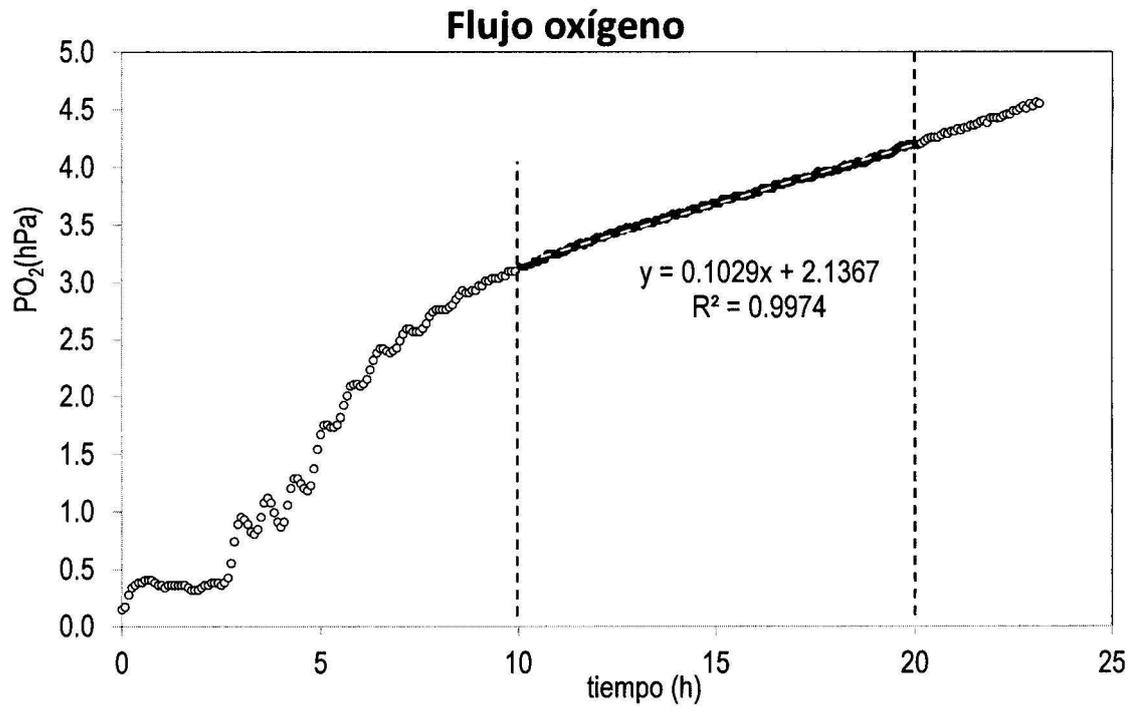


Figura 3